

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDA BAKIR, NİKEL, ÇİNKO SÜLFÜR
SELEKTİF ÇÖKTÜRME ŞARTLARININ OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aysel ŞEN

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı**

ŞUBAT 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDA BAKIR, NİKEL, ÇİNKO SÜLFÜR
SELEKTİF ÇÖKTÜRME ŞARTLARININ OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Aysel ŞEN
(506111204)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İ. Servet TİMUR

ŞUBAT 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111204 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Aysel ŞEN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDA BAKIR, NİKEL, ÇİNKO SÜLFÜR SELEKTİF ÇÖKTÜRME ŞARTLARININ OPTİMİZASYONU”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İ. Servet TİMUR**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Işıl KERTİ**

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ercan AÇMA

İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **15 Aralık 2014**

Savunma Tarihi : **20 Şubat 2015**

ÖNSÖZ

Lisans eğitimimin son yılında yakından tanıma ve çalışma fırsatı yakaladığım, “hayatta hiçbir şeyin tesadüf olmadığına, yaşadıklarımızın ve hayattaki amacımızın kendi değerlerimiz ve azmimizle şekillendiğine” beni inandıran değerli hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Servet TİMUR’a; harcadığı zamanı, verdiği emeği ve paylaştığı tecrübeleri için sonsuz teşekkür ederim.

Fikir, öneri ve yol göstericiliğiyle yüksek lisans hayatım boyunca yardımlarını eksik etmeyen ve çalışma sürecimin keyifli hale gelmesinde payı büyük olan değerli büyüklerim; Ar. Gör. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ başta olmak üzere Ar. Gör. Yük. Müh. Levent KARTAL, Ar. Gör. Yük. Müh. Yasin KILIÇ, Yük. Müh. Kübra YUMAKGİL, Yük. Müh. Ayşe AYPAR KILIÇ ve Yük. Müh. Cevahir DURMAZ’a,

Güler yüzlerini, desteklerini her zaman hissettiğim ve aynı laboratuvarı paylaşma şansına sahip olduğum yakın dostlarım Yük. Müh. Perim ÖZKALAFAT ve Ar. Gör. Yük. Müh. Çağatay YELKARASI’na,

Motivasyonlarını samimiyetle eksik etmeyen kahve dostlarım, Makine Müh. Gülcan YAVUZ, Metalurji ve Malzeme Müh. Aslı Su BORA, Yük. Müh. Bengisu YOLCU, Yük. Müh. Hasret AĞIRCAN, Yük. Müh. Yasemin KILIÇ ve Yük. Müh. Candeniz UYSAL’a,

Yüksek lisans hayatım boyunca manevi desteğini esirgemeyen, gerek iş gerek okul hayatımda tecrübeleriyle yol gösterici olan ve sürekli öğrenme hevesi aşıl原因 kıymetli büyüğüm Kubilay DAL’a,

Bu süreci benimle ilk derecede paylaşan, manevi ve maddi katkılarıyla her zaman yanımda olan, hayat boyu ilham ve moral kaynağım sevgili annem Sevdije ŞEN, emek ve saygının önemini küçücük bir çocukken öğreten ve aşıl原因, güler yüzünü sıcaklığını her daim tattıran, her kararımdayanımda olan biricik babam Hüseyin ŞEN’e, hayata dair her daim mantıklı ve objektif yorumlarıyla, sevgisi ve dostluğuyla destekçim olan ağabeyim Ahmet ŞEN’e başta olmak üzere, mesafe tanımadan ilgiyle, samimiyetle yanımda olan tüm dostlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şubat 2015

Aysel ŞEN
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1 Endüstriyel Atık Sular	3
2.1.1 Madencilik prosesleri atık suları	3
2.1.2 Metal son işlemleri endüstrisi atık suları	4
2.1.3 Elektrokaplama prosesi atık suları	4
2.1.4 Rafineri prosesleri atık suları	4
2.2 Endüstriyel Atık Sulardan Metal Giderme Yöntemleri.....	5
2.2.1 Endüstriyel atık suların kimyasal çöktürme yöntemiyle işlenmesi.....	5
2.2.2 Endüstriyel atık suların işlenmesinde diğer yöntemler	6
2.3 Kimyasal Çöktürme.....	7
2.3.1 .Çözünmeyen tuzların çöktürülmesi	9
2.3.2 Metal Hidroksit çöktürme	10
2.4 Metal Sülfür Çöktürme.....	12
2.4.1 Metal sülfür çöktürmede etkili faktörler	13
2.4.1.1 pH.....	13
2.4.1.2 Sülfür kaynağının seçimi.....	15
2.4.1.3 Çözeltideki serbest sülfür iyonu ve besleme kontrolü	18
3. KONUYLA İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	23
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	27
4.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler ve Deneylerin Yapılışı.....	28
4.2.1 Tek metal iyonu içeren sentetik çözeltilerde çöktürme deneyleri.....	29
4.2.1.1 Çözelti metal iyon konsantrasyonu- Na ₂ S stokiyometrisi deneyleri..	29
4.2.1.2 Çözelti metal iyon konsantrasyonu - pH değişimi deneyleri	29
4.2.2 Karışık metal iyonları içeren sentetik çözeltilerde çöktürme deneyleri....	29
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER	31
5.1 Tek Metal İyonu İçeren Sentetik Çözeltilerde Parametrelerin Belirlenmesi ...	31
5.1.1 Reaksiyon süresinin belirlenmesi.....	31
5.1.2 Na ₂ S stokiyometrisinin belirlenmesi.....	32
5.1.3 Çöktürme pH'ının belirlenmesi	33
5.1.3.1 Bakır.....	33

5.1.3.2 Nikel	35
5.1.3.3 Çinko	37
5.2 Karışık Metal İyonları İçerikli Sentetik Çözeltilere Ait Deneylerin Sonuçları ve Parametrelerin İncelenmesi	39
5.2.1 Çözelti pH değerinin çöktürme verimine etkisi	40
5.2.2 Na ₂ S stokiyometrisinin çöktürme verimine etkisi	43
5.2.3 Reaksiyon süresinin çöktürme verimine etkisi	45
5.3 Endüstriyel Atık Sulardan Metalsülfür Çöktürmede Parametrelerin Etkisi	46
5.3.1 Çözelti pH değerinin çöktürme verimine etkisi	46
5.3.2 Na ₂ S stokiyometrisinin çöktürme verimine etkisi	49
6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	51
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	59

KISALTMALAR ve TANIMLAMALAR

AMD	: Asit Maden Drenajı
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu

SEMBOLLER

Me	:Metal
Kçç	:Çözünürlük çarpımı
V	:Volt
°C	:Derece Celcius

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Metal tuzlarının çözünürlük çarpımları.....	8
Çizelge 4.1 : Çözeltideki Cu^{2+} konsantrasyonu x stokiometrik Na_2S konsantrasyonu.....	29
Çizelge 4.2 : Bakır, Nikel, Çinko metal iyon konsantrasyonu-çöktürme pH aralığı.	29
Çizelge 4.3 : Çözelti başlangıç metal iyon konsantrasyonları.....	30
Çizelge 5.1 : Çözelti no:III; çöktürme pH değeri ve Na_2S stokiyo. Değişimi.....	40
Çizelge 5.2 : Atık çözelti metal iyon konsantrasyonu- çöktürme pH değerleri.....	47

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 :	Metal sülfür ve hidroksitlerin pH - çözünürlük diyagramı.....	13
Şekil 2.2 :	Bazı metal sülfürlerin pH- çözünürlük değişimi diyagramı.....	14
Şekil 2.3 :	H ₂ S'in Eh - pH diyagramı	14
Şekil 2.4 :	Na ₂ S görüntü	16
Şekil 2.5 :	Sülfür reaktiflerinin kıyaslanması	17
Şekil 2.6 :	Reaktör tipleri.....	19
Şekil 2.7 :	Akışkan yataklı reaktör uygulaması	20
Şekil 4.1 :	Karışık metal iyonları içeren sentetik çözelti deneylerinde metal sülfür çöktürme iş akış şeması.....	28
Şekil 5.1 :	Çözelti metal iyon konsantrasyonunun zamana göre değişimi. [T= 25°C, Cu ²⁺ :Na ₂ S 1:1 (mol), pH 2,3]	32
Şekil 5.2 :	Cu ²⁺ (mol) x stokiyometrik eklenen Na ₂ S'in çöktürme verimine etkisi. [T= 25 °C, süre 1 saat, pH 2,3].....	33
Şekil 5.3 :	FactSage programında çizilen Cu-S-H ₂ O Eh-pH diyagramı [T= 298.15K (log ₁₀ m(HS[-])= -10, m=1)].....	34
Şekil 5.4 :	Çözeltideki Cu ²⁺ iyonu konsantrasyonu ve pH değişimi [T= 25°C, Cu ²⁺ :Na ₂ S 1:1 (mol), süre 1 saat].....	35
Şekil 5.5 :	FactSage programında çizilen Ni-S-H ₂ O Eh-pH diyagramı. [T= 298.15K (log ₁₀ m(HS[-])= -1, m=1)].....	36
Şekil 5.6 :	Çözeltideki Ni ²⁺ konsantrasyonu ve pH değişimi. [T= 25°C, Ni ²⁺ :Na ₂ S 1:1 (mol), süre 1 saat].....	37
Şekil 5.7 :	FactSage programında çizilen Zn-S-H ₂ O Eh-pH diyagramı, [T= 298.15K (log ₁₀ m(HS[-])= -1, m=1)].....	38
Şekil 5.8 :	Çözeltideki Zn ²⁺ konsantrasyonu ve pH değişimi [T= 25 °C, Zn ²⁺ :Na ₂ S 1:1 (mol), süre 1 saat].....	39
Şekil 5.9 :	Çöktürme deneylerinde kademeli ayırma pH etkisi [10]. [Çöz. no III, Me ²⁺ :Na ₂ S 1:1,5 (mol), T= 25 °C, süre 1 saat].....	41
Şekil 5.10 :	Çözelti metal iyon konsantrasyonu ve pH değişimi. [Çöz. no III, Me ²⁺ :Na ₂ S 1:1,5 (mol), T= 25 °C, süre 1 saat].....	42
Şekil 5.11 :	Çözelti metal iyon konsantrasyonu ve pH değişimi. [Çöz. no III, Me ²⁺ :Na ₂ S 1:1,5 (mol), T= 25 °C, süre 1 saat].....	42
Şekil 5.12 :	Na ₂ S'in çöktürme verimine etkisi [Çöz. no I, Me ²⁺ :Na ₂ S 1:1 (mol), T=25 °C, süre 1 saat, pH 2,5;pH 5,75].....	43
Şekil 5.13 :	Na ₂ S'in çöktürme verimine etkisi [Çöz. no II, Me ²⁺ :Na ₂ S 1:1 (mol), T=25 °C, süre 1 saat, pH 2,5;pH 5,5]	44
Şekil 5.14 :	Na ₂ S stokiyometrisinin çöktürme verimine etkisi [Çözelti no III, Me ²⁺ :Na ₂ S 1:1,75 (mol), T=25 °C, süre 1 saat, pH 2,2;pH 5,3].....	45
Şekil 5.15 :	Reaksiyon süresinin çöktürme verimine etkisi [Çözelti no III, Me ²⁺ :Na ₂ S 1:1,5 (mol); süre 1 saat].....	46

Şekil 5.16 : Reaksiyon süresinin çöktürme verimine etkisi [Çözelti no III, Me ²⁺ :Na ₂ S 1:1,5 (mol); süre 2 saat]	47
Şekil 5.17 : Atık çözeltide pH değişiminin çöktürme verimine etkisi [Me ²⁺ :Na ₂ S 1:1,75 (mol); T=25 °C, süre 1 saat]	48
Şekil 5.18 : pH 2,3'te çöken partiküllerin XRD difraktogramı [Me ²⁺ :Na ₂ S 1:1,75 (mol); T=25 °C, pH 2,3, süre 1 saat].....	49
Şekil 5.19 : pH 5,3'te çöken partiküllerin XRD difraktogramı [Me ²⁺ :Na ₂ S 1:1,75 (mol); T=25 °C, pH 5,3, süre 1 saat]	49
Şekil 5.20 : Atık çözeltide Na ₂ S stokiyometrisinin çöktürme verimine etkisi [pH 2,3; T=25 °C, süre 1 saat]	50

ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDA BAKIR, NİKEL, ÇİNKO SÜLFÜR SELEKTİF ÇÖKTÜRME ŞARTLARININ OPTİMİZASYONU

ÖZET

Madencilik, elektrokaplama, metal son işlem ve rafineri atık sularının arıtılması ve içeriğindeki metallerin geri kazanılması; doğal kaynakların korunumu ve tasarruflu kullanımı açısından çok önemlidir. Bu amaçla endüstriyel atık sulardan kimyasal çöktürme yöntemiyle metallerin ayrımı ve geri kazanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Temel uygulamaları oldukça iyi bilinen hidroksit çöktürme endüstride ön plana çıkmaktadır. Ancak uygulama kolaylığı, ekonomik ve kontrollü sistem kurabilme gibi avantajlar sağlamasına rağmen metal hidroksit çamurlarının oluşturduğu yüksek hacimli son atıklar, atık yönetimde uzun vadede önemli problemlere neden olmaktadır. Hidroksit çöktürmeye alternatif, geniş pH aralıklarında metal iyonlarını çöktürme imkanı sağlayan, hızlı reaksiyon verebilen, çöktürme sonrası eldelenen çökeltilerinin ergitmeye beslenerek veya ikincil hammadde olarak geri kazanılabileceği, Na_2S gibi ucuz kimyasallarla gerçekleştirilebilen, düşük pH'larda yüksek çözünürlük farkı gösteren metal sülfürlerin çöktürülmesi önemli hale gelmektedir. Asidik atık çözeltilerde, düşük pH'larda kademeli metal ayrımı sağlayarak ağır metallerin geri kazanılması, ardından çözeltide pH'ın uygun derecede yükseltilerek hidroksit çöktürme işlemiyle sözü geçen metallerin atık su deşarj limitlerinin altına indirilmesi, çevreye duyarlı ve ekonomik olarak gerçekleştirilebilecek önemli bir yöntemdir. Bu tez kapsamında da yapılan deneylerin amacı rafineri prosesleri atık sularında Na_2S sülfür kaynağı kullanılarak; bakır, nikel ve çinkonun selektif sülfürleme yöntemiyle ayrımıdır.

Deneysel verilerin belirlenmesi ve reaksiyonların gerçekleştiği potansiyel ve pH değerlerinin tanımlanması için öncelikle FactSage programında oda sıcaklığı esas alınarak $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$, $\text{Ni-S-H}_2\text{O}$, $\text{Zn-S-H}_2\text{O}$, $\text{Cu-Ni-S-H}_2\text{O}$, $\text{Ni-Zn-S-H}_2\text{O}$ Eh-pH diyagramları çizilmiştir. Böylece tek metal iyonu ve karışık metal iyonları içerikli sentetik çözeltilerde gerçekleştirilen çöktürme reaksiyonları için optimum pH aralıkları belirlenmiştir. Ardından yapılan deneysel çalışmalar üç başlıkta incelenmiş olup ilk iki adımda sentetik hazırlanan çözeltilerde çalışılarak proses şartlarının optimize edilmesi hedeflenmiştir. İlk adım olarak tek metal iyonu içerikli sentetik çözeltilerde optimize edilen pH ve Na_2S stokiyometrisi değerleri, ikinci adımda karışık metal iyonları içerikli üç farklı tipte sentetik çözeltide denenmiştir. Buradan elde edilen verilere dayanarak son adımda rafineri prosesleri atık çözeltisinde selektif çöktürme deneyleri gerçekleştirilmiş ve çöktürme verimi yorumlanmıştır.

Metal iyonlarının Na_2S kullanılarak çöktürülmesi esasına dayanan çalışmada en önemli iki etken pH'ın ve çözeltideki serbest sülfür iyonunun kontrolü olarak tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalarda pH'ın kontrolü reaksiyon öncesi pH elektrodu ile sağlanmıştır. Belirlenen selektif çöktürme pH aralıkları, CuS için pH 2-2,5; NiS ve ZnS için de pH 5,3-5,5'tir. Kontrol maksatlı karışık metal iyonları içeren sentetik çözelti çöktürme deneylerinde pH 5,75'e kadar çıkmıştır. Bu aralıklarda gerçekleştirilen deneylerde Cu^{2+} iyonları için pH 2,3'ün; Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonları içinse pH 5,3'ün en yüksek çöktürme verimini sağladıkları tespit edilmiştir.

Çözeltiye eklenen Na_2S iyonunun etkisini incelemek üzere gerçekleştirilen deneylerde artan stokiyometri ile çöktürme verimi artarken, atık çözeltide selektif ayırım oranının artan Na_2S stokiyometrisi ile azaldığı gözlemlenmiştir. Na_2S stokiyometrisine bağlı yapılan karışık metal iyonları içerikli deneylerde ve atık çözelti deneylerinde, stokiyometrinin düşük olması halinde bile tüm metal iyonları tarafından paylaşıldığı görülmüştür.

