

Galvaniz Tesislerinde Oluşan Sıvı Atıkların Metalurjik Olarak Değerlendirilmesi

Mehmet Şeref SÖNMEZ, Ercan AÇMA

İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
Üretim Metalurjisi A.B.D. 80626, Maslak-İSTANBUL

Geliş Tarihi 22.03.1999

Özet

Bu çalışmada, sıcak daldırma yöntemiyle galvanizleme yapan bir tesisten alınan atık pickling çözeltisinin metalurjik değerlendirilmesine yönelik deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu çözeltinin değerlendirilmesinde uygulanan yöntem; götit çöktürme, çinko karbonat çöktürme, çökeleklerin kullanılabilir ürünler haline getirilmesi ve nihai çözeltinin deşarj edilmesi kademelerinden oluşmuştur. Yapılan deneylerde bu yöntem kademelerini optimize edecek parametreler incelenmiştir. Çözeltideki demir, H₂O₂ ilavesiyle Fe³⁺ iyonlarına oksitlenmiştir. Oksidasyondan sonra çözeltinin pH değeri NaOH ile 2.5'e ayarlanarak demir tamamıyla β-götit olarak çöktürülmüştür. Çözeltideki demirin tamamıyla giderilmesi için gerekli toplam süre 20-25 dakikadır. Sarı renkli β-götit, 250°C sıcaklıkta suyu uçurulduğu zaman kırmızı renkli α-Fe₂O₃'e dönüşmektedir. Her iki ürün de boya (pigment) hammaddesi olarak kullanılabilir karakterdedir. Demiri giderilmiş çözeltiden çinkonun Na₂CO₃ ilavesiyle tamamıyla çöktürülebileceği tespit edilmiştir. Çöktürülen ürün ZnCO₃'tür ve bu ürünün 300°C'da 30 dakika süre ile kalsine edilmesiyle oldukça saf bir ZnO elde edilebilmektedir.

Anahtar Sözcükler: Sıcak galvanizleme, Atık çözeltiler, Götit çöktürme, Çinko giderme

Metallurgical Evaluation of Liquor Wastes of Galvanizing Plants

Abstract

In this study, the treatment of waste pickling liquor which was taken from a hot dip galvanizing process was investigated. The steps of the process used for the treatment of this solution were goethite precipitation, zinc carbonate precipitation, the production of useful products from precipitates and discharge of the final solution. In the experiments, the optimum parameters of these process steps were investigated. All of the iron was oxidized to Fe³⁺ by the addition of H₂O₂. Following oxidation, NaOH neutralization was performed to increase pH of solution to 2.5, which resulted in complete precipitation of the iron as goethite. The total required time for the complete precipitation of the iron was 20-25 minutes. Yellow-colored β-goethite was converted to α-Fe₂O₃ by dehydration at a temperature of 250°C. In the solution from which iron had been eliminated, zinc was precipitated completely by the addition of Na₂CO₃. The precipitated product was ZnCO₃ and relatively pure ZnO was produced by the calcination of this product for 0.5 hr at 300°C.

Key Words: Hot galvanizing, Waste pickling liquors, Goethite precipitation, Zinc precipitation

Giriş

Dünyada 700 milyon ton civarında üretilen demir çelik ürünlerinin önemli bir kısmı korozyon nedeniyle sıcak daldırma yöntemi ile galvanizlenerek

kullanılmaktadır (Shreir, 1976). Her kaplama işleminde olduğu gibi galvanizlemeden önce parçanın asidik çözeltilerle (sülfürik asitli, ama daha çok hidroklorik asitli) pickling denilen ön hazırlık işlemlerinden geçirilmesi gerekmektedir. Pick-

ling işlemlerinde karbon çelikleri ve düşük karbonlu çelikler için kullanılan tipik asit çözeltileri ağırlıkça %15-20 hidroklorik asit (15-50°C'lerde gerçekleştirilen işlemler için), %10 sülfirik asit (70°C'de gerçekleştirilen işlemler için), %50 fosforik asit (oda sıcaklığında gerçekleştirilen işlemler için) ve %30 hidroklorik asit (80-90°C'da gerçekleştirilen işlemler için) içerecek şekilde hazırlanmaktadır. Bu banyoların içerdiği serbest HCl miktarının 2/3'ü harlandıktan sonra banyoların temizleme özelliği azalmaktadır. Genel olarak söz konusu banyolar içerdikleri serbest HCl'in %90-95'i tüketilene kadar kullanılabilir. Başlangıç olarak ağırlıkça genellikle %15-20 HCl derişiminin seçilmesinin nedeni, serbest HCl ile birlikte demir klorürün çözümlülüğünün azalması ile ilgilidir (Birchon, 1965).

Atık durumuna gelmiş pickling çözeltileri; doymuşluğa yakın demir ve çinko içeren, pH değeri 1'e yakın ve diğer ağır metalleri içeren çözeltilerdir. Böyle bir çözelti, muamele edilen demir-çelik ürününün türüne, galvaniz kalınlığına ve ürünün çözelti ile temas süresine bağlı olarak 110-145g/l'ye kadar demir, 130-180g/l'ye kadar çinko ve 5-10g/l arasında serbest HCl içermektedir. Bunun yanında kullanılmış asit çözeltilerinde; Cu, Co, Ni, Pb, Cd, Cr, Mn gibi ağır metal iyonları da 1-20 ppm arasında yer alabilmektedir. Dolayısıyla böyle bir çözeltinin doğrudan doğruya çevreye verilmesi gerek ekonomik açıdan gerekse Çevre Mevzuatı bakımından sakıncalıdır.

Var olan uygulamada galvaniz tesisinden çıkan çözeltiler NaOH, kostik, Ca(OH)₂ (sönmüş kireç) veya kalsiyum karbonatla (kireç taşı) nötrale edilerek içerdikleri demir ve çinko çöktürülmekte ve elde edilen sıvı deşarj edilmektedir. Nötralizasyon işleminin pH 6-7 arasında tamamlandığı kabul edildiğinde bile deşarj edilen çözeltide halen 0.3-30g/l arasında çinko kalabilmektedir. Dolayısı ile nötralizasyon işleminde pH değerinin 8'in üstüne ayarlanması normal bir deşarj suyu kalitesini elde edebilmek için gereklidir (Birchon, 1965).

Yaygın uygulama dışında yüzey hazırlama amacı ile gerçekleştirilen pickling ve daldırma işlemleri sonucunda kullanılmaz hale gelmiş olan çözeltilerin değerlendirilmesine yönelik olarak çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler genellikle galvaniz banyosu atık çözeltilerinin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak farklı metalurjik işlemleri içermektedirler. Bu yöntemlerde, metalik malzemelerin pickling işlemi için kullanılmış olan yüksek demir içerikli atık çözeltilerden HCl ve

H₂SO₄'in geri kazanım prosesleri anlatılmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları; kristalizasyon, diyafram elektroliz (Mario, 1980), ısı ayrıştırma, solvent ekstraksiyon (Walter, 1986; Alguacil ve arkadaşları, 1992; Riveros ve Dutrizac, 1997), flaş ayırımı, buharlaştırma ve kristalizasyon işlemleri (Özdemir, 1998), hematit çöktürmedir (Li ve arkadaşları, 1986). Belirtilen bu değerlendirme yöntemleri genel olarak kullanılan asidin geri kazanımına yönelik işlemleri kapsamaktadır. Bu yöntemlerde, atık pickling veya galvanizleme çözeltilerinin içerdikleri metalik değerlerin ekonomik ürünler haline dönüştürülmesi anlatılmamaktadır. Anlatılan değerlendirme yöntemlerinin hepsinde yoğun enerji kullanımı ve atık asidin tam olarak geri kazanılamaması temel dezavantaj olarak görülmektedir.

Galvaniz tesislerinden çıkan pickling atık çözeltilerinin çevreye verilmeden önce içerdikleri metalik değerlerin ekonomik olabilecek ürünler halinde kazanılması önemli bir gerekliliktir (Türk Çevre Mevzuatı, 1992). Bu nedenle, söz konusu çözeltilerin kimyasal çöktürme teknikleriyle işlenmesi akılcı bir yaklaşım olacaktır. Gerçekleştirilen bu çalışmada kullanılmaz hale gelmiş ve galvaniz tesislerinde çevresel-ekonomik problemler yaratan bu çözeltilerin değerlendirilmesine ve çözeltideki demirin götit halinde, çinkonun ise çinko karbonat halinde çöktürülmesine yönelik deneyler gerçekleştirilmiştir.

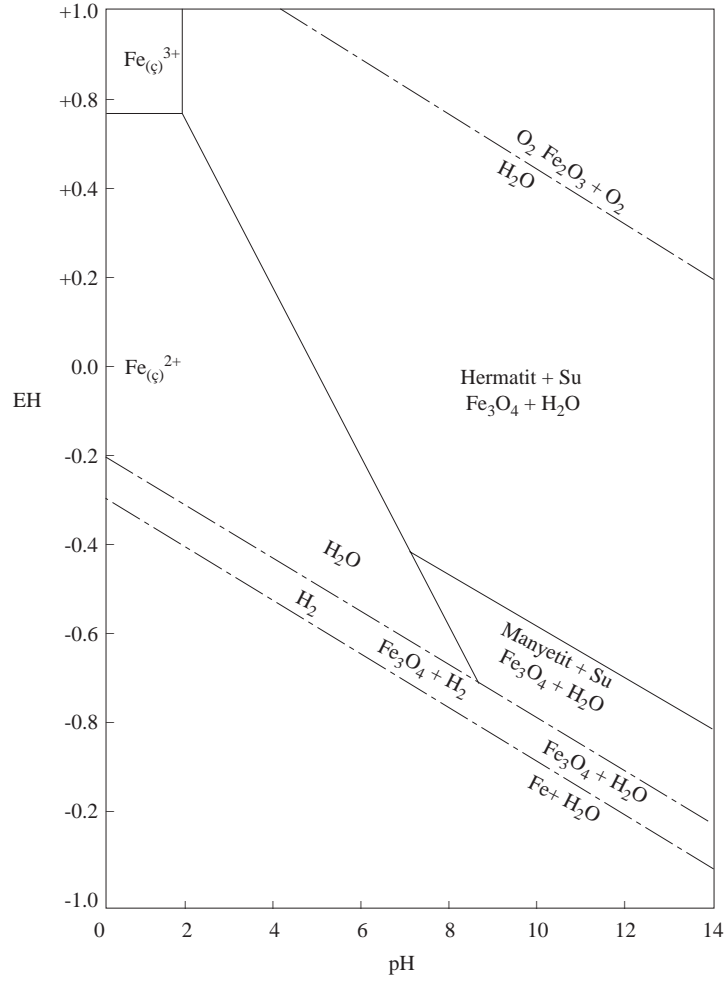
Galvaniz Atığı Çözeltilerinden Demirin Çöktürülmesi

Fe-H₂O sistemine ait E_H-pH diyagramından da (Şekil 1) görüldüğü gibi demir iyonlarının sadece +2 ve +3 oksidasyon aşamaları kararlıdır (Dutrizac, 1980). Hava veya oksijen ile Fe²⁺'nin asidik ortamda Fe³⁺'na dönüşmesi mümkündür. Ancak oksidasyon hızı oldukça yavaştır. pH değeri 6.68'den yüksek olduğunda Fe²⁺, Fe(OH)₂ veya Fe₃O₄ olarak çökmeden önce yavaş bir şekilde hidroliz eğilimi göstermektedir. Çeşitli demir hidroksit bileşiklerinin 25°C'daki denge sabitleri, Fe²⁺ ve Zn²⁺'nın benzer şartlar altında birlikte çökeceğini göstermektedir. (Fe(OH)₂ için K₁₂ ~10⁻²⁰, Fe(OH)₃ için K₁₃ ~10⁻²⁹, Zn(OH)₂ için K¹¹ ~10⁻¹⁷) (Dutrizac, 1980; Pourbaix, 1996).

Galvaniz banyosu atık çözeltilerinden metallerin kazanılmasında ilk aşama götit çöktürme işlemi olmalıdır. Ancak sıvı galvaniz atıklarında sistemde demirin yanında yüksek oranda çinko da bulunmaktadır. Dolayısıyla çözelti pH değerini yükseltmek

demirin yanında çinkonun da çökmesine neden olmaktadır. Bu nedenle atık çözeltilisindeki demirin

tamamının Fe^{3+} 'na dönüştürülmesi gerekmektedir.



Şekil 1. $Fe - H_2O$ sistemine ait $E_H - pH$ diyagramı (Dutrizac, 1980)

25°C için verilen $Fe-H_2O$ sisteminin E_H-pH diyagramından da görüleceği gibi Fe^{2+} ile Zn^{2+} iyonlarının birlikte çökme sorununun aşılması için alkali ortamda demirin 3 değerlikli hale getirilmesi ve çöktürülmesi gerekmektedir. Götüt, Fe^{2+} 'nın Fe^{3+} 'na oksitlenmesi ile birlikte pH 2.5'den sonra oluşan kararlı bir bileşiktir (Şekil 1). Sıcaklığın artırılmasıyla da üç değerlikli demir iyonlarından götütün oluşması hızlanmaktadır. Dolayısıyla götüt oluşturmak için öncelikle Fe^{2+} 'nın Fe^{3+} iyonlarına oksidasyonu ve uygun pH ve sıcaklık olması şarttır

(Dutrizac, 1980).

Götüt prosesi sonucunda oluşan ürünün çeşitli formları vardır. Bunlar; $\alpha-FeO.OH$, $\beta-FeO.OH$ ve $\alpha-Fe_2O_3$ ile düşük sıcaklıklarda ($< 45^\circ C$) ve yüksek pH değerlerinde elde edilen amorf $\gamma-FeO.OH$ (bu faza normal şartlarda pek fazla rastlanmamaktadır).

Götüt çöktürme sırasında çözeltilerde bulunan iyonların, oluşan götütün formuna etkisi Tablo 1'de görülmektedir. Ayrıca götüt oluşturma sıcaklığının da götütün formuna etkisi vardır (Tablo 2) (Dutrizac, 1980).

Tablo 1. Götüt çöktürme sırasında çözeltilerde bulunan iyonların oluşan götütin formuna etkisi (Dutrizac, 1980)

Anyon	Şartlar	Ürün
Florür	-	β -FeOOH
Klorür	-	β -FeOOH
Bromür	-	α -FeOOH
Nitral	-	α -FeOOH
Perklorat	az miktarda ilave	γ -FeOOH
Perklorat	yüksek miktarda ilave	α -FeOOH
Sülfat	amonyum olarak	$(NH_4)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$
Sülfat	Cl^- veya F^- varlığında	β -FeOOH

Tablo 2. Götüt oluşturma sıcaklığının götüt formuna etkisi (Dutrizac, 1980)

Sıcaklık (°C)	Bileşim
10	β -FeOOH
20	β -FeOOH > α FeO.OH
40	γ -FeO.OH \approx α FeO.OH
65	α -FeO.OH > γ FeO.OH > α Fe ₂ O ₃
80	α - Fe ₂ O ₃ \approx α FeO.OH γ FeO.OH

Çalışma şartları ve elde edilen ürüne bağlı olarak Gordon ve Pickering (1975) adlı araştırmacıların

demir çöktürme teknikleri arasında yapmış oldukları karşılaştırma Tablo 3'de verilmiştir.

Buradan da görülebileceği gibi götüt çöktürme yönteminin tercih edilmesinin sebepleri, her türlü asidik (H₂SO₄, HCl gibi) çözeltilere uygulanabilmesi, demirin oldukça uygun seviyelerde uzaklaştırılabilmesi, herhangi bir alkali metal ilavesine gerek olmadan işlemin gerçekleştirilebilmesidir. Buna karşılık yüksek nütürleştirici gereksinimi, katyonların varlığı, çökelekte bulunan anyonlar bu yöntemin dezavantajları arasındadır.

Tablo 3. Demir çöktürme proseslerinin karşılaştırılması (Gordon ve Pickering, 1975)

	Proses		
	Götüt	Jarosit	Hematit
İşlem Şartları			
pH	2-3.5	< 1.5	% H ₂ SO ₄ 'den fazla
Sıcaklık	70-90°C	90-100°C	\approx 200°C
Anyon	Anyon yok	Sadece SO ₄ ²⁻	sadece SO ₄ ²⁻
İlave edilen katyon miktarı	Gereksiz	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ (=R)	Gereksiz
Ürün			
Bileşik türü	α ve β FeOOH(α - Fe ₂ O ₃)	RFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	α - Fe ₂ O ₃
Katyon empüriteler	Ortalama	Düşük (R'den ayrı)	Düşük
Anyon Empüriteler	Ortalama	Yüksek	Ortalama
Filtre Kabiliyeti	Çok iyi	Çok iyi	Çok iyi
Filtrattaki Demir	<1g/l (gen. < 0.05g/l)	1-5 g/l	\approx 3g/l

Davey ve Scott (1976) (çöktürme işlemlerinde Vieille Montagne ve Electrolytic Zinc yöntemlerini kullanmışlardır) götüt çökeleklerin bileşim ve yapıları ile ilgili olarak çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Bu araştırmalara göre götüt çökeleği, çeşitli katyonlar (Tablo 4) ve sıcaklık arttıkça azalan miktarda anyonlar ve de sıcaklıkla artan miktarda çinko (Tablo 5) içermektedir.