Deneysel çalışmaların sonucunda 10 g/L Cu^{2+} , 0,3 g/L Ni^{2+} ve 3 g/L Zn^{2+} içeren rafineri kaynaklı atık çözeltisinde pH 2,3'te Cu^{2+} iyonları yaklaşık %100 CuS olarak çökerken çözeltideki Cu^{2+} konsantrasyonu 40 mg/L'ye düşmüştür. Çözeltideki Ni^{2+} konsantrasyonu pH 2,3'te %44 azalırken, Zn^{2+} konsantrasyonu %52 azalmıştır. Çözelti pH'ı 5,3'e ayarlandığında; çöktürme reaksiyonları sonucu Cu^{2+} konsantrasyonu 0,4 mg/L'ye, Ni^{2+} 4 mg/L'ye, Zn^{2+} 'nin 6 mg/L'ye düştüğü belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda optimize edilen pH ve Na_2S değerlerinde çözeltideki metal iyon konsantrasyonunun pH yükseldikçe azaldığı ancak selektif ayırım için uygun oranın sağlanamayarak metal iyonlarının birlikte çöktürüldüğü görülmektedir.

Bu çalışmanın sonuçlarına dayanarak optimize edilen metal sülfür çöktürme işleminin uygulama kolaylığı, ucuz sülfür reaktifi sağlanması ve hızlı reaksiyon gösterme gibi temel nedenlerle rafineri prosesleri atık sularında hidroksit çöktürmeye alternatif olarak kullanımı önerilmektedir.

OPTIMIZATION OF SELECTIVE COPPER, NICKEL AND ZINC SULPHIDE PRECIPITATION OF INDUSTRIAL WASTEWATER

SUMMARY

Treatment of wastewater which arises from mining, electroplating, metal finishing and refining processes, is crucial with the aim of conservation and reuse of natural resources. For this purpose, metal separation and recovery from industrial effluents with using the method of chemical precipitation is becoming common day by day. It is known that industrial treatment and recovery methods such as electrochemical applications are required to make technological investments which cause to large amount of costs and also have disadvantages related to adapt to the challenges of different processes. Hydroxide precipitation, which has basic applications fairly well known, stands out in the industry. Although the process has an ease of application and ability to create an economical controlled system, it creates high volumed sludge wastes and related long term waste management problems.

Metal sulphide precipitation is an alternative way, providing the possibility of precipitation of metal ions in a wide pH range and capable of rapid precipitation. Also metal sulphide precipitates which are obtained from precipitation process can be reused with feeding to the melting process. The process is realized with cheap chemicals such as Na_2S and shows high solubility differences in low pH values. As a consequence of these advantages, metal sulphide precipitation is becoming increasingly important. Providing selective recovery of heavy metals from acidic wastewater solutions in low pH values as following raising pH value and precipitation of metal hydroxides ensure decreasing the values below to wastewater discharge limits. Thus the process becomes environmentally friendly and an economical method. The scope of this thesis the purpose of experiments is recovery of copper, nickel and zinc selective sulphide precipitation with using Na_2S as sulphur resource.

For the investigation of experimental datas and identification of reaction potentials and pH values, Eh - pH diagrams of Cu-S- H_2O , Ni-S- H_2O , Zn-S- H_2O , Cu-Ni-S- H_2O , Ni-Zn-S- H_2O , which based on room temperature, were drawn with FactSage programme. In this way, the optimum pH range for the precipitation reactions, which are performed in the synthetic solution and contain single metal ion or mixed metal ions, determined.

Then experimental studies were carried out in three groups. First two group studies have been examined by working in synthetic solution to optimize process conditions. As the first step, pH and Na_2S values optimized in single metal ion contained synthetic solutions. Also reaction time was determined with experimental studies. For the following step, all three types of metal ions were tested in synthetic solutions.

Based on data obtained from first two stages, last experiments were carried out as selective sulfide precipitation from refinery waste solutions and precipitation efficiency was determined.

Main steps of experiments were explained with a diagram in thesis. For preparation of synthetic solutions $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Merck chemicals and Na_2S were distilled in determined volume of water. During experimental studies all pH adjustments made with w %10 NaOH and w %10 H_2SO_4 solutions. But last group of experiments were held in strong acidic refinery waste solutions. That made the pH adjustment step a bit more complicated. Because of this during industrial applications the waste water solution buffer action should be taken into account. After pH adjustment, Na_2S solution were added to main solution and reaction started. Then the solution filtered and precipitates watered, dried and analyzed. Also residual solution was analyzed and residual metal ion concentration were calculated.

Experimental studies with the aim of reaction time investigation proved that precipitation rates are quite high beginning from first minutes. Total metal sulphide precipitation reactions complete around 45 minutes to 60 minutes. These results show that metal sulphide precipitation reactions occur quickly when they compared with the other precipitation reactions.

The most two important factors which affect precipitation of metal ions by using Na_2S , are determined as controlling the pH and free sulphide concentration in the solution. During experimental studies, the pH of solution measured by pH electrode before the reaction started. However pH electrodes, which could be integrated to the system, are suggested to use in industrial applications due to the controlling difficulties at high volume rates. In this way subsequent pH variations during the reactions can be prevented, sulphide ion species can be followed and potential hazardous gas (H_2S) formation can be controlled. Also the system required to have a homogeneous mixing usage.

For the sulphide precipitation with Na_2S from synthetic solutions, firstly copper ions precipitated as CuS between pH 2-2,5; then nickel ions as NiS and zinc ions as ZnS were precipitated in pH 5,3-5,5. Over these pH values with the aim of controlling the results, pH tried through 5,75 as maximum point. All pH varied experiments showed that around optimized pH range precipitation efficiency increases through the maximum value of range. However it was observed that while pH value changes up to maximum value in the range, selectivity decreases. Consequently, for Cu^{2+} ions in pH=2,3, Ni^{2+} ions and Zn^{2+} ions in pH=5,3 high yield was obtained.

Another parameter is the effect of Na_2S ions which are added through the solution. When the experiments are made for examine this effect, precipitation efficiency increases with the rising stoichiometric amount. When the stoichiometry metal ions in the solution (mol) : Na_2S ions (mol) in the solution increased to 1:1,75 the maximum precipitation yield obtained. But access free sulphide ions shared by all metal ions in mixed and wastewater solutions. On the other hand, during precipitation from wastewater solutions selectivity rate decreases with rising Na_2S stoichiometric amount. The mixed metals synthetic solution experiments and wastewater solution experiments show the same result according to rising Na_2S stoichiometric amount.

Even though Na_2S stoichiometric amount is less more than one to one, all metal ions react with free sulphide in the solution. In case optimized pH values are not provided in the system strangely free sulphide ions are shared by all metal ions thus coprecipitation occurs. From this point of view, in industrial applications it could be required to measure free sulphide ion concentration in the system by using a selective ion electrode or a vessel design which allows homogeneous sulphide ion distribution.

As the last part of the experimental studies, refining wastewater solutions are treated. This refining wastewater solution contains 10 g/L Cu^{2+} , 0,3 g/L Ni^{2+} ve 3 g/L Zn^{2+} ions. For the precipitation of copper ions from wastewater solution in pH=2,3 as CuS with approximately 100% efficiency and the residual copper ion concentration in the solution decreased to 40 mg/L. In pH=5,3 residual nickel ion concentration in the solution decreased to 4 mg/L and 44% precipitation efficiency achieved. When the precipitation reaction completed in pH=5,3 the residual zinc ion concentration in the solution decreased to 6 mg/L and precipitation efficiency rate as 52% obtained. These results proof that in optimized pH and Na_2S stoichiometric amount values, residual metal ion concentrations in the solutions decreases with rising pH however available selectivity rate is not achieved and metal ions coprecipitate.

Add more, precipitates which held in pH 2,3 characterized with XRD and showed CuS and Cu_2S peaks. When pH in solution increased to 5,3 precipitates showed $\text{NiS}_{33,3}\text{Zn}_{32,3}$ peaks.

According to these thesis experimental results, optimized metal sulphide precipitation process with main reasons as basic application, high reaction rates, economical sulphide resources is suggested to use in refining waste water solutions as an alternative way to the hydroxide precipitation process.

1. GİRİŞ

Günümüzde endüstriyel atık sularda biriken ağır metaller, endüstrinin önemli sorunlarından birisidir. Bu metallerin çevreye duyarlı uygulamalar geliştirilerek geri kazanılması veya tolerans limitlerin altında tutularak deşarj edilmesi gerekmektedir. Başlıca ağır metaller arasında bulunan bakır, nikel, çinko; rafineri, madencilik, elektronik ve elektrokaplama işlemleri atık sularında yüksek miktarlarda bulunmaktadır. Bu metallerin endüstriyel atık sulardan geri kazanım ve bertarafında kimyasal çöktürme başta olmak üzere elektrokazanım, solvent ekstraksiyon, iyon değişimi, ters osmoz gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında kimyasal çöktürme diğer yöntemlere göre uygulamaları temelde kolay bir prensibe dayanmakta olup atık su içeriğindeki metal çeşidi ve konsantrasyonuna bağlı olarak, endüstriyel uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir.

Metal iyonları endüstriyel atık sulardan kimyasal çöktürmeyle; çözünmeyen tuzlar, metal hidroksitler veya metal sülfürler olarak ayrılmaktadır. Metal hidroksit çöktürme; otomatik pH kontrolü, düşük maliyetli yatırım ve uygulama kolaylığı gibi nedenlerle endüstride yoğun olarak tercih edilmektedir. Buna rağmen reaksiyon sürelerinin kısılalığı, düşük pH'larda atık suda düşük metal iyon konsantrasyonuna inilmesi, oluşan çökeltilerin hidroksit çamurlarına göre daha kolay kıvamlaşma, yıkanma karakteristikleri göstermeleri ve özellikle selektif metal ayırımına olanak sağlaması sayesinde metal sülfür çöktürme yöntemi avantajlı hale gelmektedir. Ayrıca metal sülfür çöktürürken kompleks ve şelatlayıcı yapıların ortamda varlığı hidroksit çöktürürken olduğu gibi prosesi etkilemez. Sülfürler, kromatların ve dikromatların kromun +3 değerine redüklenmeksizin ayrılmasını sağlamaktadır.

Metal sülfür çöktürmede temel olarak üç önemli etken vardır: Bunlar seçilen metal için optimum pH'ın belirlenmesi, sülfür kaynağının seçimi ve sülfür reaktifinin uygun dozda beslenmesidir. Diğer dikkat edilmesi gereken hususlar; metallerin karakteristik çözünme davranışlarına göre değişebilen bölgesel aşırı doymuşluklar ve

bunu önleyici önlemler, çözeltilerde serbest sülfür iyon konsantrasyonunun kontrolü gibi partikül yüzey ve boyutunu da öncelikli etkileyecek etmenlerdir.

Bu çalışmada bakır, nikel ve çinko içeren endüstriyel atık sularda, Na₂S sülfür reaktifi kullanılarak bakır, nikel ve çinko sülfürün selektif çöktürme şartları incelenmiştir. İlk adımda, FactSage programı kullanılarak Eh-pH diyagramları ve bu metallerin birlikte buldukları bölgelerde sülfürlenme davranışları tespit edilmiştir. Daha sonra sentetik hazırlanan tek metal iyonu içerikli çözeltilerde uygun pH ve Na₂S stokiyometrisi parametreleri incelenmiş olup takiben sentetik karışık metal iyonları içeren çözeltilerde her bir metalin selektif çökme karakteristikleri farklı pH ve konsantrasyonlarda denenmiştir. Eldelenen verilerle optimize koşullarda, rafineri işlemlerinden gelen 10 g/L Cu²⁺, 3 g/L Zn²⁺ ve 0,3 g/L Ni²⁺ içerikli atık çözeltilerde pH 2,3'te ve pH 5,3'te selektif metal sülfür çöktürme incelenmiştir.

Yapılan bu tez çalışması kapsamında hedef; sentetik çözeltilerde bakır, nikel ve çinko sülfürün selektif çöktürme şartlarını optimize ederek proses adımlarını tanımlamak ve bu yöntemi yüksek oranda bakır, nikel, çinko içeren rafineri atık sularında uygulamaktır. Bu sayede atık sulardan metalik değerlerin metal sülfürler halinde geri kazanımı ve yeniden değerlendirilmesi amaçlanmaktadır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Endüstriyel Atık Sular

Günden güne artan sanayileşme ve sayıca çoğalan üretim prosesleri beraberinde yoğun miktarlarda endüstriyel atığı ortaya çıkartmaktadır. Bu atıkların depolama problemleri ve alıcı ortamla birleşip suya, toprağa ve havaya karışma ihtimalleri; doğal kaynakların kullanımını açısından da sorunlar yaratmaktadır.

Endüstriyel atık sular, alıcı su ortamı kirliliğinin önemli bir kaynağıdır. Geçtiğimiz yüzyıl içerisinde yüksek miktarlarda atık su göllere, nehirlere ve sahillere boşaltılmıştır. Bu durum ciddi çevre sorunlarına neden olmuş, alıcı su ortamında olumsuz etkiler oluşturarak insan yaşamına ve ekosisteme zarar vermiştir [1].

Endüstriyel atıksular, çeşitli üretim proseslerinden çıkan ya da soğutma işlemi kaynaklı önemli miktarda ağır metal içerikli atıklar olup metal endüstrisi atık sularıdır. Endüstriyel atık sularda en yaygın bulunan metaller; Kurşun (Pb) Kadmiyum (Cd), Bakır (Cu) ve Çinko (Zn) 'dur [2]. Bu atıklar öncelikli olarak elektronik, elektrokaplama, metal son işlem ve metal işleme endüstrilerinden kaynaklanmaktadır. Kuyumculuk ve madencilik sektöründen gelen atık sular da bu endüstriyel atıklar kapsamında yer alır. Bu atık sularda bulunan ağır metallerin direkt alıcı ortamla teması veya burada biriktirilmesi canlı yaşamı üzerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır [3].

Bu bölümde, endüstriyel atık sular yoğun oldukları proseslere göre sınıflandırılıp bu sulardan ağır metallerin giderilmesi için var olan yöntemler incelenmiştir.

2.1.1 Madencilik prosesleri atık suları

Asit maden drenajı (AMD) olarak bilinen düşük pH'lı maden atık suları; pirit, sfalerit, kalkopirit gibi sülfürlü minerallerin hava ve suyla teması sonucu oksitlenmesi ve sülfür mineralleriyle beslenen bakterilerin oksidasyon hızını artırmalarıyla oluşan doğal drenajlardır. Hava ve su temasıyla asitlik değerleri yükselen ve çözünmeyen ağır metalleri ve sülfatları barındıran bu sular çevreyi

olumsuz etkilemektedir. Özellikle bitki ve balıklar üzerinde zararlı etki gösteren bu atık sular, aynı şekilde yer altı sularının kirlenmesine de sebep olmaktadır [4]. Kömür ve cevher madenleri proseslerinden doğan AMD'lerin işlenmesi oldukça zor ve maliyetlidir [5]. Bu atık suların arıtılmasında en yaygın kullanılan yöntem kireçle nötralizasyondur. Fakat yüksek miktarlarda hidroksit çamurlarının ve alçı taşının oluşumu önemli sorun teşkil etmektedir. Bu problemi çözmek üzere; ağır metalleri bağlayan ligantların sentezi ve kararlı metal-ligand bileşimleri oluşturmak üzere çalışmalar yapılmaktadır [6].

2.1.2 Metal son işlemleri endüstrisi atık suları

Metal son işlemleri endüstrisi, su kullanımı fazla miktarda ve ağır metal konsantrasyonu yüksek olan bir endüstridir. Banyo bileşimlerinde ve atık sularda yer alan bu metallerin geri kazanılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Atık su kalitesi arıtma yatırımları ve ekonomik açıdan bakıldığında bu yöntemler avantajlı olup uygulamaları giderek artmaktadır [7].

2.1.3 Elektrokaplama prosesi atık suları

Özellikle yüksek oranda krom ve ağır metal içeren bu atık suların işlenmesi oldukça yaygın bir problemdir. Krom bileşikleri, su kaynakları ve toprak üzerinde kirlenmeye sebep olan bir unsur olup çevreye zarar vermektedir. Bu atık suların işlenmesinde iyon değişimi, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektroliz ve ters ozmos yöntemleri verimli sonuçlar sağlamaktadır [8]. Ancak bu atık suların kompleks yapılarından dolayı yaygın olan bu yöntemlerden hiçbiri metallerin tamamının kademeli ayırımına fırsat vermemektedir [9]. Genel bu uygulamalardan farklı bir yaklaşım olarak, Fukuta ve diğerleri (2006) Cu, Ni ve Zn metallerinin kullanıldığı elektrokaplama proseslerinden sülfür reaktifleri ile selektif metal sülfür çöktürmeyi incelemişlerdir [10].

2.1.4 Rafineri prosesleri atık suları

Düşük pH'lı rafineri atık suları, yüksek oranlarda amonyum içerdiklerinden ve metal amin kompleksleri bulunduklarından nötralizasyon ile işlenmeleri mümkün olmamaktadır. Ancak bu atık sular içeriklerine bağlı olarak demir ve alüminyum tozları ile sementasyon, nötralizasyon, redüksiyon gibi yöntemlerin biraraya getirildiği sistemlerde işlenebilmektedir. Fazlaca teknik problem barındıran ve oldukça maliyetli olan değerli metal geri kazanımı genellikle ihmal edilmektedir.

Ancak doğal kaynakların ve çevrenin korunması açısından bu suların işlenmesi gereklidir [11].