Çözeltilerdeki demirin 1g/l'ye veya altına kadar

götüt olarak çöktürülmesi için tavsiye edilen süre 8-66 dakikadır. Hızlı çöktürme için en önemli parametre oksidasyon hızıdır (Davey ve Scott, 1976).

Götüt çöktürme işlemleri asitin içeriğine bağlı olarak atmosfer basıncında ve 70-90°C'da gerçekleştirilebilmektedir. Klorürlü çözeltilerde ürün genellikle β formunda ve pH değeri 2-3.5 arasındadır (Davey ve Scott, 1976).

Tablo 4. Demir çökeleğindeki katyon miktarları (Davey ve Scott, 1976)

Yöntem	Anyon	pH	Çökelekteki katyon oranı				
			(%)				
			Ni	Co	Cu	Zn	Mn
V.M. ¹	SO ₄ ²⁻	2	0.30	0.37	5.8	1.0	0.23
V.M.	Cl ⁻	2	0.4	0.1	0.3	0.3	0.1
V.M.	SO ₄ ²⁻	3.5	1.7	-	22.0	2.7	-
V.M.	Cl ⁻	3.5	3.6	-	1.3	1.6	-
E.Z. ²	SO ₄ ²⁻	2	0.25	0.1	0.5	0.3	-
E.Z.	Cl ⁻	2	0.2	0.1	0.25	0.3	-
E.Z.	SO ₄ ²⁻	3.5	0.15	-	≈20	3.2	-
E.Z.	Cl ⁻	3.5	0.15	-	≈0.7	1.9	-

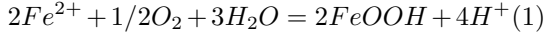
1) V.M.: Vieille Montagne yöntemi

2) E.Z.: Electrolytic Zinc yöntemi

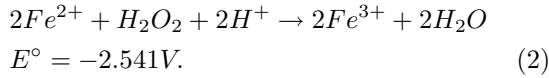
Tablo 5. Çöktürme işleminde sıcaklığın etkisi (Davey ve Scott, 1976).

SICAKLIK (°C)	ÇÖKEN Zn (%)	ÇÖKELEKTEKİ SO ₄ ²⁻ (%)
65	0.61	13.4
75	0.34	13.8
85	0.39	12.5
95	1.11	8.8

Fe²⁺ içeren çözeltilerden götit çöktürülmesi,



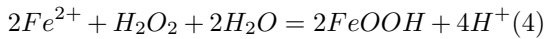
Fe²⁺ içeren çözeltilerden götitin hızlı bir şekilde çöktürülmesinde birinci reaksiyon H₂O₂ ile Fe²⁺'nin Fe³⁺'na oksidasyonu şeklindedir. Bu reaksiyon ve oksitlenme potansiyeli aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.



(2) no'lu reaksiyon ile birlikte oluşan Fe³⁺,



reaksiyonuna göre götit haline gelmektedir. Dolayısıyla (2) ile (3) nolu reaksiyonların toplamından,

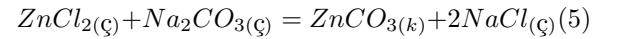


şeklindeki toplam götit çöktürme reaksiyonu elde edilecektir. Bu toplam reaksiyonun, çeşitli yayınlarda da belirtildiği gibi götit oluşum hızını

kontrol eden reaksiyon kademesi Fe²⁺/Fe³⁺ oksidasyon reaksiyonudur. Dolayısıyla H₂O₂ yardımıyla götit çöktürmede Fe²⁺'nin Fe³⁺'a oksidasyonunda oluşan elektrokimyasal potansiyelin ölçülmesi ile götit çöktürme elektrokimyasal olarak kontrol edilmektedir (Jackson, 1986).

Çinko Çöktürme

Galvaniz banyolarında oluşan atık çözeltilerden optimum şartlarda demirin giderilmesinden sonra çözeltideki çinkonun giderilmesi de mümkündür. Atık çözeltilerdeki çinkonun giderilmesine yönelik olarak yapılan çalışmalarda kullanılan yaygın yöntem çinkonun çinko karbonat şeklinde çöktürülmesidir. Bu yöntemde çözeltideki klor, alkali klorürler oluştururken çinko, bazik karbonat veya karbonat şeklinde bileşikler oluşturmaktadır. Bu oluşumları gerçekleştirebilmek amacıyla atık çözeltiye Na₂CO₃ ilavesi yapılmaktadır. Na₂CO₃ ilavesi ile oluşan toplam reaksiyon şu şekildedir:



Bu reaksiyon termodinamik olarak incelendiğinde;

$$\Delta G_{298^\circ K}^\circ = -19502 \text{ cal/molve}$$

$$\Delta G_{853^{\circ}K}^{\circ} = -19243.37 \text{ cal/mol}$$

şeklinde ve reaksiyonun gerçekleşmesi mümkündür. Çinkonun bu şekilde çözüldüğü gide-tilme tekniğinin kullanılmasının yararı oluşan çinko karbonatın kolay filtre edilebilir bir çökelek olması ve bu bileşikten diğer çinko kimyasallarının kolaylıkla üretilmesidir (Çınar, 1990).

Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalarda; galvanizleme tesislerinden çıkan atık asit çözeltilerinden demirin ve çinkonun ekonomik birer ürün halinde kazanılması, çinko ve demiri giderilmiş çözeltinin çevreye deşarj edilebilecek hale getirilmesi veya bu çözeltinin içerdiği sodyum klorürün geri kazanılmasını kapsayan bir çalışma şekli seçilmiştir. Çalışmalarda bir galvaniz tesisinden temin edilen HCl içerikli atık çözeltiler kullanılmıştır. Kullanılan çözeltinin kimyasal analizi Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Kullanılan atık çözeltilerdeki metal miktarları

Çözeltide Bulunan Elementler	Miktar
Cu	0.56 ppm
Co	1.99 ppm
Ni	10.70 ppm
Pb	18.68 ppm
Cd	1.36 ppm
Cr	3.07 ppm
Mn	0.23 g/l
Cl (Toplam)	185 g/l
Fe^{2+}	45.83 g/l
Fe^{3+}	6.49 g/l
Fe (toplam)	52.32 g/l
Zn	95.45 g/l

Galvaniz banyosu atık çözeltilerinin metalurjik olarak değerlendirilmesine yönelik deneysel çalışmalar temel olarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların götit ve $ZnCO_3$ çöktürme kademesinde yapılan deneyler, ısıtma ve üstten karıştırma şeklinde gerçekleştirilmiş, götit çöktürme kademesinde deney sırasında sisteme üstten kontrollü olarak H_2O_2 ve NaOH ilavesi yapılmıştır. Oksidasyon kademesinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarının incelenmesi amacıyla Linseis L6512 marka yazıcı ve platin-doymuş kalomel elektrot (SCE) çifti kullanılmıştır. Isıtma işlemi Framo-Geraetetechnik marka ısıtıcı, karıştırma işlemi ise Ika Werk RW20 marka karıştırıcılarla gerçekleştirilmiştir. Götit ve $ZnCO_3$ ürünlerinin

kurutulması amacıyla Carbolite marka etüv kullanılmıştır. Yapılan deneylerde kimyasal analizler, standart kimyasal metotlarla ve Perkin-Elmer 1100B marka atomik absorpsiyon spektrofotometresi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda elde edilen ara ve nihai ürünlere yönelik incelemelerde x-ışınları analizlerinde RIGAKU marka x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan diğer alet ve malzemeler; standart cam eşyalar, Schott-CG840 marka pH metre, kimyasal safiyette asitler ve diğer kimyasallardan oluşmaktadır.

Deney Sonuçları

Oksidasyon Deneyleri

Oksidasyon deneylerinde, başlangıç pH değeri 0.72 olan atık çözeltiye H_2O_2 ilavesi ile Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} 'na dönüşümü sağlanmıştır. Şekil 2'den de görüldüğü gibi çözeltide bulunan Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} 'na %90 oranında oksitlenebilmesi için stokiometrik H_2O_2 miktarının 1.8-2 katını ilave etmek yetmektedir. Bu orandaki dönüşüm 26-40°C sıcaklıklarında sağlanmakta, çözelti sıcaklığının yükselmesi ile birlikte H_2O_2 ilavesi arttırılsa bile Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} 'na oksidasyon verimi azalmaktadır.

Oksidasyon deneylerinde, oksitleyici reaktif olarak ilave edilen H_2O_2 , oksitlenme kabiliyeti bulunan bir iyon vasıtasıyla parçalanarak oksijen atomu vermekte ve oluşan bu oksijen atomu oksidasyonu gerçekleştirmektedir (Lattimer, 1953). H_2O_2 'nin parçalanmasıyla oluşan oksijen atomunun oksidasyon görevini yapabilmesi için çözeltinin oksijen açısından o sıcaklık için doymuş hale gelmesi şarttır (Jackson, 1986). Diğer bir deyişle, çözeltide yeterli miktarda çözünmüş oksijen sağlandığında en hızlı oksidasyon işlemi yapılabilir. Yapılan deneylerde söz konusu çözünme değerine 26°C'da ulaşılmaktadır. Yukarıda da belirtilen, H_2O_2 ilavesinin demirin oksidasyon verimine etkisini inceleyen Şekil 2'de, oksidasyon veriminin stokiometrik H_2O_2 'nin 1.8 katının ilavesinden sonra 26°C sıcaklık için sabitleşmeye yaklaşması bunu ispatlamaktadır. Bu değerlendirme ile ulaşılan sonuç diğer çalışmalarla da (Awakura ve arkadaşları, 1986) uyum içindedir.

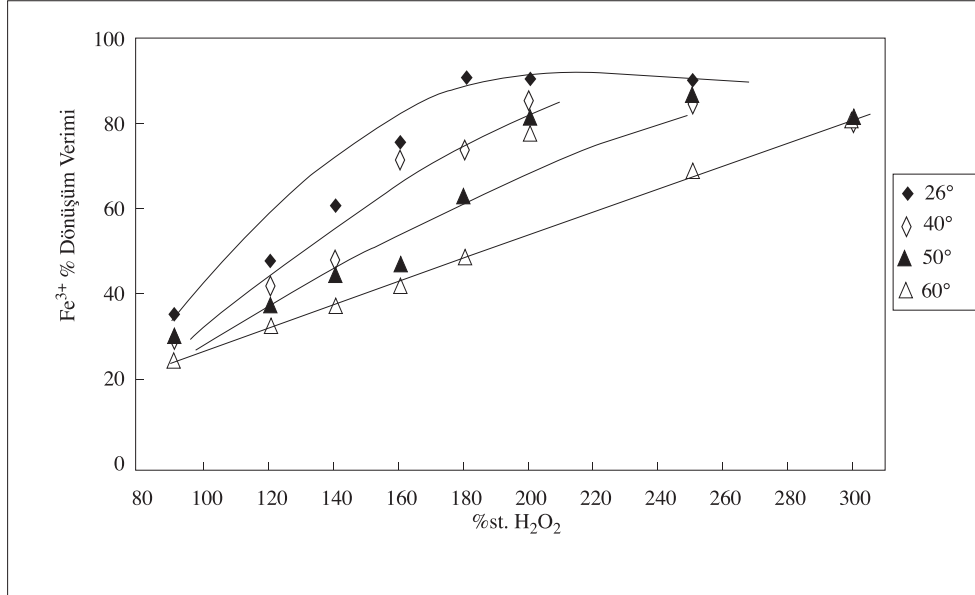
Tespit edilen gerekli H_2O_2 ilavesinden sonra sıcaklığın artmasıyla birlikte demirin oksidasyon verimindeki gözle görülür azalma, çözelti sıcaklığının artmasıyla birlikte, çözeltideki oksijen çözünürlük değerinin azalması ve H_2O_2 'in daha

hızlı parçalanmasıyla ilişkili olarak, çıkan oksijenin çözeltiyi daha çabuk terk etmesiyle ilgilidir. Çeşitli litertürlerde suda farklı sıcaklıklar için oksijen doymuşluk değerlerinin incelemeleri de bunu göstermektedir (Weast ve arkadaşları, 1984). Aynı bulgu, Şekil 2'deki sıcaklıkla demir oksidasyon verimi arasındaki ilişkiden de anlaşılmaktadır.

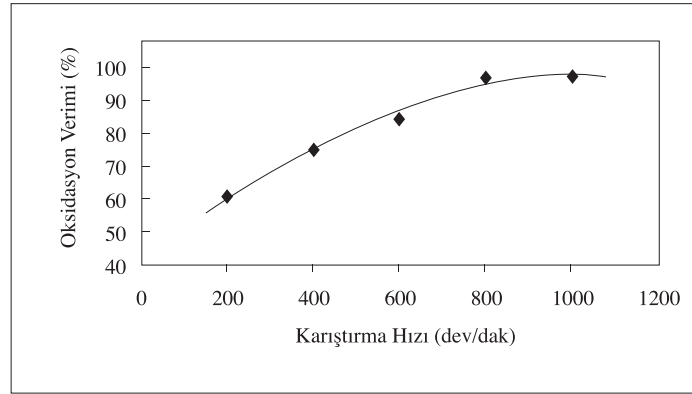
Karıştırma hızının oksidasyon verimine etkisinin incelendiği deneylere ait veriler Şekil 3'de

görülmektedir.

Buna göre karıştırma hızının artması Fe^{2+} 'nın Fe^{3+} 'na oksidasyon verimini arttırmaktadır. Stokiyometrik H_2O_2 miktarının 1.8 katı kullanılarak ($26^\circ C$ 'da) gerçekleştirilen deneylerde 800 dev.dak^{-1} karıştırma hızına kadar verimin hızlı bir şekilde arttığı ve %100 civarında oksidasyon verimine ulaşıldığı görülmüştür. 800 dev.dak^{-1} 'dan sonra ise karıştırma hızının oksidasyon verimine etkisi yoktur.



Şekil 2. H_2O_2 miktarının sıcaklığa bağlı olarak $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ dönüşüm verimine etkisi (Karıştırma hızı; 400 dev.dak^{-1} , stokiyometrik miktar; $46.7 \text{ ml } H_2O_2/l$ atık çözelti, süre; 15 dak)



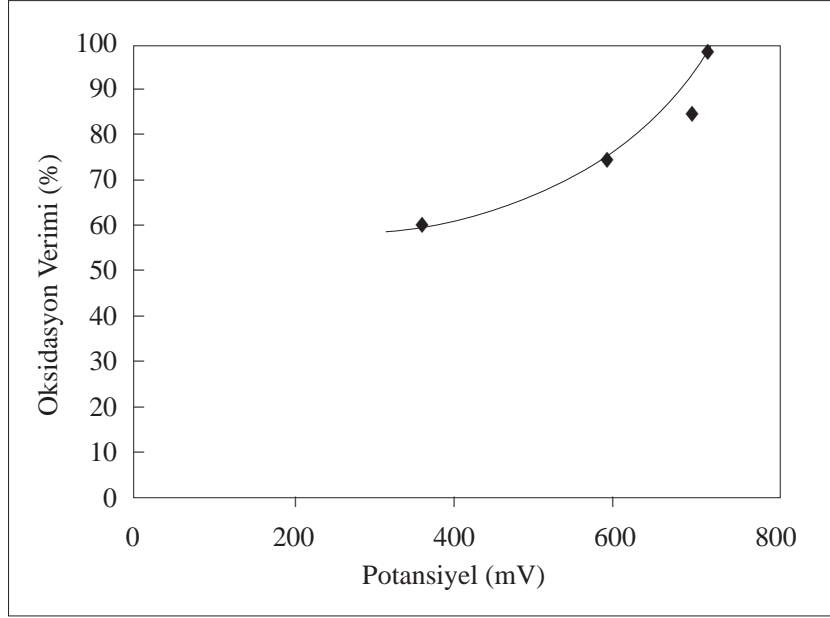
Şekil 3. Karıştırma hızının oksidasyon verimine etkisi ($26^\circ C$, stokiyometrik H_2O_2 miktarının 1.8 katı, süre; 15 dak)

Bu grup deneylerde bulunan sonuçlar, götit çöktürmeden önce iki değerlikli demir iyonlarının H_2O_2 ilavesiyle oksitlenmesinde oksidasyon veri-

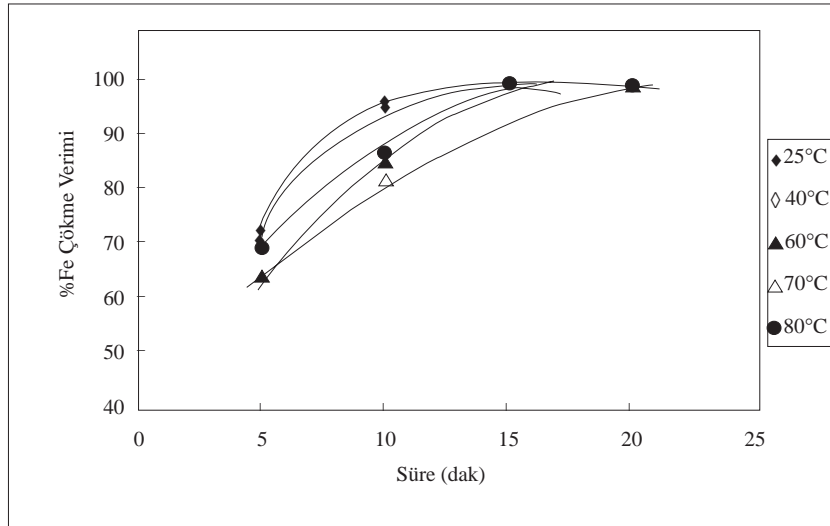
mine, çözeltide çözülmüş oksijen miktarı yanında, açığa çıkan oksijen kabarcıklarının özelliklerine de etkisi olduğunu göstermektedir. Bu etki Higbie

teorisinde açıklandığı gibidir (Mishra ve Kapoor, 1978). Bu teoriye göre bir gaz kabarcığının reaksiyon etkisi gaz kabarcık çapı azaldıkça artmaktadır. Dolayısıyla yapılan deneylerde 800 dev.dak⁻¹'lık karıştırma hızında H₂O₂'in parçalanmasıyla oluşan oksijen kabarcıkları ("bubble"ları) maksimum

dağılma (sparging) hızına ve en düşük kabarcık çapına ulaşmaktadır. Daha yüksek karıştırma hızlarının dağılma miktarına etkisi olmaması sebebiyle oksidasyon verimleri 800 dev.dak⁻¹'dan sonra değişmemektedir.