Rafineri atık sularında altın, gümüş, paladyum, platin, iridyum gibi değerli metaller bulunmasının yanında ekonomik olarak soy metaller kadar pahalı olmamalarına karşın bakır, nikel, çinko gibi ekonomik olarak değerlendirilebilir metaller de bulunmaktadır. Kompleks bileşik içermeyen atık sularda değerli metallerin kazanımından sonra geriye kalan atık proses suları, kimyasal çöktürme ile işlenebilmektedir. Bu çalışmada da bakır, nikel, çinko içerikli rafineri atık sularından metal sülfür çöktürme yöntemiyle Cu, Ni ve Zn'nin geri kazanımı incelenmiştir.

2.2 Endüstriyel Atık Sulardan Metal Giderme Yöntemleri

Metal hidroksit olarak çöktürülen metallerin filtrasyon problemleri uygulayıcıları farklı yöntemlere yöneltmiştir. Temelde atık sulardan metal iyonlarının giderilmesi ve geri kazanımına yönelik uygulanan işlemler biyolojik, kimyasal ve fiziksel olarak üç ana grupta incelenmektedir. Endüstriyel uygulamalar ise elektrokazanım, elektrodializ, ters osmoz, iyon değişimi, koagülasyon, solvent ekstraksiyon, ters osmoz, H₂O₂ ya da Ozon ile oksidasyon, fotokatalitik bozundurma, adsorpsiyon, membranla filtrasyon olarak sıralanabilmektedir [12,13]. Özellikle son zamanlardaki çalışmalar fiziksel ve kimyasal proseslerin biraraya gelmesi ile karışık uygulamalardan oluşturulmaktadır. Ancak proseslerin yüksek maliyetleri ve atık problemlerinden dolayı teknolojik yöntemlerde geniş çaplı uygulamalar yapılamamaktadır. Atıkların kompleks yapıları sebebiyle tek bir proses uygulanması ekonomik olmayıp farklı proseslerin birleştirilmesiyle oluşturulan sistemler tercih edilmektedir [2].

2.2.1 Endüstriyel atık suların kimyasal çöktürme yöntemiyle işlenmesi

Kimyasal çöktürme, endüstriyel atık sulardan metallerin giderilmesinde en yaygın kullanılan yöntemdir [14]. Prosesin farklı atıklara göre dizayn edilebilir, farklı durumlarda kullanılabilir ve düşük maliyetli oluşu endüstride kullanımı için en önemli avantajlarıdır. Kimyasal çöktürme yöntemleri genellikle çözünmeyen metal tuzlarının, metal hidroksitlerin ya da metal sülfürlerin çöktürülmesi olarak üç farklı başlıkta incelenmektedir.

Atık sulardan kimyasal çöktürme ile metal gideriminde en yaygın kullanılan kimyasal çöktürme tekniği özellikle gelişmekte olan ülkelerde hidroksit çöktürmedir. Alkali ortamda çözeltiye CaO, Ca(OH)₂ ya da NaOH eklenmesiyle reaksiyon gerçekleşir. Metal hidroksitlerin düşük çözünürlük değerlerine sahip oluşu, uygulamalarının kolay ve ekonomik oluşu, otomatik pH ayarlama kolaylığı sağlamaları endüstride en çok tercih edilen kimyasal çöktürme yöntemi olarak nötralizasyonu öne çıkartmaktadır. Ancak oluşan hidroksit çamurlarının aşırı hacimde olması ve bu atıkların uzun vadede çevreye olumsuz etkilerinden dolayı bertaraf edilme ihtiyacı, kireçle uygulamanın getirdiği ekstra maliyetler, 80li yıllardan sonra gelişmiş ülkelerde uygulamanın özellikle büyük işletmeler tarafından terk edilmesinin temel nedenleridir [15].

Metal sülfür çamurlarının metal hidroksit çamurlarına göre daha iyi kıvamlaşma ve yıkanma özelliklerinin oluşu, birbirinden farklı pH aralıklarında düşük çözünürlük değerleri göstermeleri ve dolayısıyla daha fazla kademeli çöktürme olanağı yaratmaları, hızlı reaksiyon göstermeleri ve CuS gibi çökeltilerin ergitmeye beslenebilir yapıda olması bu yöntem üzerinde çalışmalar yapılmasını teşvik etmiştir.

Elektrokimyasal yöntemler, adsorbanlar, membran teknolojisi veya solvent ekstraksiyon gibi daha bütünlük sistemlerle kıyaslandığında kimyasal çöktürmenin bir enerji maliyeti ya da ekstra bir kimyasal ihtiyacı olmamaktadır. Bu nedenle operasyon maliyetleri nispeten düşüktür. Uygulamalar için geniş alan ihtiyacı daha azdır. Fakat kullanılan kimyasalların hacmi ve oluşan atıkların değerlendirilmesi gerekliliği, kimyasal çöktürmede uygulama kolaylığının yanı sıra daha az atık oluşturan bir prosesi geliştirmeye yönlendirmektedir.

2.2.2 Endüstriyel atık suların işlenmesinde diğer yöntemler

Elektrokimyasal yöntemlerinden olan elektrokazanım yönteminde bazı atık çözeltilerde bulunan metaller bu yöntemle çözünmeyen anotlar sayesinde geri kazanılabilmektedir. Bakır tel çekme prosesinde asidik yüzey temizleme banyolarında, oksidanların kullanılması bir süre sonra metalin dağlanarak banyoya geçmesine sebep olur. Asit kullanımı arttıkça banyoda biriken bakır miktarı da artmaktadır. Bu nedenle bir süre sonra banyonun değişmesi ya da temizlenmesi ihtiyacı doğar [16].

Elektrokoagülasyon ise alüminyum ya da demir iyonlarının alüminyum veya demir elektrotlardan elektriksel çözünmesiyle koagülantların oluşturulması temeline dayanan arındırma prosesidir. Metal iyonlar anotta çözünürken, katottan H₂ gazı çıkar. H₂ gazı aynı zamanda floküle partiküllerin yüzeyde yüzmesine yardımcı olur. İşlenmiş sulardan çöktürülmüş çamurun ayrımı bu yöntemle mümkündür ve bu yöntem elektroflokülasyon olarak da isimlendirilmektedir [17]. Elektroflotasyon, özellikle maden endüstrisi atık sularının işlenmesinde kullanılmakta olan bir yöntemdir. Bu yöntemin prensibi atık suda elektroliz yardımıyla çözeltide oluşan küçük O₂ ve H₂ gazı baloncuklarıyla kirleticilerin yüzeye taşınmasıdır [17].

Ağır metalleri adsorbanlarla yüzeyde tutarak endüstriyel atık sulardan arındırma bir diğer yöntemdir. En yaygın bilinen adsorblayıcı pirinç çeltiğidir. Çeşitli bitkilerin kimyasallarla modifikasyonu sonucu, yüzey aktif noktalarının sayısı artırılıp iyon değişim ve metal yüklenme kabiliyetleri arttırılmaya, düşük maliyetli adsorbanlar üretilmeye çalışılmaktadır. Ancak bunun için harcanan kimyasallar ve modifikasyon için uygulanacak yöntemlerin maliyetleri önem kazanmaktadır [18].

Endüstriyel atık suların arıtımında sıvı iyon değiştiriciler de kullanılmaktadır. Özellikle Cd, Cr ve Zn metallerinin arıtımında tercih edilmektedir. İyon değiştiricilerin kullanımıyla atık suların arıtılması ekonomik kaygılar nedeniyle ticari uygulamalarda tercih edilmemektedir. Ancak iz miktarlarda metal iyonları içeren, yüksek kalitede işlenmiş atık suların yeniden kullanımı için bu uygulamalar kullanıma uygundur [19]. Membran teknolojisi ise bir diğer uygulanan yöntemdir. Yüksek arıtma ve atık giderim oranı sağlamaktadır. Yatırım maliyetleri yüksek olmasına rağmen genişletilebilir kullanım alanları açısından avantajlıdır.

2.3 Kimyasal Çöktürme

Çözeltideki metal katyonlarının metal anyonlarıyla reaksiyonu sonucu sınırlı çözünürlüklere sahip iyonik bileşiklerin eldelenmesi işlemine “kimyasal çöktürme” denir. Temel uygulamaları 1800'lere dayanmaktadır [20].

Suların sertlik dengelerinin ayarlanması, atık suların işlenmesi gibi işlemlerin yanı sıra kimyasal tozların, pigmentlerin, katalizörlerin ve ilaçların üretiminde kullanılan bir üretim yöntemidir [21]. Kimyasal çöktürmeyi belirleyen temel faktörler; Çözünürlük çarpımı, sıcaklık, partikül yükleri ve zaman olarak sıralanabilir.

Çözünürlük çarpımı kendi içinde sıcaklığın bir fonksiyonudur. Zaman ise reaksiyon kinetiği ve karıştırmaya bağlı olarak değişmektedir. Proses adımlarını ise sırasıyla çekirdeklenme, kristal büyümesi ve partikül olgunlaşması oluşturur [22].

Çökme mekanizması homojen çekirdeklenme ve heterojen çekirdeklenme olarak temelde ikiye ayrılır. Homojen çekirdeklenme; çözelti içindeki aynı türden taneciklerin yeterli aktivasyon serbest enerjisiyle kritik yarıçapa ulaştıkları anda oluşturdukları kümelenmedir. Heterojen çekirdeklenmede ise tanecikler var olan çekirdeklerin yüzeyine tutunarak, gereken enerjiye sahip olduğunda kritik yarıçapa ulaşmakta ve çekirdek oluşturmaktadır. Bu iki mekanizmada da çekirdeklenme sonucu oluşan partiküller oldukça küçüktür. Bu çekirdeklerin kristal büyümesi ve aglomerasyonu sonucu daha büyük partiküller oluşturulabilir [15, 21]. Atık suların işlenmesinde metal hidroksit, metal sülfür ve çözünmeyen tuzların çöktürülmesi kimyasal çöktürmenin bilinen temel uygulamalarıdır.

Metal sülfürlerin, metal hidroksitlerin ve diğer metal tuzlarının belirli sıcaklık altında çözünme davranışlarını belirleyen en önemli faktör çözünürlük çarpımlarıdır. İdeal şartlar altında, 25 °C’de bazı metallerin hidroksit ve sülfür tuzlarının çözünürlük çarpımları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Metal tuzlarının çözünürlük çarpımları [3].

Metal iyonu	K_{çç}, MeS_x	K_{çç}, Me(OH)_x
Al ³⁺	-	3.16x10 ⁻³⁴
Ca ²⁺	-	6.46x10 ⁻⁶
Cd ²⁺	1.58x10 ⁻²⁶	4.47x10 ⁻¹⁵
Co ²⁺	5.01x10 ⁻²²	1.26x10 ⁻¹⁵
Co ³⁺	-	3.16x10 ⁻⁴⁵
Cr ³⁺	-	1.58x10 ⁻³⁰
Cu ¹⁺	2.00x10 ⁻⁴⁸	-
Cu ²⁺	7.94x10 ⁻³⁷	4.79x10 ⁻²⁰
Fe ²⁺	7.9x10 ⁻¹⁹	7.94x10 ⁻¹⁶
Fe ³⁺	-	1.58x10 ⁻³⁹
Mn ²⁺	3.16x10 ⁻¹¹	1.58x10 ⁻¹³
Ni ²⁺	4.0x10 ⁻²⁰	6.31x10 ⁻¹⁶
Pb ²⁺	3.16x10 ⁻²⁵	-
Zn ²⁺	2.00x10 ⁻²⁵	3.47x10 ⁻¹⁷

Endüstride en çok kullanılan yöntem metal hidroksit çöktürmedir. Çöktürülen maddenin cinsine göre (hidroksit, sülfür, karbonat) ideal çökme pH'ı değişir. Bu nedenle pH; çökmeyi belirleyici parametreler arasında yer almaktadır.

Kimyasal çöktürme, kullanılan ekipman ve malzemelerinin iyi bilindiği bir teknolojidir. Kullanılan kimyasallar, özellikle kireç ucuzdur. Tamamıyla kapalı, kendiliğinden kontrollü, ucuz ve az bakım gerektiren, sadece kullanılan kimyasalların yenilenme ihtiyacının duyulduğu sistemlerdir. Buna rağmen, alkaliniteye bağlı olarak değişen farklı reaksiyonlar, kullanılan kimyasalların dozlanması, uygun oranda ayarlamayı zorlaştıran ve modifikasyon gerektiren durumlar teknolojinin olumsuz yönleridir. Korozif kimyasallarla çalışmak operatörlerin güvenlik önlemlerinin artırılmasını gerektirmektedir. Eklenen kimyasallar özellikle kireç, çamur hacmini artırıcı etki yapmaktadır. Yüksek oranlarda kimyasalın işletme bölgesine taşınma ihtiyacı ve koagülasyon için eklenmesi gerekli polimerlerin pahalı olması yöntemin diğer dezavantajlarıdır [23].

2.3.1 .Çözünmeyen tuzların çöktürülmesi

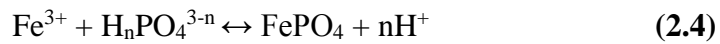
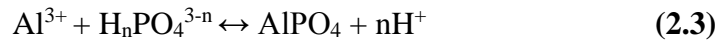
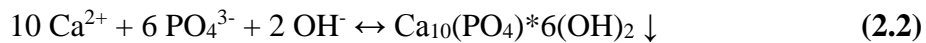
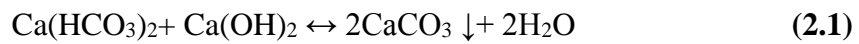
Kimyasal çözeltilerde metallerin çözünmeyen sülfat, kromat ve karbamat tuzları olarak çöktürülmesi bir diğer kimyasal çöktürme yöntemidir. Kimyasal çözeltilerde, sülfatların düşük çözünürlük değerleri sayesinde Ba^{2+} , Pb^{2+} ya da Ca^{2+} iyonlarıyla çözünmeyen tuzlar olarak çöktürülerek giderilmesi mümkündür. Ancak Ba^{2+} ve Pb^{2+} 'nin oluşturacağı bileşiklerin zehirli etkileri olabilmektedir. Fakat Ca^{2+} ile yapılacak çöktürmede sülfatlar kireçtaşı olarak çöktürülebilmekte, atık su deşarj limitlerine indirilebilmektedir. Çöktürülen çamurların yeniden kullanılabilmesi bu yöntemi tercih edilir hale getirmektedir [24].

Metaller, çeşitli kimyasal çözeltilerde $(CO_3)^{2-}$ iyonlarıyla çözünürlükleri oldukça düşük tuzlar oluştururlar. Galvaniz tesislerinden çıkan yüzey temizleme atık çözeltilerinin çevreye verilmeden önce içerdikleri metal iyonlarının geri kazanılmak üzere kimyasal çöktürmeyle işlenmesi bu prensibi destekleyen bir yaklaşımdır. Fe^{2+} ve Zn^{2+} içerikli bu atıklardan demirin götit olarak nötralizasyon ile çöktürülmesinden sonra geride kalan Zn^{2+} iyonları $ZnCO_3$ olarak çöktürülür ve bu şekilde çözeltiden giderilmeleri mümkündür. Oluşan çinko karbonatın kolay filtre edilebilir olması ve bu bileşikten diğer çinko kimyasallarının kolay eldelenebilmesi yöntemi avantajlı hale getirmektedir [25].

Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} iyonları bazı atık sularda metal karbonat olarak çöktürülmektedir. Bu atık sularda $(CO_3)^{2-}$ iyonu kendiliğinden bulunabileceği gibi $(CO_3)^{2-}$ kaynağı olarak Na_2CO_3 eklenerek de bu metal iyonları çöktürülebilmektedir. Karbonat çöktürme sadece yüksek pH değerlerinde mümkündür. Ancak hidroksitlerle kıyaslandıklarında nispeten düşük pH gerektirirler. Çözelti pH'nın belli bir aralıkta dengelenmesi ve çözeltide alkalitenin korunması karbonat çöktürme yönteminin hidroksit çöktürmeye göre bir avantajıdır. Optimum çöktürme koşullarına yakın dar bir aralıkta pH dengelenir. Bu sayede bir nevi tampon görevi görürler [19].

Metal karbonat çöktürme işeminin dezavantajı, aynı koşullarda hidroksit oluşumunun da gerçekleşmesidir. Dolayısıyla pH değeri 10'un üzerinde olduğunda sistemde karbonat ve hidroksitlerin birlikte çöktüğü gözlemlenebilmektedir. Aynı zamanda ortamda metaloksihidroksitler benzeri metalhidroksil komplekslerin oluşumu da tetiklenir. Bu kompleksler, metal çözünürlüklerini artırdıklarından çökme verimini düşürücü etki yapmaktadır. Genel olarak metal karbonatlar hidroksit çamurlarıyla kıyaslanacak olursa daha kolay çöker, daha kolay yıkanır ve daha kolay filtrelendir çökeltilerdir [26].

Atık suların işlenmesi, biyolojik tesislerin son atıklarının arıtılması, birlikte çöktürme gibi amaçlarla inorganik fosfatların Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} iyonlarıyla çöktürülmeleri uygulamada kullanılan yöntemlerdendir. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [27].



Atık sulardan kimyasal çöktürme yöntemiyle ayrılan diğer çözünmeyen tuzlar karbamat tuzlarıdır.