Şekil 4. Demirin oksidasyonunda hesaplanan oksidasyon verimleri ile ölçülen potansiyel değerleri arasındaki ilişki



Şekil 5. Süreye bağlı olarak sıcaklığın götit çökme verimine etkisi (Stokiyometrik H₂O₂ miktarının 1.8 katı, karıştırma hızı; 800 dev.dak⁻¹, NaOH ilavesi ile pH; 2.5)

Yukarıda tespit edilen şartlarda H_2O_2 ile yapılan demir oksidasyonunun mümkün olduğu, deneyler sırasında Pt - SCE sistemi ile ölçülen oksidasyon potansiyeli değerlerinin oksidasyon verimine göre değişiminden de anlaşılabilir. Şekil 4'den görüldüğü gibi ölçülen potansiyel değerleri oksidasyon verimi arttıkça yükselmekte ve oksidasyon işlemi bittiğinde ortalama olarak 720 mV civarında sabitleşmektedir. Bu ölçülen nihai potansiyel değeri SHE için 578 mV'tur. Bu potansiyel değeri bir başka çalışmada (Çınarlı, 1997) tespit edilen nihai potansiyele (530 mV) oldukça yakındır.

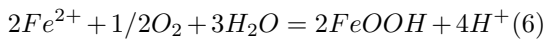
Götüt Çöktürme Deneyleri

Bu grup deneyler Fe^{2+} 'nın Fe^{3+} 'na oksidasyonu için gerçekleştirilen H_2O_2 katkısı ile oksidasyon deneylerinin ardından demirin götit halinde çöktürülmesine etki eden parametrelerin optimizasyonu için yapılmıştır.

Şekil 5'de süreye bağlı olarak sıcaklığın götit çökme verimine etkisi görülmektedir.

Şekil 5'de görüldüğü gibi stokiyometrik H_2O_2 miktarının 1.8 katı kullanılarak 800 dev.dak^{-1} karıştırma hızında, NaOH ilavesi ile pH 2.5 değerinde tutulmuştur. Bu deney sonunda elde edilen eğrilerden de görüleceği gibi $25^\circ C$ 'lik çözelti sıcaklığında bile, 15 dakikalık çöktürme süresinde demirin tamamına yakını götit olarak çökmektedir. Saptanan bu optimum şartlar dışında sıcaklık ve sürenin arttırılması götit çökme verimini değiştirmemektedir.

Bulunan deneysel sonuçlara göre çizilen bu şekil, H_2O_2 ile demir oksidasyonu tamamlandıktan sonra götit çöktürme verimine oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklığın ve 15 dakikadan da uzun sürenin etkisinin olmadığını göstermektedir. Fe^{2+} içeren çözeltilerden götit çöktürme;



reaksiyonuna göre gerçekleşmektedir. Bu reaksiyondan da görüleceği gibi önce Fe^{2+} , Fe^{3+} oksitlenmekte ve Fe^{3+} su ile reaksiyona girerek götit oluşturmaktadır. Bu reaksiyonun hızını kontrol eden reaksiyon adımı Fe^{2+} 'nın oksidasyon hızıdır (Awakura ve arkadaşları, 1986). Hidrometalurjik çinko üretim proseslerinde yapılan götit çöktürme işlemlerinde gerekli çöktürme süresi başlangıç demir konsantrasyonuna bağlı olarak 1-6 saat civarındadır (Dutrizac, 1980). Bu çöktürme süresi hava ile yapılan oksidasyonlar için verilmiştir. H_2O_2 gibi daha etkin oksitleyici maddelerle yapılan

götüt çöktürme işlemlerinde ise süre 8-66 dakika arasındadır. Ayrıca hidrometalurjik çinko üretim tesislerinde, götit çöktürme işlemlerinde tavsiye edilen sıcaklık $70-90^\circ C$ arasındadır (Davey ve Scott, 1976). Çalışmalarda gerçekleştirilen H_2O_2 yardımıyla oksidasyon ve götit çöktürme için harcanan toplam süre 25 dakikadır. Bu karşılaştırma H_2O_2 yardımıyla götit çöktürmenin daha etkin ve galvaniz atık çözeltileri gibi düşük hacimli çözeltiler için daha geçerli bir yöntem olduğunu göstermektedir. Aynı tespit sıcaklık için de yapılabilir. H_2O_2 ile oksidasyondan sonra götit oluşumunda çinko üretim proseslerinde önerilen aksine sıcaklığın etkisi bulunmamaktadır.

Süreye bağlı olarak götit çöktürme verimine karıştırma hızının etkisinin incelendiği deneylere ait bulgular ise Şekil 6'da görülmektedir. Şekil 5'de görülen eğriden elde edilen optimum şartların uygulandığı karıştırma hızı deneylerinde, optimal karıştırma hızı 500 dev.dak^{-1} olarak bulunmuştur. Karıştırma hızının 500 dev.dak^{-1} ve üzerine çıkarılmasıyla, demirin götit halinde %100'e yakın oranda çökmesi 10 dakikada tamamlanmaktadır. Eğer 15 dakikalık çöktürme süresi tercih edilirse, karıştırma hızının 200 dev.dak^{-1} 'da tutulmasıyla demirin tamamına yakını götit şeklinde çökmektedir.

Karıştırma hızının artması Fe^{3+} 'nın su molekülleriyle reaksiyona girerek hidrat olma hızını arttırmakta ve bu işlem için gerekli maksimum difüzyon hızına ulaşıldığında en kısa sürede götit çökme reaksiyonu tamamlanmaktadır. Bu karıştırma hızı uygulanan deneysel şartlar için 500 dev.dak^{-1} 'dır. Götit çöktürme hızının belli bir karıştırma hızından sonra sabitleştiği diğer çalışmalarda da (Sesigür, 1995) belirtilmektedir.

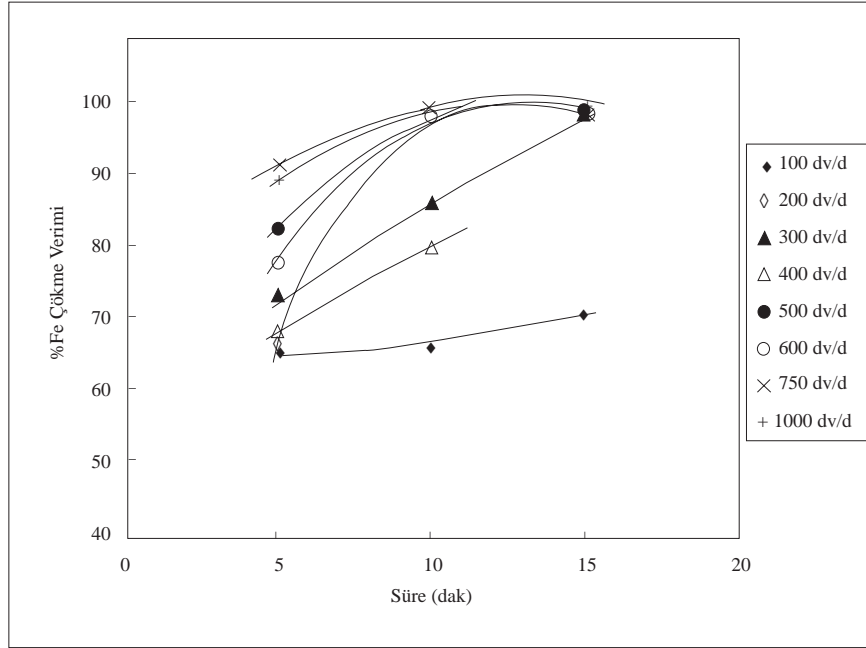
Götitin Karakterizasyon Deneyleri

Götüt çöktürme deneylerinde elde edilen götit çökeleğinin karakteristiğini belirleyebilmek amacıyla bu grup deneylerde çökelekteki çinko miktarı, götitin dehidratasyon özellikleri, özgül yüzey alanı ve x-ışını difraktometresi incelemeleri yapılmıştır.