2.3.2 Metal Hidroksit çöktürme

Metal hidroksit çöktürme kireç (CaO), sönmüş kireç ($Ca(OH)_2$) ya da kostik ($NaOH$) kullanılarak pH'nı alkali değerlere yükseltmesiyle gerçekleştirilir. Özellikle ağır metaller amfoterik özellik taşıdıklarından belli pH değerlerinde minimum çözünürlük

özelliği göstermektedir. Çözünürlük pH'a bağlı değiştiğinden pH'ın kontrolü kritik önem taşır. Hidroksit çöktürme uygulamalarında en yaygın kullanılan çöktürücü diğerlerine kıyasla ucuz bir kimyasal olan kireçtir. Aynı zamanda NaOH ile kıyaslandığında koagülant görevi görerek çözeltide çökmeyi kolaylaştırıcı etki göstermektedir. Kalsiyum hidroksit, kalsiyum karbonat oluşturmak üzere atık suda reaksiyona girip koagülant gibi davranabilmektedir. Bunun yanı sıra bazı durumlarda kireçtaşı da oldukça verimli sonuçlar vermektedir.

Metal katyonu ve çözeltiye eklenen hidroksit iyonunun yaptığı temel reaksiyon aşağıdaki denklemde verilmiştir.



Metal hidroksit çöktürme, kompleks bileşikler içermeyen atık sularda metal gidermek için en yaygın kullanılan yöntemdir. Çeşitli endüstrilerin atık sularında var olan organik ligandlar bakır, nikel, kadmiyum gibi metallerle kompleks oluşturma eğilimi içerisindedir. Bu kompleks metallerin kimyasal çöktürme ile çözeltiden ayrılabilmesi için düşük pH'ta redükleme ardından kimyasal çöktürme ya da yüksek pH'ta kimyasal çöktürme gibi farklı teorik yaklaşımlar mevcuttur. Tünay ve Kabdaşlı (1993) Cu, Cd, ve Ni ile farklı bağ kuvvetlerindeki EDTA, NTA gibi organik kompleks yapıcıları ve ligand bağlayıcı olarak kalsiyum kullandıkları çalışmada kompleks metallerin hidroksit çöktürülmesini incelemişlerdir [28].

Cu, Zn, Fe, Mn, Ni ve Co gibi metaller ekstra işlem gerektirmeksizin hidroksit olarak çöktürülebilmektedir. Krom içeren çözeltilerdeyse hidroksit çöktürme öncesinde SO₂, FeSO₄ veya Fe ile redüklemek gerekir [16].

Uygulama kolaylığı, ekonomik ve kontrollü sistem kurabilme gibi avantajlar sağlamasına rağmen metal hidroksit çamurlarının oluşturduğu yüksek hacimli son atıklar, atık yönetiminde uzun vadede önemli problemler ortaya çıkartmaktadır. Bu nedenle hızlı reaksiyon verebilen, çöktürme sonrası çamurlarının daha iyi değerlendirilebileceği, Na₂S gibi ucuz kimyasallarla gerçekleştirilebilen, düşük pH'larda fazla oranda çözünürlük farkı gösteren metal sülfürlerin çöktürülmesi önemli hale gelmektedir. Özellikle asidik atık çözeltilerde düşük pH'larda kademeli metal ayrımı sağlayarak bu metalleri geri kazanmak, ardından çözeltide pH'ın uygun derecede yükseltilmesiyle hidroksit çöktürme uygulanarak bu metallerin atık su deşarj limitlerinin altına indirilmesi, problemin çevresel ve ekonomik açıdan önemli

bir çözümdür. Metal hidroksitlerin ve metal sülfürlerin pH'a bağlı çözünürlük değişimleri Şekil 2.1'de gösterilmiş olup, selektif metal sülfür çöktürme şartlarının optimizasyonu tez başlığı olduğundan metal sülfür çöktürme bir sonraki başlıkta detaylıca incelenecektir.

2.4 Metal Sülfür Çöktürme

Metal çözeltilerinde pH'ın uygun değerlere ayarlanarak, çözeltide yer alan metal iyonlarının çözeltiye katılan bir sülfür reaktifi ile reaksiyon vererek çöktürülmesi esasına dayanır. Metal sülfürler oldukça düşük çözünürlüklere sahip olmalarının yanı sıra düşük pH'ta yüksek verimde ve hızlı reaksiyon vererek çökmektedir. Kompleks metal bileşikler içeren atık sularda dahi etkili sonuçlar alınması metal sülfür çöktürmenin metal hidroksit çöktürmeye alternatif bir yöntem olmasını sağlamaktadır.

Çözeltilerde sülfür reaktifi olarak suda çözünen Na_2S , NaHS , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; katı formdaki FeS , CaS , sülfat redüklemeyen ya da biyogenik üretilmiş H_2S gazı kullanılabilir. Bir diğer sülfür kaynağı ise $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'ün bozunmasıyla eldelenen sülfür iyonudur. Bu reaktiflere ek olarak özellikle nanokristal üretiminde tiyoüre, tiyoasetamid, polifenilinsülfür, karbondisülfür gibi organik yapıları sülfür kaynakları kullanılmaktadır.

Metal sülfür çöktürmede temel reaksiyonlar aşağıda tanımlanmıştır [15]:

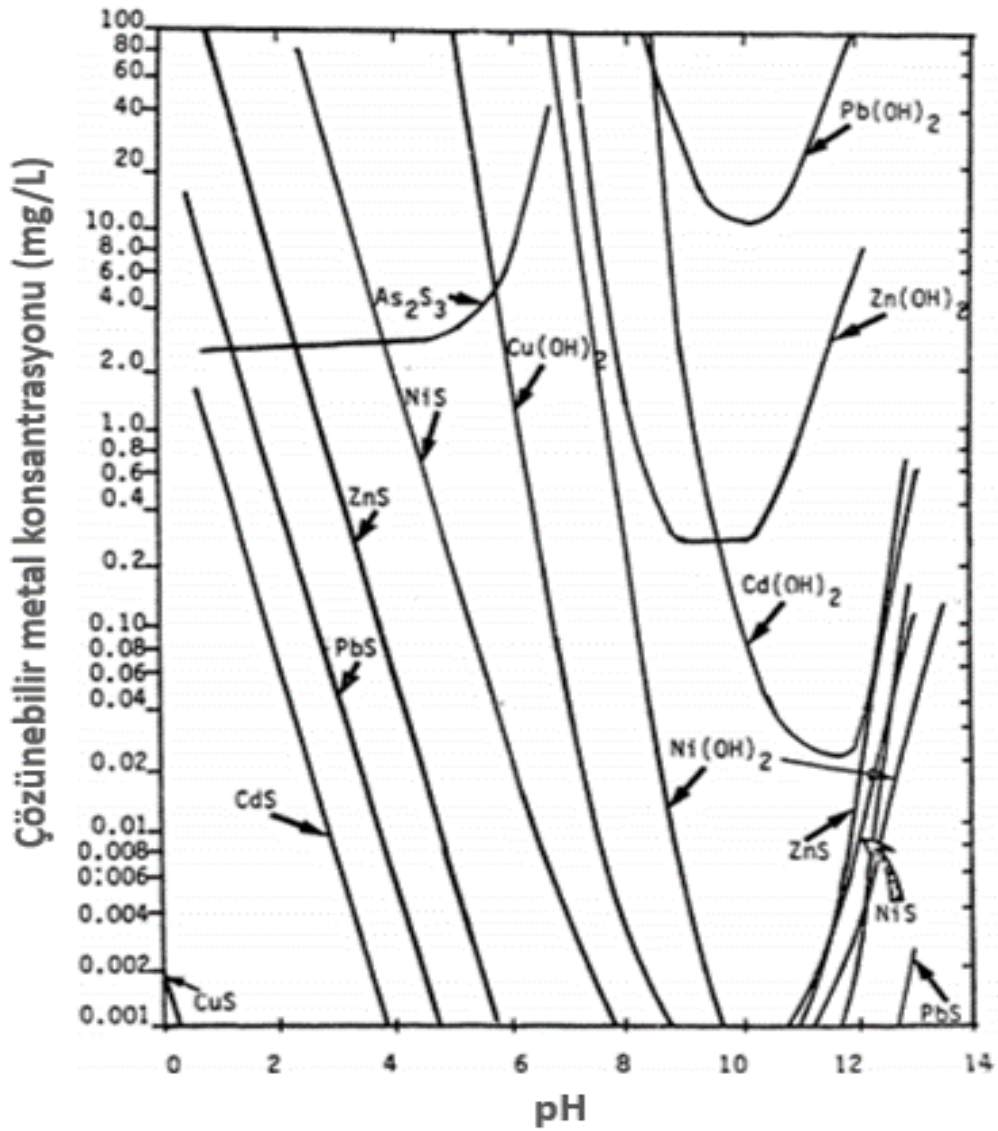


Selektif çöktürme sonucu eldelenen metal sülfür partikülleri ergitmede beslenmek üzere endüstride yeniden değerlendirilebilmektedir.

2.4.1 Metal sülfür çöktürmede etkili faktörler

2.4.1.1 pH

Metal sülfür çöktürmede en önemli faktör pH'ın kontrolüdür. Metallerin farklı pH'larda kendilerine özgü çözünürlük değerleri göstermeleri sayesinde birden çok metal içerikli çözeltilerden selektif metal ayrımı mümkün olmaktadır. Şekil 2.2'de de görüldüğü üzere metal sülfürler geniş bir pH aralığında çöktürülebilirken düşük pH'larda etkili çökme verimi sağlanıyor olması özellikle asidik endüstriyel atık suların işlenmesi için kolaylık sağlamaktadır.

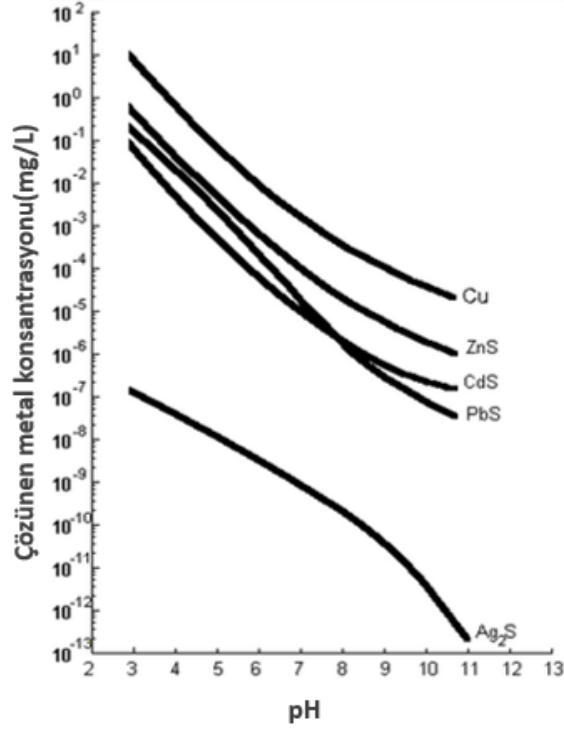


Şekil 2.1 : Metal sülfür ve hidroksitlerin pH - çözünürlük diyagramı [19].

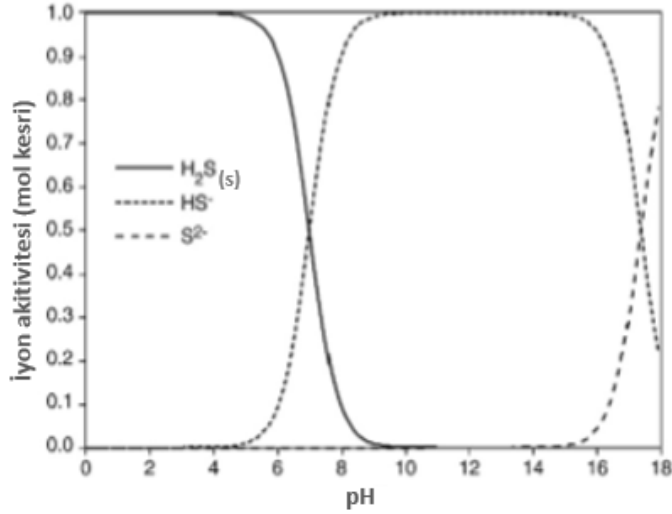
Metal sülfür çöktürme reaksiyonlarında pH'ın kontrolünün bir diğer önemli sebebi ise düşük pH'larda çözeltideki serbest sülfür iyonlarının tehlikeli ve zehirli H₂S gazı

oluşturmasıdır. Şekil 2.3’de görüldüğü üzere, asidik bölgede HS^- iyonlarının $\text{H}_2\text{S}(\text{s})$ formuna dönüşmesi özellikle bu bölgede çok düşük çözünürlüğe sahip metal sülfürlerin çöktürülmesi için sınırlayıcı bir etki göstermektedir.

Bu değişime izin vermemek üzere çözeltildeki serbest sülfür iyonları ve pH kontrol edilmelidir. Sürekli pH ve sülfür iyon kontrolü sağlamak üzere pH elektrot ve sülfür iyon selektif elektrodunun birlikte uygulandığı kapalı sistemler geliştirilmiştir [30].



Şekil 2.2 : Bazı metal sülfürlerin pH- çözünürlük değişimi diyagramı [29].

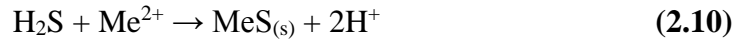


Şekil 2.3 : H_2S 'in Eh - pH diyagramı [15].

2.4.1.2 Sülfür kaynağının seçimi

H₂S

Metal sülfür çöktürmede en etkili ve yaygın kullanılan sülfür reaktifi H₂S'dir. Sülfat redüklemeyeyle biyogenik üretilen H₂S diğer kimyasal çöktürme yöntemlerine göre avantajlı bulunmakta ve son yıllarda çokça uygulanmaktadır. Proses sülfat redükleyici bakterilerin sülfat iyonlarını organik bileşiklerin ve H₂'nin redüklenmesi için uygun bir elektron alıcısı olarak kullanması sayesinde gerçekleşmektedir [31]. Buradan elde edilen H₂S ise çözeltildeki metal katyonlarıyla (2.10) numaralı reaksiyonu gerçekleştirmektedir.



Asidik atık sularda metallerin sülfür olarak çöktürülmesi, akışkan yatakta sülfat redükleyici bakteriler aracılığıyla ve laktat gibi bir elektron kaynağı kullanarak H₂S üretilmesi ile mümkündür [32].

Sülfat redükleyici bakterilerle üretilen H₂S, biyoliç çözeltilerinden değerli metallerin metal sülfür olarak çöktürülmesinde etkili olmaktadır. Cao ve diğerleri (2009) iki ayrı reaktörde kesikli ve sürekli deneyler gerçekleştirmişlerdir. Öncelikle sülfat redüklemeyeyle H₂S üretmiş daha sonra ise değerli metallerin ayrı bir reaktörde üretilen biyogenik sülfür ile çöktürülmesini incelemişlerdir. Hızlı reaksiyon oranları, daha hızlı değerli metal geri kazanımı ve sülfür formda çöktürme olanağı sağlanmıştır [33].

H₂S gazı oldukça korozif ve tehlikeli bir gazdır. Düşük pH'larda gaz forma geçmesi nedeniyle çöktürme operasyonlarında tehlike arz etmektedir. Operatörlerin koruyucu önlemler almaları gerekmekte olup uzun sürelerde az miktarda bile maruz kalınması merkezi sinir sistemi üzerinde kalıcı hasarlara neden olmaktadır. H₂S gazı, 100µM'ın üzerindeki konsantrasyonlarda hücresel solunumu tamamen durdurucu etki gösterebilmektedir. Yüksek miktarlarda atık suların işlenmesi sırasında bu problemin çözümü olarak, suda çözünen sülfür kaynakları tercih edilebilir. Bunlar arasında NaHS'in hücrede protein yapısını bozucu etkisi vardır ve oluşturduğu polisülfürlerle hücrelerde kalıcı protein değişimine neden olabilmektedir [34].

FeS ve CaS

FeS ve CaS oldukça yavaş çözünen sülfür kaynaklarıdır. Birçok metal bu metallere göre çok daha düşük metal çözünürlüğüne sahip olduklarından, metal sülfür olarak öncelikli çökerler. Bu yöntemin avantajı H₂S oluşumunun görülmemesi ve kromlu çözeltilerde kromun +3'e redüklenmesidir. Fakat stokiyometrik oranın çok daha fazlası FeS kullanımı gerektirmesi, demir hidroksit oluşumları, yüksek hacimlerde çamur oluşumu ve aynı zamanda kullanılan kimyasal maliyeti gibi etkenler prosesi dezavantajlı hale getirmektedir.

Bir diğer katı sülfür kaynaklı çöktürme prosesi CaS ile çöktürmedir. CaS eklenerek çözünmeyen sülfür iyonlarının taşınması ve böylece yüksek miktarlarda atık çamuru oluşumu önlenmektedir. Uygulaması sulu çamur halinde yapılan CaS, partiküllerin kolay çökmesini sağlar. CaS partikülleri metal sülfür partikülleri için çekirdek gibi davranırken çözünmeyen kalsiyum iyonları da koagülant görevi görmektedir. Reaksiyonun ardından çözeltilere geçen kalsiyum iyonlarından dolayı atık hacmindeki artış azdır. Bu nedenle proseste FeS dozajlamasının aksine neredeyse stokiyometrik kullanım yeterli olmaktadır [19].

Na₂S ve NaHS

Sodyum sülfür (Na₂S), halk arasında zırnık olarak bilinen bu sülfür kaynağı suda çok hızlı çözünen, uygulaması basit ve ekonomik bir sülfür kaynağıdır. Şekil 2.4'te gösterilmiş olan Na₂S sarıdan tuğla rengine değişen renk tonlarına sahip olup kristalin katı yapıdadır.