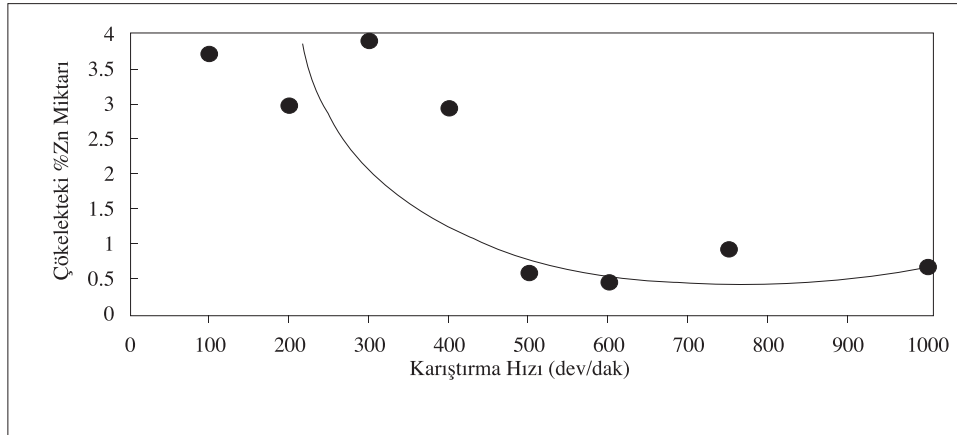
Bu grup deneylerde götit çöktürme sırasında oluşan demir çökeleğindeki kalıntı çinko miktarına karıştırma hızının (Şekil 7) ve çöktürme sıcaklığının etkisi (Şekil 8) incelenmiştir.

Şekil 7'den de görüleceği gibi götit çöktürme sırasında karıştırma hızının 500 dev.dak^{-1} 'ya kadar arttırılmasıyla birlikte çökelekteki %Zn içeriği azalmakta ve daha yüksek karıştırma hızlarında kalıntı

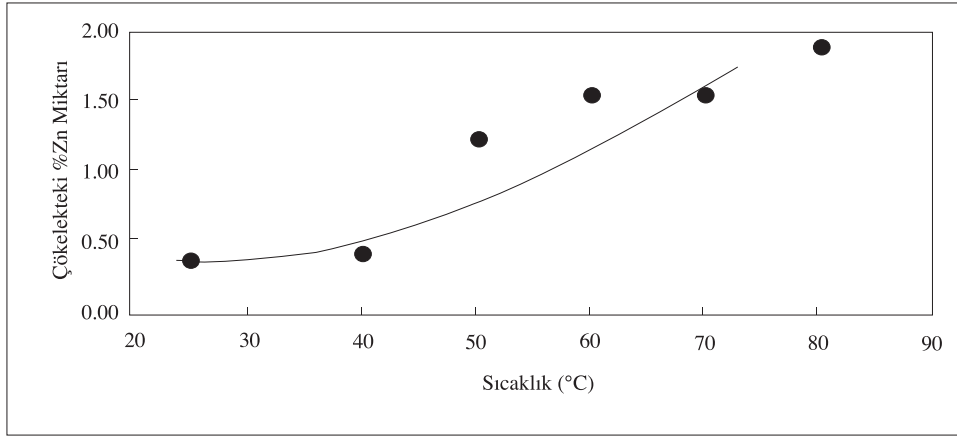
çinko miktarı değişmemektedir. Optimal şartlarda civarındadır.
götüt çökeleğinde kalıntı çinko miktarı ağırlıkça %0.6



Şekil 6. Süreye bağlı olarak götüt çöktürme verimine karıştırma hızının etkisi (Stokiyometrik H_2O_2 miktarının 1.8 katı, NaOH ilavesi ile pH; 2.5, sıcaklık; $40^\circ C$)



Şekil 7. Karıştırma hızındaki değişime bağlı olarak götüt çökeleğindeki çinko içeriği (Stokiyometrik H_2O_2 miktarının 1.8 katı, NaOH ilavesi ile pH; 2.5, sıcaklık $40^\circ C$, süre; 20 dak)



Şekil 8. Sıcaklık değişimine bağlı olarak götit çökeleğindeki çinko içeriği (Stokiyometrik H₂O₂ miktarının 1.8 katı, karıştırma hızı; 800dev.dak⁻¹, NaOH ilavesi ile pH; 2.5, süre; 20 dak)

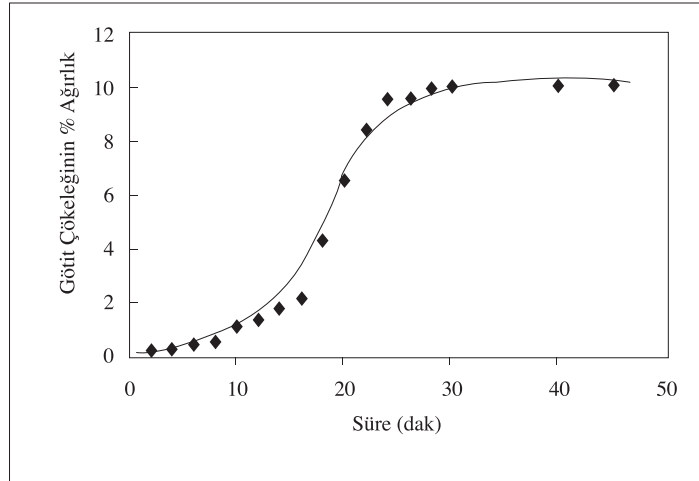
Götit çöktürme sırasında çökelekteki kalıntı çinko miktarı, demir çöktürme sıcaklığı 40°C'ın üzerine çıktığında hızlı bir şekilde artmaktadır (Şekil 8). 40°C sıcaklığına kadar götit çökeleğindeki kalıntı çinko miktarı en düşük seviyededir ve ortalama olarak %0,4 mertebesindedir.

En düşük kalıntı çinko (%0,4 Zn) içeren götit çökeleğinin dehidratasyonunun 230-250°C'da tamamlandığı tespit edilmiştir. 250°C'da gerçekleştirilen dehidratasyon deneylerine göre çökelekteki ağırlık kaybı %10.20 ve götitin α-Fe₂O₃'e (hematit) dönüşmesi için yeterli olan süre 30 dakikadır (Şekil 9).

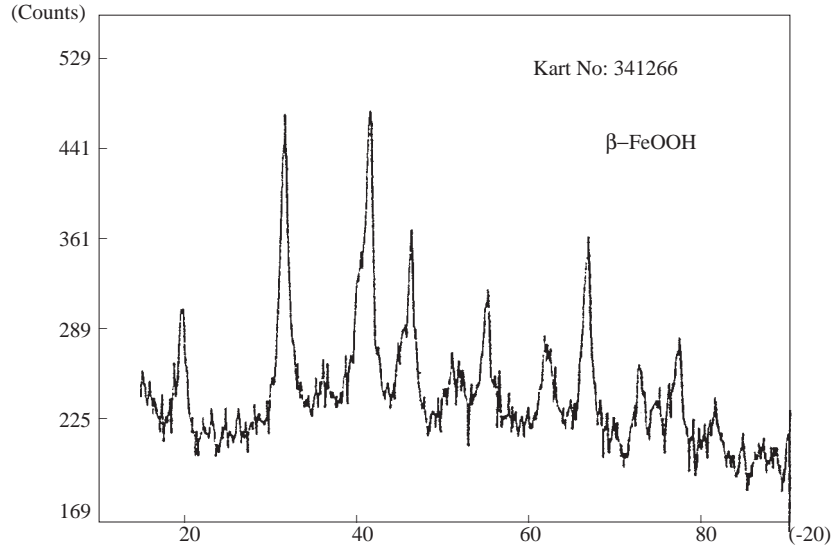
Şekil 10a ve Şekil 10b'deki difraktogramlardan demir çöktürmede oluşan çökeleğin β-FeOOH olduğu, dehidratasyon ürününün α-Fe₂O₃ haline dönüştüğü ispatlanmaktadır. Oluşturulan α-Fe₂O₃'in BET değeri 20.3 m²/g'dır.

ZnCO₃ Çöktürme Deneyleri

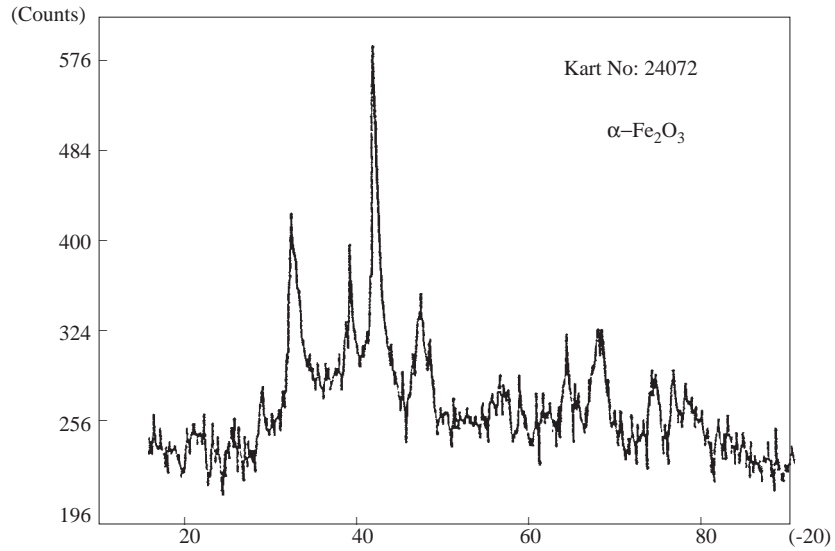
Götit çöktürme işleminden sonra elde edilen çözeltiden çinkonun giderilmesine yönelik deneylerde çinkonun Na₂CO₃ ilavesi ile çöktürülmesindeki parametreler incelenmiştir. Bu deneylerde karıştırma hızı başka bir çalışmadan (Çınar, 1990) yararlanılarak 600 dev.dak⁻¹ olarak seçilmiştir.



Şekil 9. Götit çökeleğinin 250°C sıcaklıktaki dehidratasyonunda süre-%ağırlık kaybı ilişkisi



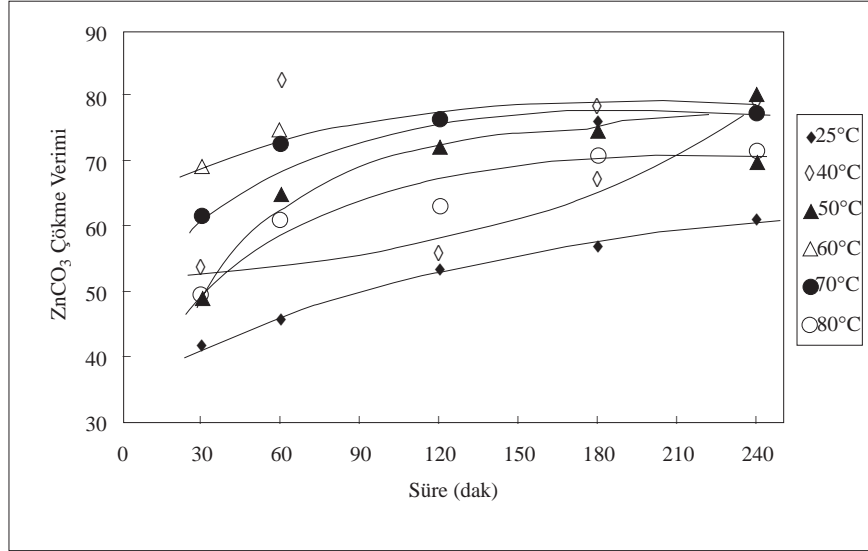
Şekil 10a. Götütürme işleminin sonucunda oluşan çökeleğin x-ışını difraktogramı



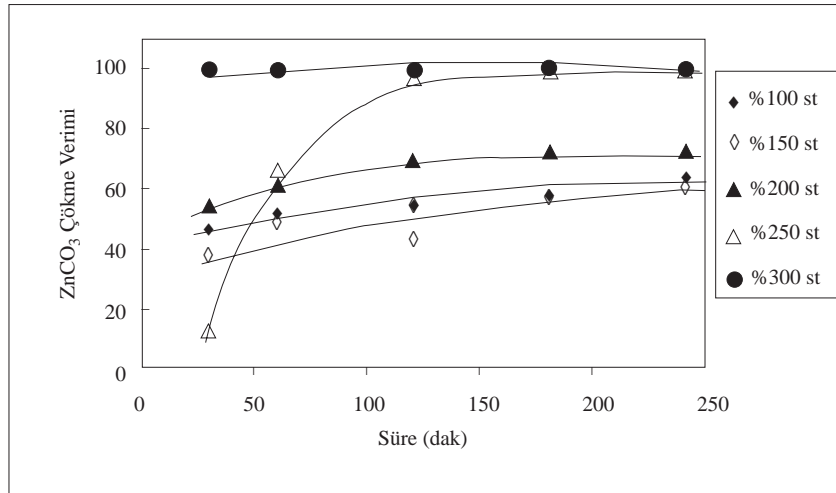
Şekil 10b. Dehidratasyon işleminin sonucunda oluşan ürünün x-ışını difraktogramı

Çöktürme süresi ve sıcaklığa bağlı olarak çinko karbonat çökme verimindeki değişim Şekil 11'de gösterilmektedir. Na_2CO_3 ilavesi ile çözeltideki çinkonun yaklaşık %80'i 60°C sıcaklıkta ve 3 saatlik süre içinde çökmektedir. Sürenin arttırılmasının

çinko çökme verimi üzerinde etkisi yokken çöktürme sıcaklığının 60°C 'dan düşük veya yüksek tutulması ZnCO_3 çökme verimini olumsuz yönde etkilemektedir.



Şekil 11. Çöktürme süresi ve sıcaklığa bağlı olarak çinko karbonat çökme verimindeki değişim

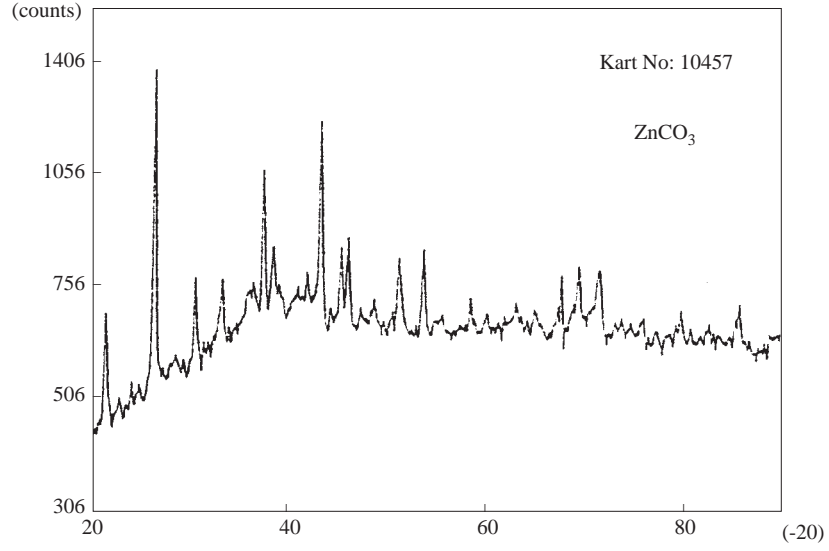


Şekil 12. Çöktürme süresi ve Na_2CO_3 miktarına bağlı olarak çinko karbonat çökme verimindeki değişim

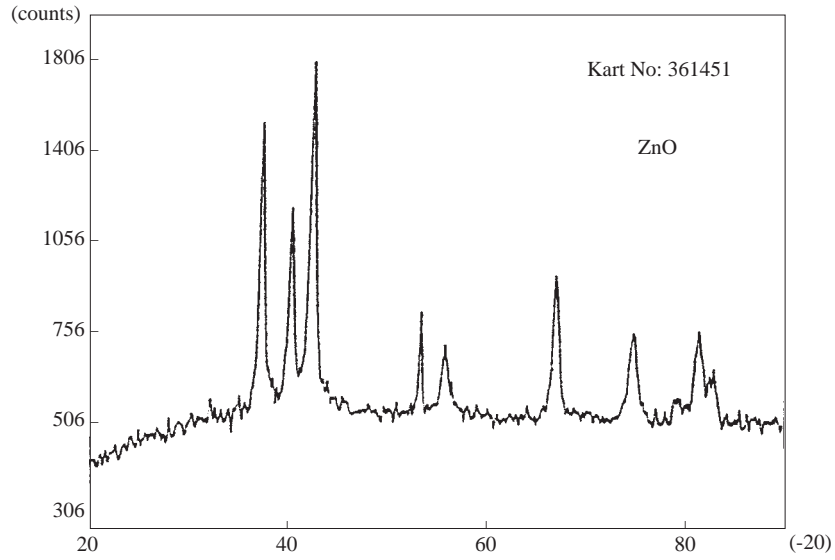
Şekil 12'de ZnCO_3 çöktürmede stokiyometrik Na_2CO_3 ilavesinin etkisi süreye bağlı olarak gösterilmektedir. Şekil 12'den de görüldüğü gibi Na_2CO_3 miktarının stokiyometrik miktarın 2.5 katı oranında ilave edilmesiyle çinko çökme verimi %100'e yaklaşmaktadır. Bu ilave miktarıyla çinkonun çözeltiden tamamıyla çöktürülmesi için 3 saat süre

yeterli olmaktadır.