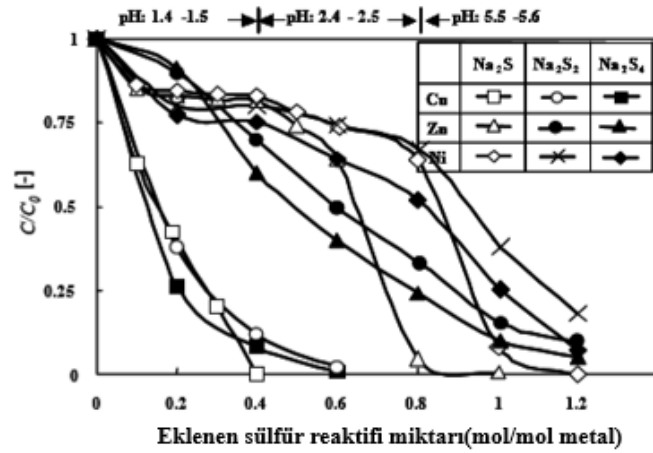
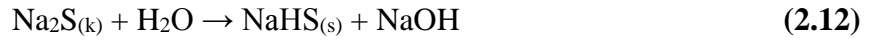
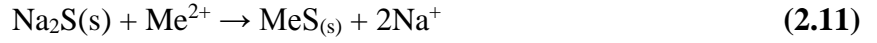
Şekil 2.4 : Na₂S görüntü [35].

Çürümüş yumurta kokusu gibi hoş olmayan bir koku yayar. Kristalin yapı, havaya maruz kaldığında H₂S ve Na₂CO₃ oluşturur. Ortamdaki nemi absorblama özelliğine

sahiptir. Sulu çözeltileri atmosfere açık ortamlarda bırakılırsa, yavaşça sodyum hidroksite veya sodyum tiyosülfata dönüşebilmektedir. Na_2S gözlerde ve deride kostik etkisi yaratabilir, midede H_2S 'e dönüşebilir [36].

Yapılan araştırmalarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Şekil 2.5'teki grafikte de görüldüğü üzere sodyum disülfür (Na_2S_2) ve sodyum tetrasülfür (Na_2S_4) gibi benzerleri arasında en iyi çöktürme verimini Na_2S sağlamaktadır [10].

Na_2S 'in suda çözünmesiyle ortamın alkalitesi artar. Na_2S 'in suda çözümlendirilerek kullanımıyla gerçekleştirilen çöktürme reaksiyonları aşağıdaki denklemlerde tanımlanmıştır.



Şekil 2.5 : Sülfür reaktiflerinin kıyaslanması [10].

Sodyum hidrosülfür (NaHS) ve Amonyum sülfür (NH_4S) ise diğer sıvı fazdan uygulanan sülfür kaynaklarıdır.

Literatürde sülfür reaktifi olarak Na_2S kullanımı verimli sonuçlar sağlamıştır. Ancak verilen sonuçlara uygun endüstriyel uygulamaların eksikliği görülmektedir.

Organik yapılı sülfür kaynakları

Metal sülfür çöktürmede kullanılan organik yapılı sülfür kaynaklarından bazıları tiyoasetamid, tiyoüre, polifenilinsülfür ve karbondisülfürdür. Özellikle tiyoasetamid ile metal sülfür çöktürmede diğer metal sülfürlere göre oldukça yüksek metal ayrımı sağlanabilmektedir. Diğer metal sülfürlerin çözeltide oluşturduğu kolloid partiküllere karşın tiyoasetamid kullanımında orta partikül boyutunda çökelti elde edilmiş, hem çözeltideki fazla sülfür konsantrasyonu oluşumu engellenmiş hem de kolloid oluşumlarında ortaya çıkan filtrasyon problemleri önlenmiştir [37].

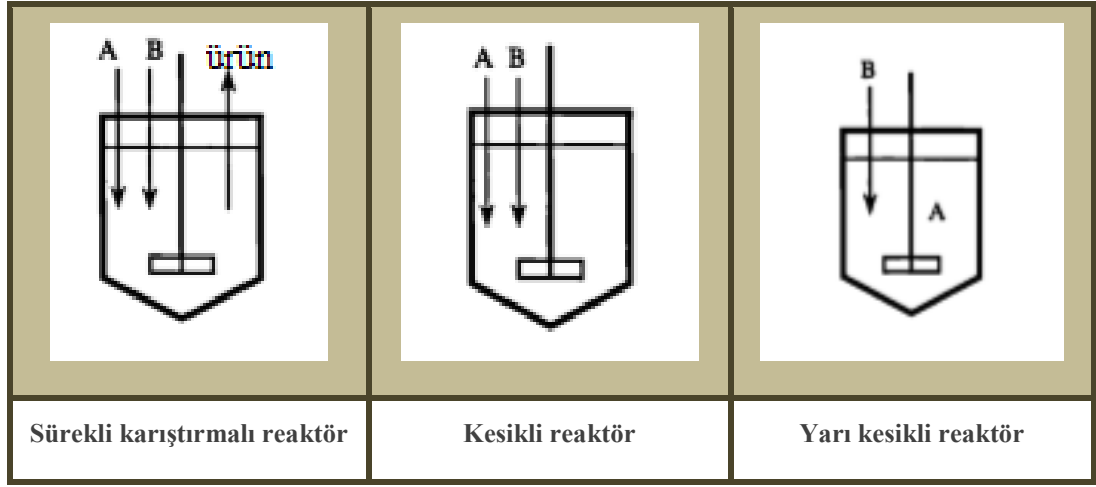
Teorik ve laboratuvar ölçekli oldukça yüksek verimde metal sülfür çöktürme sağlanmasına rağmen tiyoasetamid oldukça pahalı bir kimyasal olduğundan endüstriyel uygulamalar için elverişli olmamaktadır.

2.4.1.3 Çözeltideki serbest sülfür iyonu ve besleme kontrolü

Metal sülfür çöktürme reaksiyonları ani ve hızlı ilerleyen reaksiyonlar olduklarından çekirdeklenme sonucu çok küçük partiküller oluşmakta, kontrolsüz aşırı doymuşluk özelliği gösteren bazı karışık metal sistemlerinde bu nedenle katı sıvı ayrımı zor olmaktadır. Bu bölgesel aşırı doymuşluk oranlarını önlemek, çözeltide fazla sülfür iyonu oluşumunu engellemek ve beslenen sülfür iyon konsantrasyonunu kontrol etmek üzere çöktürme reaksiyonları için çeşitli reaktör ve sistemler kullanılmıştır. Akışkan yatakta metal sülfür çöktürme, sürekli beslemeli ve karıştırılmalı, kesikli ya da yarı kesikli beslemeli reaktörlerde çeşitli uygulamalar mevcuttur.

Sülfür iyonu stokiyometrisinin teoride birebir görünürken pratikte nasıl olduğu, çözeltide bulunan fazladan sülfür iyon çeşitlerinin proses ve partikül karakteristiği üzerine etkisini belirlemek için çeşitli incelemeler yapılmıştır. Sülfür iyon selektif elektrodu ile çözeltideki serbest sülfür iyonu tüm reaksiyonlar boyunca izlenebilmektedir [23]. Stokiyometri fazlası kullanım çökme verimini artırırken çöken partikül boyutu üzerinde olumsuz etki yapabilmekte, ince kolloidlerin çözelti içinde hapsolmasına sebep olabilmektedir. Bu durumun oluşmasını engellemek üzere sülfür kaynağının kontrollü beslenmesi gerekmektedir [38,39]. Beslenen sülfür iyonunun kontrolüne yönelik bazı sistem tasarımları mevcuttur. Bu tasarımlarda metal sülfür partiküllerinin boyut dağılımı, yüzey özellikleri, reaksiyon verimleri, reaksiyon süreleri gibi parametreler incelenmektedir. Aşağıda yapılan bazı çalışmalar

sıralanmış ve Şekil 2.6’da sürekli beslemeli, kesikli, yarı kesikli reaktör tipleri gösterilmiştir [21].

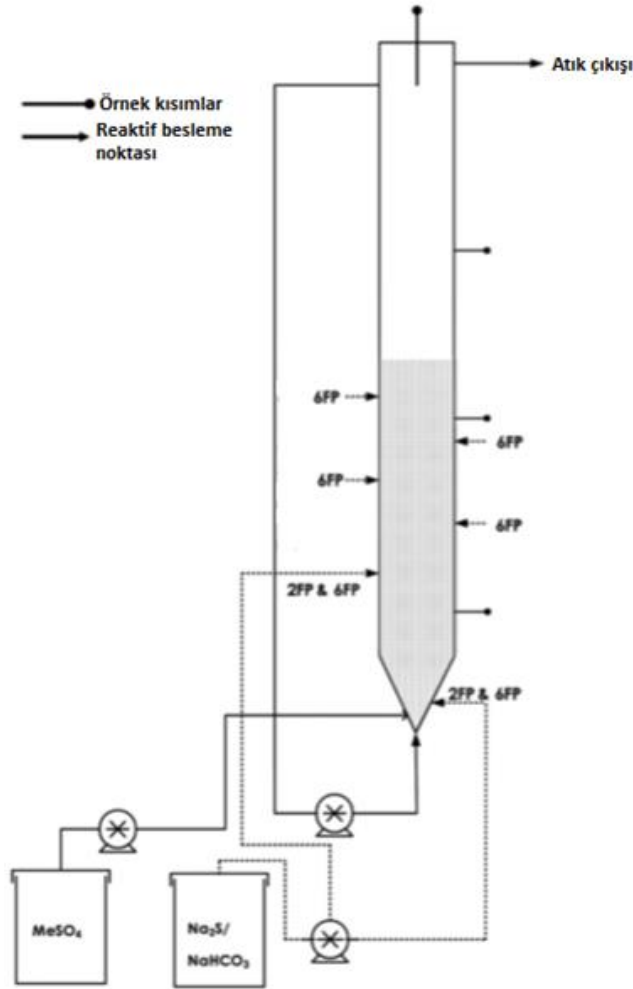


Şekil 2.6 : Reaktör tipleri [21].

Sampaio ve diğerleri (2009) yaptıkları çalışmada 20 °C’de sürekli karıştırılmalı reaktörde yaptıkları deneylerde pH elektrot ve pS elektrot kullanarak kontrollü pH ve sülfür iyonu altında Cu ve Zn’nin selektif ayrımını incelemiştir. Selektif ayrımı sağlamak için titrasyonun önemi ortaya konmuştur. CuS partikülleri kovellit olarak pH 2 ve 3’te, ZnS partikülleri ise sfalerit olarak 3 ve 4’te çökmektedir [40]. Mokone ve diğerleri (2010) yaptıkları çalışmada, sürekli karıştırılmalı reaktörde gerçekleştirdikleri deneylerde; bakır ve çinko sülfür çöktürme prosesinde sülfür stokiyometrisinin pH’tan bağımsız olarak proses ve partikül üzerine etkilerini araştırmışlardır. Çözeltideki sülfür iyon çeşitlemesinin stokiyometrik miktarın üzerinde ve pH<6 aralığında olması halinde bakır ve çinko partiküllerinin yüzey potansiyellerine bağlı olarak çökme ve yıkanma kabiliyetlerinin arttığını tespit etmişlerdir. Kolloid yüzey kimyası, katı-sıvı dengesi, çöktürme kinetiği ve reaktör dizaynı gibi faktörlerin etkili olduğu proses şartları ve ürün karakteristiği ilgisinde; çözeltiliye eklenen sülfür iyonları stokiyometrik miktarının pH’tan sonra en etkili faktör olduğu ileri sürülmüştür [38]. Bir diğer yöntem ise akışkan yataklı reaktör kullanımındır. Van Hille ve diğerleri (2005), sülfat redüklemeyele biyolojik üretilen H₂S’i ve dolayısıyla sıvı fazdaki S²⁻ iyonlarını kullanarak bakır sülfür çöktürme ve ayrımını denemişlerdir. Sistemde meydana gelen bölgesel aşırı doymuşluklar ve kompleks reaksiyon kimyası, çok küçük boyutlu partiküllerin ve çözünebilir bakır sülfür komplekslerinin oluşumuna neden olmuştur. Bu da sistem verimliliğini düşürücü etki göstermektedir. Reaktördeki bakır karışımının (ortamın)

asidikleştirilmesi sayesinde sıvı fazda H_2S dönüşümü lokal aşırı doymuşlukları ve çözünen CuS partikül oranını azaltıcı etki göstermiştir. Bu sonuçtan hareketle, CuS çöktürme için sülfür iyon değişiminin; özellikle HS^- iyonunun belirleyici olduğu ve sülfür - bakır molar oranının en önemli parametre olduğu ortaya konmuştur [41].

Mokone ve diğerleri (2012) birden fazla besleyicili akışkan yatak çöktürme sisteminin çöken metal sülfür partiküllerinin yüzey özellikleri ve partikül boyutları üzerinde etkilerini incelemiştir. Şekil 2.7'de de görüldüğü gibi besleyicilerle arttırılan geniş yüzey alanı; heterojen çekirdeklenmeyi sağlarken aşırı doymuş çözeltide ani çekirdeklenmeden dolayı oluşan küçük partiküllerin sebep olduğu katı sıvı ayrımı zorluğunu da kolaylaştırmaktadır [39].



Şekil 2.7 : Akışkan yataklı reaktör uygulaması [39].

Ağır metallerin atık sulardan giderilmesinde sülfür çöktürme oldukça düşük konsantrasyonlar vermesine rağmen yaygın kullanılamamasının nedeni sülfürün stokiometrik beslenmesindeki kontrol zorluğudur. Bunun için Veeken ve diğerleri

(2003) sürekli ve kesikli reaktörlerde gerçekleştirdikleri deneylerde selektif sülfür iyon elektrodu ve pH elektrodu kullanmışlardır. pH'ın sabit tutulduğu değerde atık su içeriğindeki metallerin her birinin farklı pS değerleri gösterdikleri görülmüştür. Bu metal sülfürlerin herbirinin kendine özgü çözünürlük çarpımları olmasıyla açıklanmaktadır. Bu özellikten faydalanılarak pH=6'da farklı pS değerleri uygulandığında Cu ve Zn'nin selektif ayrılabilirdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca membran reaktörlerle pH ve pS elektrotların birlikte kullanıldığı sistemlerin metal sülfür çöktürme için basit, ucuz, etkili ve sürdürülebilir bir teknik olduğu ileri sürülmüştür [42].

Al tarazzi ve diğerleri (2005) yaptıkları çalışmada iki ağır metalin H₂S kullanılarak metal sülfür olarak çöktürülmesini matematiksel modelleme yoluyla tanımlamışlardır. Çözeltideki iyonların gaz bileşiklerle çöktürülmesinde ve ürün özelliklerinde kütle transferinin belirleyici rol oynadığı görülmüştür. Çekirdeklenmeyle oluşan katı partiküllerin kristal yüzeyindeki moleküler ve iyonik büyüme, aglomerasyon sayesinde artacaktır. Küçük kristaller çözünüp termodinamik olarak kararlı büyük kristallere taşınırken, büyüyüp olgunlaşmaktadır. Böylece "Ostwald olgunlaşması" dediğimiz kural da gerçekleşmektedir. Çözelti iyon konsantrasyonundaki küçük değişimler bile elde edilen kristallerin boyutunu, aşırı doymuşluğa bağlı yüksek hassasiyetteki çekirdeklenme kinetiği ve kristal büyümesini önemli oranda etkilemektedir [43].

3. KONUYLA İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

İTÜ kütüphane kaynakları, elektronik yayınlar, internet üzerinde erişime açık veri tabanları ve patentler de dahil olmak üzere yapılan araştırmalarda; atık sulardan Na_2S kullanımı ile selektif metal sülfür çöktürme araştırmalarının kısıtlı olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda sonuçlar çözeltilerde kalan metal iyon konsantrasyonu baz alınarak değerlendirilmiştir. Literatürde metal sülfür çöktürme üzerine yapılan araştırmalara bakıldığında; odaklanılan araştırma konuları; metal ayırma ve reaksiyon kinetikleri, çökelen partikül ve kristalizasyon kinetiği, nanokristal partikül olarak çöktürme, endüstriyel ve çevresel sistemlerde metal sülfürlerin çöktürülmesi ve selektif çöktürme başlıklarıyla öne çıkmaktadır.

Bhattacharya ve diğerleri 1979'da yaptıkları çalışmada literatürde ilk olarak Na_2S kullanarak kompleks atık sulardan Cd, Zn, Cu, Pb, As ve Se ayırmaya çalışmışlardır. Atık çözeltilerde kalan metal konsantrasyonunu azaltmaya yönelik bu çalışmada, bakır izabe tesisinden aldıkları atık su ve sentetik hazırlanmış seyreltik atık suda yaptıkları deneylerde sülfür çöktürmeyle ağır metallerin ayırma özelliklerini değerlendirmişlerdir. Teorik sülfür ihtiyacının %60'ında ve $\text{pH} > 8$ 'de optimum koşulları sağlamışlardır. Bakır izabe tesisi atık suları için Cd, Zn ve Cu %99'u aşkın ayrılırken As ve Se %98'e, %92 oranlarda ayrılmıştır. Atık suda kalan metal konsantrasyonları Cd, Cu ve Zn için 0,05-0,10 mg/L aralığında tespit edilmiştir. Metal hidroksit çöktürmeyle yapılan kıyaslamada metal sülfür çöktürmeye göre daha düşük çöktürme verimi ve düşük oranda metal ayrımı gözlemlenmiştir [44].