Optimum şartlarda oluşturulan ZnCO_3 çökeleğinin kalsinasyonunun 300-320°C'da tamamlandığı anlaşılmaktadır. Bu sıcaklıkta ZnCO_3 'ün form değiştirmesi için 30 dakika süre yeterlidir.



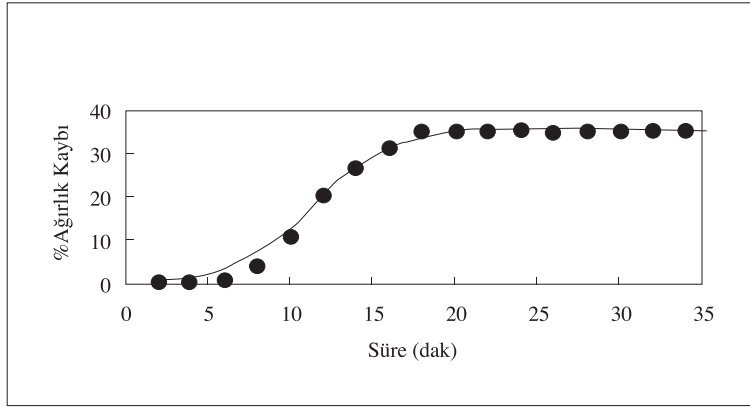
Şekil 13a. $ZnCO_3$ çöktürme işlemi sonucunda çökeleğin x-ışını difraktogramı



Şekil 13b. Kalsinasyon işlemi sonucunda ürünün x-ışını difraktogramı

Şekil 13a ve Şekil 13b'deki difraktogramlardan çöktürme sonrasında oluşan çökeleğin $ZnCO_3$ olduğu, kalsinasyon ürününün ZnO haline dönüştüğü ispatlanmaktadır. Oluşturulan ZnO 'ün BET değeri $11.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır.

Şekil 14'de 300°C sıcaklıkta gerçekleştirilen kalsinasyon deneyleri sonucunda % ağırlık kaybı incelenmiştir. 30 dakikalık kalsinasyon işleminden sonra yapının %35.2 oranında ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir.



Şekil 14. $ZnCO_3$ çökeleğinin $300^\circ C$ sıcaklıktaki kalsinasyonunda süre-%ağırlık kaybı ilişkisi

Değerlendirme

Galvaniz tesislerinden çıkan atık çözeltinin, değerlendirilmesi sonucunda elde edilen nihai çözeltinin pH değeri 8-8.5 civarındadır. Nihai çözeltinin içerdiği safsızlık oranları Tablo 7'de verilmektedir.

Atılabilir karakterde çözelti eldesine yönelik olarak Türkiye Çevre Vakfı tarafından, sıcak daldırma ile galvanizleme tesislerinde oluşan atık çözeltilerinin deşarj standartları çıkarılmıştır. Türk Çevre Mevzuatına göre sıcak daldırma ile galvanizleme tesisleri için deşarj standartları Tablo 8'de verilmiştir (Türk Çevre Mevzuatı, 1992).

Tablo 7. Nihai çözeltinin kimyasal analizi

Çözeltide bulunan safsızlıklar	Miktar (ppm)
Cu	0.29
Co	1.08
Ni	2.84
Pb	3.44
Cd	0.34
Cr	0.44
Mn	0.21
Fe	1.32
Zn	1.18
Ca	2.7
SO_4^{2-}	0.36

Tablo 8. Türk Çevre Mevzuatı'na göre sıcak daldırma ile galvanizleme tesisleri için deşarj standartları (Türk Çevre Mevzuatı, 1992)

PARAMETRE	KOMPOZİT NUMUNE (mg/l)
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KO±)	200
Askıda Katı Madde (AKM)	125
Yağ ve Gres	20
Amonyum Azotu(NH_4-N)	400
Kadmiyum (Cd)	0.1
Demir (Fe)	3
Florür (F)	50
Çinko (Zn)	5
Balık Biyodenyeyi (ZSF)	10
PH	6-9

Deneyler sonucunda elde edilen nihai çözeltinin kalitesi Türk Çevre Mevzuatında belirtilen sıcak daldırma ile galvanizleme tesisleri için deşarj suyu kalitesine ilişkin değerlere oldukça yakındır. Ancak atık pickling çözeltilerinin işlenmesinde

nötralizan ve çöktürücü olarak kullanılan Na bileşikleri nedeniyle deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen çözelti yüksek oranda sodyumlu bileşikler içermektedir. Dolayısıyla bu çözeltinin deşarj edilebilmesi için içindeki sodyum içeriğinin gide-

rilmesi şarttır. Buna yönelik olarak gerçekleştirilen çalışmalar nihai çözeltide bulunan sodyumun NaCl formunda olduğunu ve buharlaştırma yöntemi sonu-

cunda ayrılabilceğini göstermektedir. Nihai çözelti deniz ve göllerden tuz üretimi yapan tesislerde kullanılabilir karakterdedir.

Kaynaklar

- Alguacil, F.J., Cobo, A., and Caravaca, C., "Study of the extraction of zinc (II) in aqueous chloride media by Cyanex 302", *Hydrometallurgy*, **31**, 163-174, 1992.
- Awakura, Y., Iwai, M. and Majima, H., "Oxidation of Fe(II) in HCl and H₂SO₄ solutions with dissolved molecular oxygen in the presence and absence of a cupric catalyst", Organization of the International Symposium on Iron Control in Hydrometallurgy, Westin Hotel, Canada, October 19-22, pp. 202-223, 1986.
- Birchon, D., *Dictionary of Metallurgy*, George Newnes Limited, London, W.C. 2, 1965.
- Çınar, F., "Galvaniz küllerinden klor giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1990.
- Çınarlı, M., "Manganez çözeltilerinden demirin uzaklaştırılması ve proses değişkenlerinin etüdü", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1997.
- Davey, P. T. and Scott T. R., "Removal of iron from leach liquors by the goethite process", *Hydrometallurgy*, **2**, 25-33, 1976.
- Dutrizac, J. E., "The physical chemistry of iron precipitation in the zinc industry", *Lead-Zinc-Tin'80*, pp. 532-565, Eds. Cigan, J. M., Mackey, T. S. and O'Keefe, T. J., Warrendale, 1980.
- Gordon, A. R. and Pickering, R. W., "Improved leaching technologies in the electrolytic zinc industry", *Metallurgical Transactions*, 6B(2), p. 45-53, 1975.
- Jackson, E., "Hydrometallurgical Extraction and Reclamation", Ellis Horwood Limited, Chichester, 1986.
- Lattimer, W. M., "The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions", Second Edition, Prentice-Hall, Inc., New York, 1953.
- Li, Z. C., Fürst, W., and Renon H., "Extraction of zinc from chloride and perchlorate aqueous solutions by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in Escaid 100: experimental equilibrium study", *Hydrometallurgy*, **16**, 231-241, 1986.
- Mario W. A., Sanji, N. K., "Process for recovery of waste H₂SO₄ and HCl", United States Patent, No: 4210502, 1980.
- Mishra, K. K., Kapoor, M. L., "Kinetics of liquid-gas reactions through bubbles", *Hydrometallurgy*, **3**, pp. 75-83, 1978.
- Özdemir, T., "Pikling banyosu asitlerinin geri kazanım prosesinin geliştirilmesi", *Metalurji*, **113**, 33-40, 1998.
- Pourbaix M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, pp. 307-321, London, 1996.
- Riveros, P. A., and Dutrizac, J. E., "The precipitation of hematite from ferric chloride media", *Hydrometallurgy*, **46**, 85-104, 1997.
- Sesigür, M. H., İki değerlikli demir sülfattan γ -Fe₂O₃ sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1995.
- Shreir, L.L., "Zinc Coatings, Corrosion, Corrosion Control", 2nd Edition, Newnes-Butterworths, Vol. II, 1976. "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği", Türk Çevre Mevzuatı, Cilt II, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, 1992.
- Walter, G. M., "Process for the treatment of hydrochloric acid pickles containing iron and zinc", United States Patent, No: 4591489 dated 27.05.1986.
- Weast, R. C., Astle, M. J. and Beyer, W. H., "Handbook of chemistry and physics", 64th edition, CRC Press, Florida, 1984.