Wemhoff (1984) yaptıkları çalışmada, manifold ve vanalar yardımıyla kurdukları sistemde; reaksiyon tankına beslenen atık suyun kontrolü ve yine reaksiyon tankından sonra filtrelemeden geçen çökeltinin sıvı son atığının tekrar reaksiyon tankına beslenmesi ve yeniden değerlendirilmesini sağlamıştır. Sistemde pH elektrot ve iyon selektif elektrodu da kullanılarak çözeltilerdeki iyon konsantrasyonu kontrol altına alınmış ve olası tehlikeli gaz salınımı ve koku oluşumu önlenmiştir [30].

Bhattacharya ve Chen (1986) yaptıkları çalışmada kapalı ve açık reaktörlerde Ni, Co, Cd, Cu ve Zn içeren tek ve karışık metal iyonları içeren sentetik çözeltilerde yoğunlukla Na₂S ve bazen de CaS kullanarak metal sülfür çöktürme davranışlarını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, çöktürme ve filtrasyon zorlukları yaratan küçük partikül oluşumunu, kolloid oluşumunu önlemek üzere anyonik polimerler veya kalsiyum gibi koagülant ve flokülantlar kullanılmıştır. Genellikle tek metal iyonu içerikli çözeltilerde gerçekleştirilen deneylerden sonra, çok metal iyonu içeren denemelerde Ni ve Co gibi çözünme davranışı birbirine benzeyen metaller nedeniyle problem yaşanmakta, bu iki metalin çözünme davranışları sistemin açık ya da kapalı olmasından etkilenmektedir. Özellikle Nikel atmosfere açık ortamda NiO₂ ya da bileşikleri olarak çökmekte veya çözeltide yeniden çözünmektedir. Karışık sentetik çözeltilerde bir diğer gözleme göre; Ni iyonlarının varlığı CdS çöktürme reaksiyonunda etkili olabilmektedir [45].

Sülfür kaynağı ve stokiyometrisi kontrolünün selektif metal ayrımı için belirleyici etmenlerden olması farklı uygulamaları doğurmuştur. Veeken ve diğerleri 2003'te yaptıkları çalışmada; sülfürün ağır metalleri içeren çözeltiye stokiyometrik oranda eklenmesinin, reaktördeki sülfür oranının kontrolüyle mümkün olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bunun için reaktöre sülfür iyon selektif elektrodu ve pH elektrodu birlikte yerleştirilmiştir. Bu kontrol sayesinde hem çözeltideki metal iyon konsantrasyonu hem atık sülfür konsantrasyonu düşürülmüştür. Yine bir diğer dezavantaj olan metal sülfürlerin sıvı fazdan ayrılması zorluğu, sedimentasyon ve filtrasyon gibi katı sıvı ayrımı proseslerinde güçlük yaratmakta ve çözeltide kolloidal sülfür partikülleri oluşturmaktadır. Veeken ve diğerleri bu çalışmada mikro karıştırma limitlerinin de etkisiyle besleme noktalarında oluşan çok küçük partiküllerin bölgesel aşırı doymuşluklarını önlemek istemişlerdir. Sürekli karıştırmalı reaktörde oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde beslenen sülfür iyonunun selektif iyon elektrodu ile kontrolü sayesinde ZnS partikülleri belirli boyut aralığında edelenebilmiştir [46].

Fukuta ve diğerleri 2006'da yaptıkları çalışmada karışık metal iyonları içeren atık sularda sülfürlemeyle selektif metal kazanımı çalışmışlardır. Elektrokaplama proseslerinde sıklıkla kullanılan Cu, Ni ve Zn ile gerçekleştirilen deneylerde; üç farklı sülfür kaynağının farklı pH aralıklarında metallerin ayrımına etkisi incelenmiştir. Sülfür reaktifi olarak Na₂S, Na₂S₂ ve Na₂S₄ kullanılmış; CuSO₄,

$ZnSO_4$ ve $NiSO_4$ atık suyu simüle etmek üzere seçilmiştir. Çözeltideki başlangıç konsantrasyonları 100-300 mg/L aralığında seçilen metallerin pH ayarlanarak öncelikle CuS olarak çöktürülmesinin sağlandığı ancak Ni ve Zn'nin artan pH'larda birlikte çöktükleri gözlemlenmiştir. Kullanılan sülfür reaktifi arttıkça çözelti pH'ı da artmıştır. Karışık çözeltide ilk olarak CuS'in pH=1,4-1,5'te, daha sonra ZnS'in pH=2,4 ve 2,5'te takiben de Ni'nin pH=5,5-6.0 aralığında ayrıldığı görülmüştür. Na_2S 'in diğer sülfür reaktifleri arasında en etkili çöktürme reaktifi olduğu ispatlanmıştır [10].

Sampaio ve diğerleri (2009) yaptıkları çalışmada Na_2S sülfür reaktifi kullanarak 600 ppm konsantrasyondaki Cu ve Zn içerikli çözeltiyle 20 °C'de sürekli karıştırılmalı reaktörde yaptıkları deneylerde; Cu ve Zn'nin selektif ayrımını incelemişlerdir. Çözelti pH'ında ve sülfür iyon konsantrasyonunda kontrolü sağlamak üzere pH elektrot ve pS elektrot kullanılmıştır. CuS partikülleri kovellit, ZnS partikülleri ise sfalerit olarak çöktürülmüştür [40].

Sampaio ve diğerleri (2010) yaptıkları bir diğer çalışmada, 20 °C'de sürekli karıştırılmalı reaktörde Na_2S sülfür reaktifi kullanarak Ni ve Zn selektif ayrımını araştırmışlardır. Besleme noktalarındaki aşırı doymuşluk önlenerek ve giriş akım konsantrasyonu azaltılarak selektivite sağlanmıştır. Çinkonun nikel ile karışımında ancak yeterli selektivite oranına ulaştığında sfalerit olarak çöktüğü gözlemlenmiştir. Özellikle NiS'ün her biri ayrı çözünürlük çarpımına sahip polimorfları kompleks bir çözünme sistemi oluşturmaktadır. Bu polimorfların çözünme davranışlarını kestirmek ve birbiriyle kıyaslanacak gerçek ve kesin değerler eldelemek oldukça zordur. Bu nedenle Çinko için selektif çöktürme değerleri belirlenebilirken, Nikel için bu değerleri saptamak mümkün olamamaktadır [47].

Selektif metal sülfür çöktürmede alternatif sülfür reaktifi olarak Tiyoasetamid kullanımı Gharabaghi ve diğerleri (2011) tarafından Cu, Ni, Zn ve Cd içeren karışık çözeltilerden selektif metal ayrımı ve kazanımı sağlamak üzere incelenmiştir. Bu çalışmada, selektif metal çöktürme; pH, reaksiyon süresi ve sıcaklık parametrelerindeki verilerle açıklanmıştır. Sonuçlara göre pH ve sıcaklık kontrolüyle metallerin tamamen ayrımı mümkün olmuştur. Cu çöktürme pH 2,5'un altında tamamlanmıştır. Sırasıyla Cd pH 4'te, Zn pH 5,5'ta ve Ni pH 7,5'ta selektif olarak çöktürülmüştür. Sıcaklık bir diğer önemli parametre olarak tespit edilmiştir ve metal

öktürme veriminin artan sıcaklıkla arttığı belirtilmiştir. Elde edilen çökeltilerin XRD ve SEM analizleri yapıldığında yüksek saflıkta MeS katı çökelti ler oldukları belirlenmiştir [37].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında yapılan deneysel çalışmaların amacı elektrokaplama, metal yüzey işlem ve rafineri prosesleri gibi karışık metal iyonları içeren atık suların bakır, nikel, çinkonun selektif sülfürleme yöntemiyle ayırımıdır. Bu amaçla çalışma üç başlıkta gerçekleştirilmiş olup ilk iki adımda sentetik hazırlanan çözeltilerde çalışılarak proses şartları optimize edilmiştir. Üçüncü adımda rafineri proses atık sularında uygulama gerçekleştirilmiştir.

4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Deneysel çalışmalar üç ayrı adımda sıralanmıştır. Bu adımlar; tek metal iyonu içerikli sentetik çözeltilerde metal sülfür çöktürme, karışık metal iyonları içerikli sentetik çözeltilerde kademeli metal sülfür çöktürme ve atık çözeltide kademeli metal sülfür çöktürme olarak sıralanmıştır.

Deneysel endüstriyel uygulamalardaki kolaylık hedeflenerek atmosfere açık ortamda ve Na_2S sülfür reaktifi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oluşabilecek $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ 'e yönelik deneyler sırasında çeker ocak çalıştırılmıştır.

Çözeltilerin hazırlanması, çöktürme ve süzme işlemleri sırasında standart laboratuvar malzemeleri (beher, cam huni, cam baget, filtre kağıdı, nuçe, erlenmeyer vs.) kullanılmıştır. Çözeltilerde pH ayarlama için ağırlıkça %10'luk H_2SO_4 , ağırlıkça %10'luk NaOH çözeltileri hazırlanmış ve uygulanmıştır. Çöktürme işlemi için sentetik hazırlanan çözeltilerde Merck marka $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve teknik Na_2S kimyasalları kullanılmıştır. Çözeltide pH ölçümleri için WTW marka pH metre ve pH elektrodu kullanılmıştır. Sülfür kaynağı olarak teknik Na_2S saf suda çözümlendirilerek beslenmiştir. Numunelerin tartılması esnasında Sartorius marka hassas terazi kullanılmıştır.

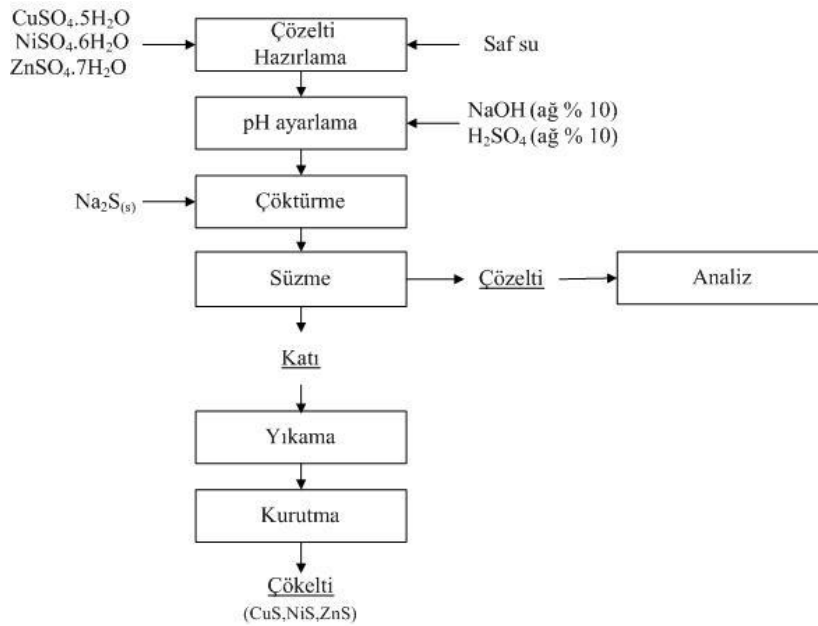
Kimyasal çöktürme sonucunda elde edilen tuzların kurutulması için Test marka etüvden ve kimyasal analizler için de Perkin Elmer AAnalyst 800 Atomik

Absorpsiyon Spektrometresi cihazından yararlanılmıştır. Çöken partiküllerin XRD analizi yapılmıştır.

4.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler ve Deneylein Yapılışı

Öncelikle Fact Sage programı kullanılarak Cu-S-H₂O, Ni-S-H₂O, Zn-S-H₂O, Cu-Ni-S-H₂O, Cu-Zn-S-H₂O, Ni-Zn-S-H₂O Eh-pH diyagramları çizilmiştir. Böylece bu metallerin tek metal iyonu içeren ve karışık metal iyonları içeren sistemlerde çözünme davranışları yorumlanabilmiştir.

Deneyleer 3 başlıkta incelenmiştir. Tek metal iyonu içeren sentetik çözeltilerde Na₂S stokiyometrisi ve pH'a bağlı değişimler, karışık metal iyonları içeren sentetik çözeltilerde ise tek metal iyonu içeren çözeltilerinde optimize edilmiş pH'larda bakır, nikel ve çinko için kademeli çöktürme davranışları, son adımda ise atık numunede pH'a ve Na₂S stokiyometrisine bağlı olarak kademeli çöktürme incelenmiştir. Deneysel çalışmalardaki temel işlemler; çözelti hazırlama, Na₂S'in suda çözümlendirilmesi, çözelti pH ayarlama, çöktürme, süzme, çökeltilerin yıkanması, çökeltilerin kurutulması ve çözeltilde kalan metal iyonları analizinden oluşmaktadır. Tüm deneyleer oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup, deney çalışmalarının ilk iki adımı olan sentetik çözeltilerde metal sülfür çöktürme işlemleri akış şeması Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Karışık metal iyonları içeren sentetik çözelti deneyleerinde metal sülfür çöktürme iş akış şeması

4.2.1 Tek metal iyonu içeren sentetik çözeltilerde çöktürme deneyleri

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında bakır, nikel ve çinko sülfat içerikli sentetik çözeltilerde Na₂S stokiyometrisi ve pH değişimi parametrelerinin çözelti metal iyon konsantrasyonuna etkisi incelenmiştir.

4.2.1.1 Çözelti metal iyon konsantrasyonu- Na₂S stokiyometrisi deneyleri

Bu deneylerde toplam 250 ml çözelti hacminde Çizelge 4.1’de verilen konsantrasyonlarda çözelti CuSO₄.5H₂O kullanılarak hazırlanmış ve Cu²⁺ konsantrasyonunun 1; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0 stokiyometri katında Na₂S katı hammadde saf suda çözülerek hazırlanmış ve deneyler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1 : Çözeltideki Cu²⁺ konsantrasyonu x stokiyometrik Na₂S konsantrasyonu

Cu ²⁺ (mg/L)	Cu ²⁺ x stokiyometrik Na ₂ S	Na ₂ S (mg/L)
100	1:1	130
100	1:1,25	160
100	1:1,5	195
100	1:1,75	230
100	1:2	262

4.2.1.2 Çözelti metal iyon konsantrasyonu - pH değişimi deneyleri

Bu deneylerde her metalin FactSage yardımıyla çizilen Eh-pH diyagramı verilerinden faydalanılarak çöktürme için uygun pH aralıkları belirlenmiştir. Çizelge 4.2’de verilen başlangıç konsantrasyonlarında 1:1 metal iyon (mol): Na₂S (mol) stokiyometrisinde ve belirlenen pH aralıklarında çöktürme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.2 : Bakır, Nikel, Çinko metal iyon konsantrasyonu - çöktürme pH aralığı

Metal iyonu	Çöktürme pH aralığı	Çözelti başlangıç iyon konsantrasyonu (mg/L)
Cu ²⁺	2,0 – 5,3	100
Ni ²⁺	2,0 – 6,0	1.200
Zn ²⁺	4,0 – 6,0	12.500

4.2.2 Karışık metal iyonları içeren sentetik çözeltilerde çöktürme deneyleri

Deneylerin bu aşamasında; bakırsülfat, nikelsülfat ve çinkosülfat kimyasalları saf suda çözdürülerek, farklı konsantrasyonlarda Cu²⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺ içeren 3 ayrı çözelti simüle edilmiş ve tek metal iyonu içerikli sentetik çözeltilerde elde edilen verilere

göre (uygun pH aralığı ve Na₂S stokiyometrisi) bu çözeltilerde metal sülfür çöktürme gerçekleştirilmiştir. Simüle edilen çözeltilere ait metal iyonları başlangıç konsantrasyonları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Çözelti başlangıç metal iyon konsantrasyonları

Çözelti No	Metal iyonu	Çözelti başlangıç iyon konsantrasyonu (mg/L)
I	Cu ²⁺	100
	Ni ²⁺	1.200
	Zn ²⁺	12.500
II	Cu ²⁺	6.350
	Ni ²⁺	2.935
	Zn ²⁺	3.270
III	Cu ²⁺	100
	Ni ²⁺	90
	Zn ²⁺	100

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

Yapılan deneysel çalışmalarda, sentetik bakırsülfat, niksülfat, çinkosülfat çözeltilerinde CuS, NiS ve ZnS çöktürme şartlarının belirlenmesi ve elde edilen optimizasyon verileri ile karışık metal içeren atık çözeltilerden kademeli ayırım hedeflenmiştir. Optimum pH ve Na₂S stokiyometrisinde elde edilen ürünlerin (bakır sülfür, nikel sülfür ve çinko sülfürün) pirometalurjik bir metal üretim sistemine beslenerek değerlendirilicekleri savından hareketle ürünlerin mümkün olduğunca safiyetlerinin yüksek olması hedeflenmiştir.

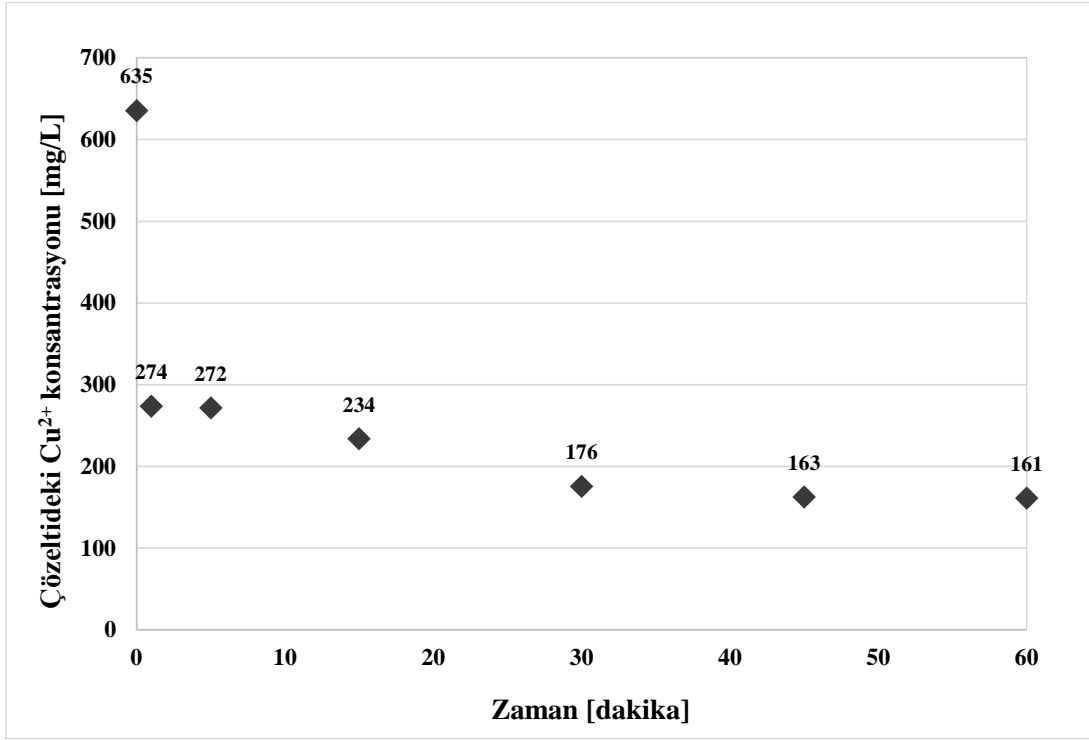
5.1 Tek Metal İyonu İçeren Sentetik Çözeltilerde Parametrelerin Belirlenmesi

Tek metal iyonu içerikli hazırlanan sentetik çözeltilerde gerçekleştirilen deneylerde, bakır, nikel ve çinkonun her biri için çizilen Eh- pH diyagramları yardımıyla her metalin kendine özgü en düşük çözünme gösterdiği pH aralığı belirlenmiştir. Bu aralıkta belirli oranda artan değerlerde; parametreler Na₂S stokiyometrisi ve çözelti pH değeri değişimi olmak üzere çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mg/L) analiz edilmiş ve bu iki parametrenin çöktürme üzerindeki etkisi tanımlanmaya çalışılmıştır. Reaksiyon süresi, Na₂S stokiyometrisi ve pH'a bağlı değişimler ve sonuçlar bu bölümde incelenmiştir.

5.1.1 Reaksiyon süresinin belirlenmesi

Metal sülfürler literatürde de belirtildiği üzere çok hızlı reaksiyon vermektedir. Bu nedenle sülfür çöktürme uygulamaları endüstriyel uygulamalarda avantajlı hale gelmektedir. Deneysel çalışmaların bir parçası olarak, reaksiyon sürelerinin çöktürme verimi ile ilgisini açıklamak üzere pH 2,3'te gerçekleştirilen deneylerde Şekil 5.1'de de görüldüğü gibi Cu²⁺ iyonlarının ilk dakikadan itibaren CuS (Cu₂S) olarak çöktüğü ve 45.dk'dan itibaren reaksiyonun neredeyse tamamlandığı görülmektedir. Metal iyon konsantrasyonundaki azalmanın ancak %75 sağlanmış olması, kullanılan Na₂S stokiyometrisinin teorik olarak 1:1 uygulanmasındandır. Nikel ve Çinko için yapılan incelemelerde çözeltide kalan metal iyon

konsantrasyonunun aynı şekilde ilk yarım saat içerisinde oldukça azaldığı 45. ve 60.dk'lar arasında neredeyse sabitlendiği tespit edilmiştir.



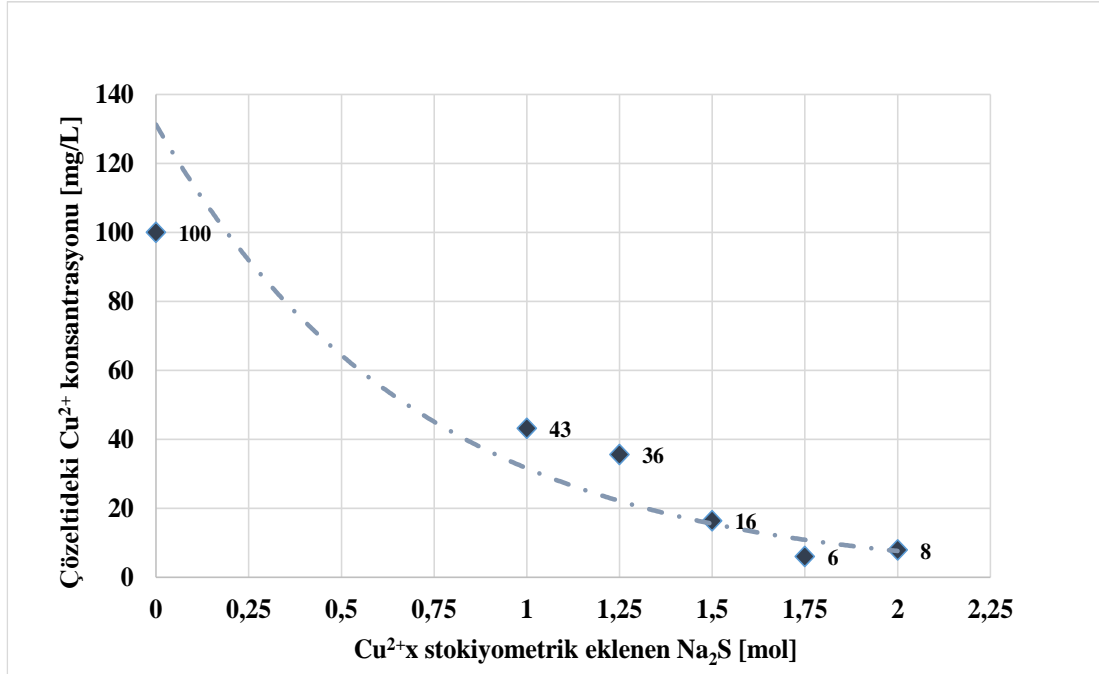
Şekil 5.1 : Çözeltilerde metal iyon konsantrasyonunun zamana göre değişimi [T= 25°C, Cu²⁺:Na₂S 1:1 (mol), pH 2,3].

5.1.2 Na₂S stokiyometrisinin belirlenmesi

Kullanılan Na₂S stokiyometrisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde literatürde gözlemlendiği üzere teoride metal iyonu (mol) x Na₂S'in 1:1 stokiyometride kullanımının üzerinde 1:1,75'e kadar çöktürme veriminin arttığı görülmüştür. Bhattacharya ve diğerleri (1980) hidroksit ve sülfür çöktürmeyi birlikte uyguladıkları çalışmada Na₂S'in teorik ihtiyacın % 60'ında kullanıldığını ileri sürmüşlerdir. Fukuta ve diğerleri (2006) ise yaptıkları selektif sülfürleme deneylerinde stokiyometrik oranın her bir metal iyonunun mol oranının 1,2 katı kadar olduğunu iddia etmişlerdir [10].

Bu sonuçların yanı sıra Cu²⁺ iyonu içerikli sentetik çözeltilerde yapılan deneylerde çöktürme veriminin artan Na₂S miktarıyla arttığı tespit edilmiş olup Şekil 5.2'de görüldüğü gibi; çözeltilerde kalan metal iyonu analizine göre Cu²⁺ (mol) x Na₂S stokiyometrisi 1:1,75 oranına kadar çöktürme verimi artmaktadır. Stokiyometrik miktarın 1,75 katında en iyi çöktürme verimi sağlanmıştır. Ancak çözeltilerdeki fazla serbest sülfür iyonunun diğer metallerin iyonları üzerinde farklı etki gösterebildiği

bilinmektedir. Karışık metal iyonları içeren deneyler göz önünde bulundurulduğunda; kademeli ayırım amaçlandığından fazla sülfür iyonu oluşumu istenmemektedir. Dolayısıyla karışık metal iyonları içeren sentetik çözeltilerde en iyi verim sağlanan stokiyometrik oran azalan yönde de incelenmiştir.



Şekil 5.2 : Cu²⁺(mol) x stokiyometrik eklenen Na₂S'in çöktürme verimine etkisi [T= 25 °C, süre 1 saat, pH 2,3].

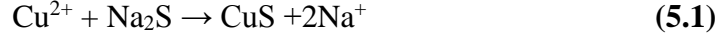
Şekil 5.2. de görüldüğü gibi çözeltiliye beslenen Na₂S stokiyometrisi arttıkça çözeltideki Cu²⁺ konsantrasyonu azalmaktadır. Bu oranın 1,75'ten sonra çöken metal iyonuna bakılmaksızın değişmemesi Cu²⁺ iyonlarının çözeltide kullanabileceği maksimum serbest sülfür iyonu seviyesine ulaştığının göstergesidir.

5.1.3 Çöktürme pH'ının belirlenmesi

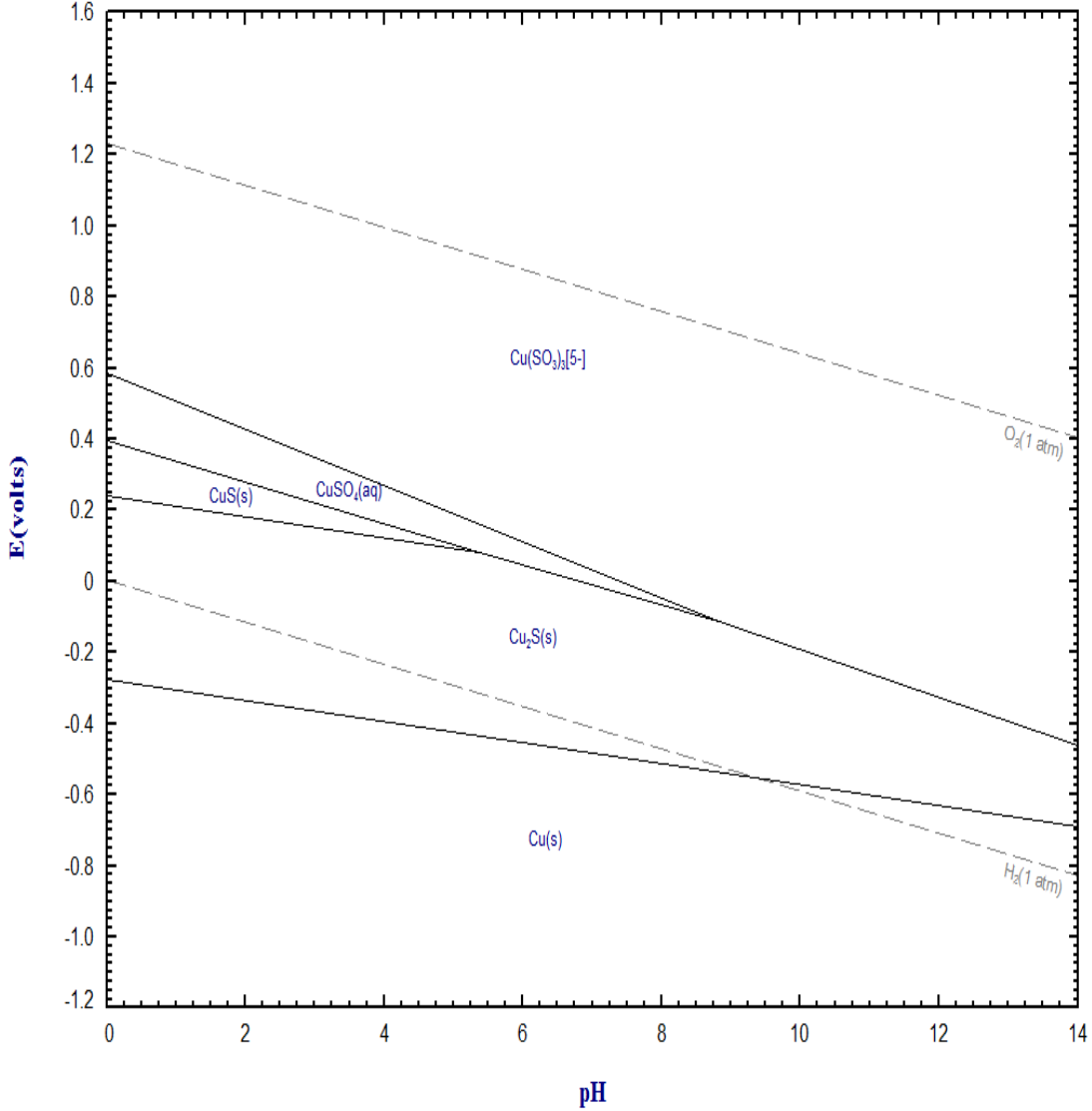
Bu kısımda bakır, nikel ve çinko iyonları için uygun çöktürme pH'ını belirlemek üzere FactSage programında çizilen Eh-pH diyagramlarından faydalanılarak belirlenen aralıklarda gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar her bir metal iyonu için alt başlıkta incelenmiştir.

5.1.3.1 Bakır

Na₂S sülfür reaktifi kullanılarak gerçekleştirilen çöktürme reaksiyonu denklem 5.1'de tanımlanmıştır.



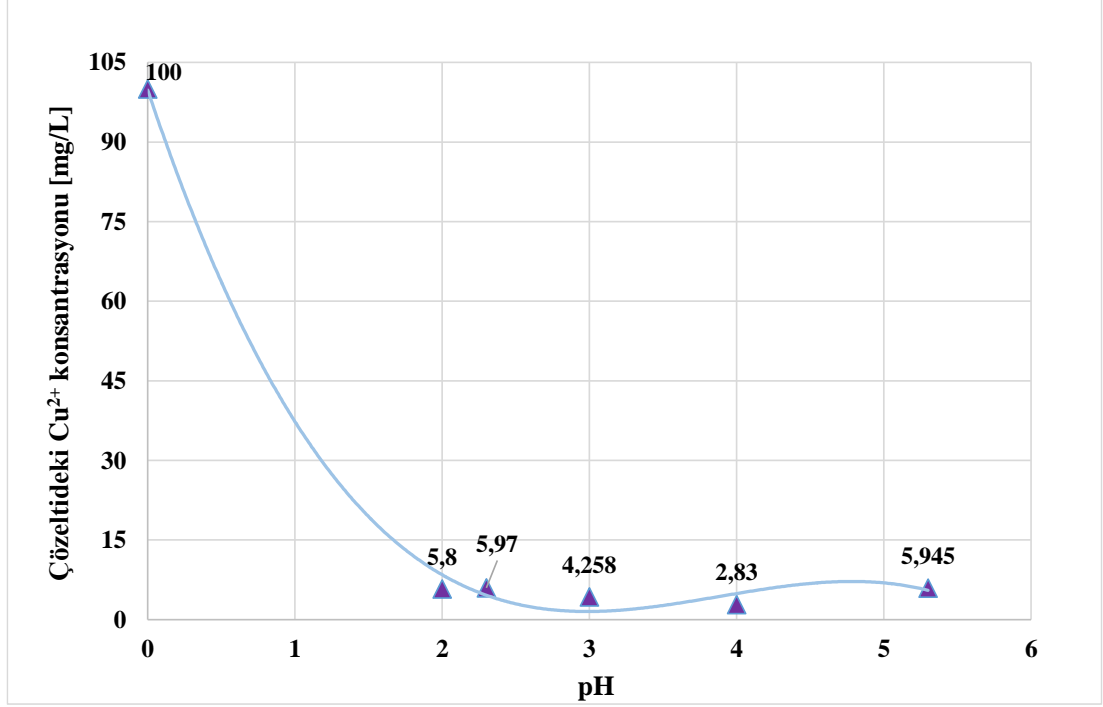
Cu^{2+} iyonları Şekil 5.3'de gösterilen Cu-S-H₂O diyagramında da görüldüğü üzere pH 0-5,5 aralığında 0,2-0,4V potansiyel değerleri gibi dar bir aralıkta CuS olarak çökmektedir.



Şekil 5.3 : FactSage programında çizilen Cu-S-H₂O Eh-pH diyagramı [T= 298.15K (log₁₀ m(HS⁻)= -10, m=1)].

Yukarıdaki diyagramdan faydalanılarak, Cu^{2+} iyonları içerikli sentetik çözeltilerde CuS (Cu₂S) çöktürme deneyleri pH 2-5,3 aralığında gerçekleştirilmiştir (bknz . Şekil 5.4). Elde edilen verilere göre pH 2-2,3 değerlerinde en yüksek çöktürme verimi sağlanmaktadır. Şekil 5.4'e bakıldığında, pH 3 ve pH 4'te çöktürme verimi yüksek görünüyorsa da kademeli ayırım hedeflendiğinden bu pH'larda diğer metal iyonlarının da sülfür oluşturdukları yapılan diğer deneylerde gözlemlenmiştir. Fukuta

ve diğerleri yaptıkları çalışmada, en yüksek çöktürme verimini pH 1,4-1,5'te elde etmişlerdir [10]. Burada Cu^{2+} iyonunun çok yüksek sülfür oluşturma eğilimi bilinmesine rağmen deney sonuçlarında en iyi verimde %97'ye kadar çöktürme sağlanıyor olması Cu^{2+} (mol) : Na_2S oranının teorik oranda 1:1 uygulanmasından kaynaklanmıştır. Farklı metallerin ilave edilen sülfür nedeni ile farklı reaksiyonlara girebileceği varsayımı ile daha yüksek stokiometrik katlar ile çalışılmamıştır.



Şekil 5.4 : Çözültideki Cu^{2+} iyonu konsantrasyonu ve pH değişimi [T= 25°C, $\text{Cu}^{2+}:\text{Na}_2\text{S}$ 1:1 (mol), süre 1 saat].

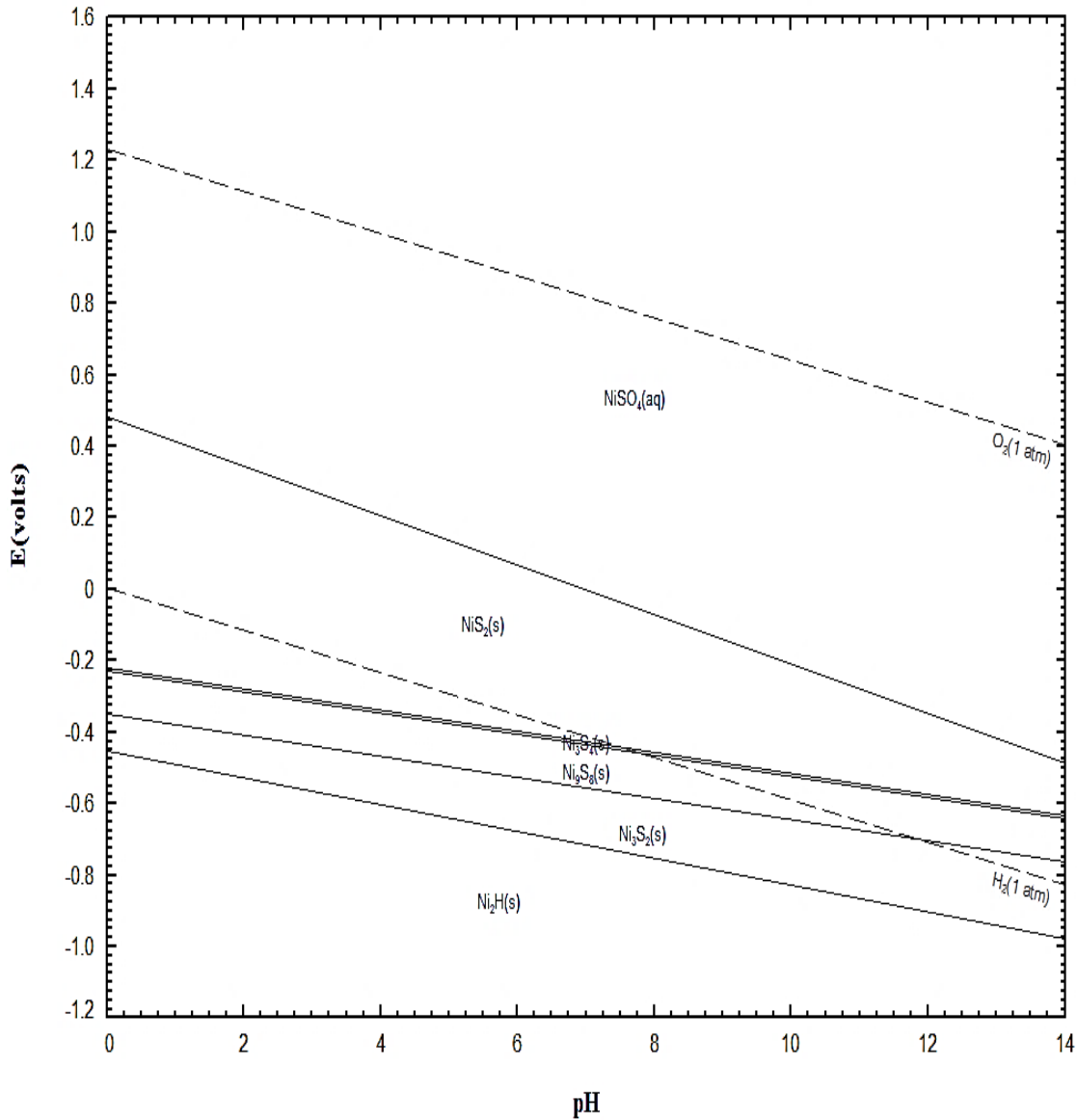
5.1.3.2 Nikel

Atık sudan nikel çöktürme koşullarının belirlenmesine yönelik olarak sentetik nikel sülfat çözeltisinden Na_2S sülfür reaktifi kullanılarak gerçekleştirilen çöktürme deneylerinde gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Ni^{2+} iyonları, Şekil 5.5'de gösterilen Ni-S- H_2O diyagramında da görüldüğü üzere sülfürlerle birçok bileşik yapabilmektedir ve geniş bir pH aralığında çökmektedir. Bhattacharya ve Chen (1986) yaptıkları incelemede NiS'in verimli çöktürülmesinin yüksek pH'larda mümkün olduğunu ve aynı zamanda atmosfere açık ortamda $\text{pH} < 10$ 'da bu sülfürlerin oksitlenme eğiliminde olduğunu ileri sürmüşlerdir [45]. Gharabaghi (2011) ve diğerleri Ni^{2+} iyonlarının çöktürülmesi için en uygun çözelti

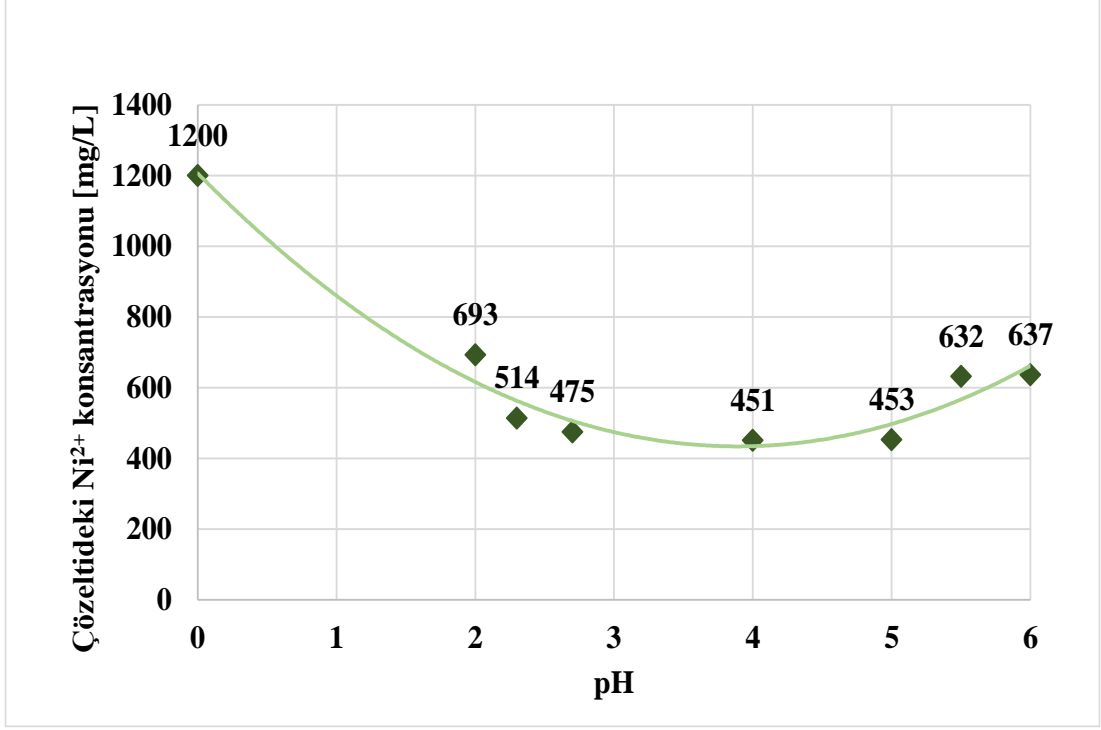
pH değerini 7,5 olarak tespit etmişlerdir [37]. Şekil 5.5'teki Ni-S-H₂O Eh-pH diyagramında da görüldüğü üzere nikel sülfürler geniş bir pH aralığında oluşum göstermektedir. Fakat literatürde yapılan araştırmalara göre pH 8-11 aralığında hidroksitlerin etkin çökmesi, pH 6'dan itibaren ise çözeltide hidroksit bileşiklerinin görülür olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla deneyler yapılırken bu aralıkların üzerine çıkılmamış, metal sülfür eldesi ve kademeli ayırım için Şekil 5.6'da görüldüğü üzere pH 2-6 aralığında kalınmıştır.



Şekil 5.5 : FactSage programında çizilen Ni-S-H₂O Eh-pH diyagramı [T= 298.15K (log₁₀ m(HS⁻)= -1, m=1)]

Şekil 5.6'da verilen çözeltideki Ni²⁺ konsantrasyonu değişimine göre en yüksek çöktürme verimi pH 4'ten itibaren pH 5 ve 5,3 civarında eldelenmiştir. nikel sülfür

çöktürme veriminin bu aralıkta %63'lere geldiği yine bu oranın literatürdeki değerlere göre düşük görülmesinin. Ni²⁺ (mol): Na₂S oranının teoriye göre 1:1 uygulanmasından kaynaklanmıştır.



Şekil 5.6 : Çözeltilerdeki Ni²⁺ konsantrasyonu ve pH değişimi [T= 25°C, Ni²⁺:Na₂S 1:1 (mol), süre 1 saat].

5.1.3.3 Çinko

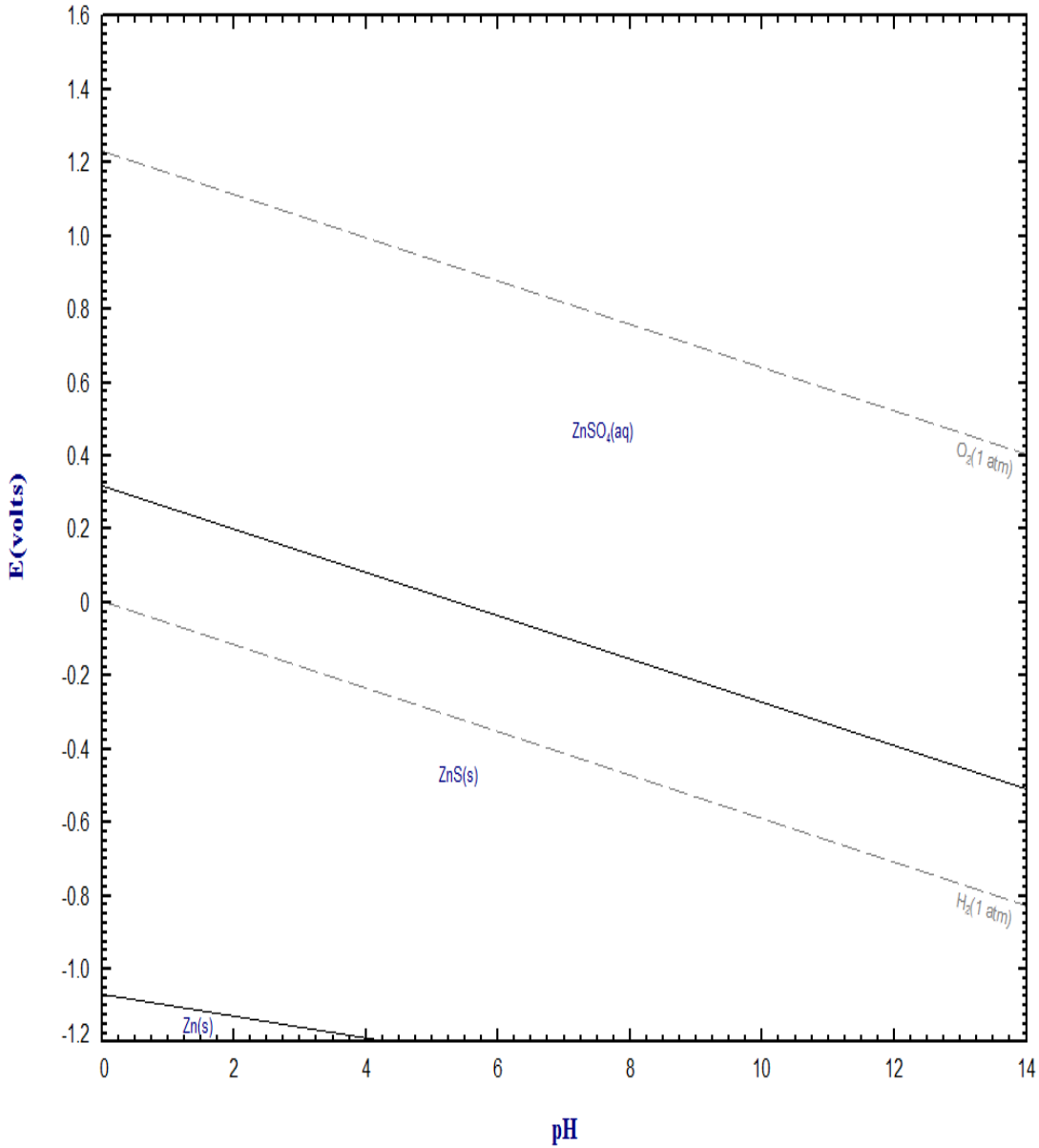
Atık sudan çinkosülfür çöktürme koşullarının belirlenmesine yönelik olarak sentetik çinkosülfat çözeltisinden Na₂S sülfür reaktifi kullanılarak gerçekleştirilen çöktürme deneylerinde gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.7'de verilen Zn-S-H₂O Eh-pH diyagramı FactSage programında çizilmiştir. Diyagramda görüldüğü üzere ZnS yaklaşık 0,3 V ile -1 V aralığında 0-14 pH aralığında oluşmaktadır. Ancak -1 V'tan daha negatif değerlerde pH 0-4 aralığında çözeltide Zn²⁺ iyonu olarak bulunmaktadır. Diğer bir ifade ile çözeltilerden tüm pH değerlerinde çinko sülfür çöktürülmesi mümkündür.

Şekil 5.8'de verilen pH'a bağlı çöktürme reaksiyonları sonucu çözelti metal iyonu analizleri grafiğinde; pH 5-5,5 aralığında Zn²⁺ çözelti Zn²⁺ konsantrasyonunun 12,5

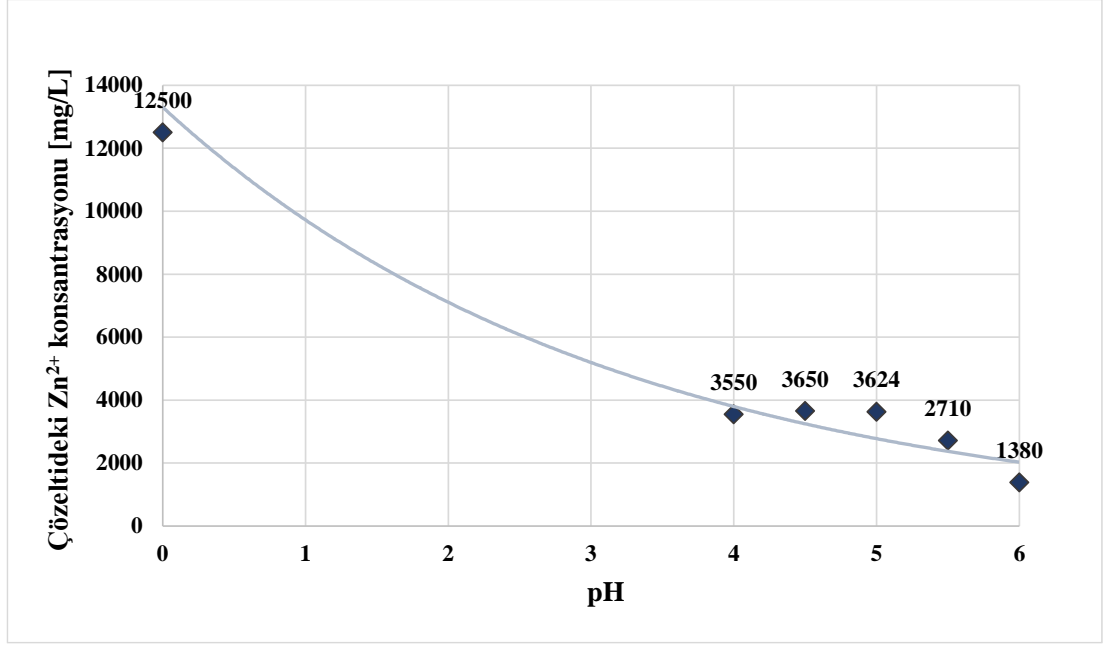
g/L'den 2,7g/L'ye azalarak çökme veriminin %78'e ulaştığı ve artarak pH 6'ya yaklaştığı görülmektedir.



Şekil 5.7 : FactSage programında çizilen Zn-S-H₂O Eh-pH diyagramı [T= 298.15K (log₁₀ m(HS⁻)= -1, m=1)].

Sampaio ve diğerleri (2009) sürekli karıştırılmalı reaktörde yaptıkları deneylerde pH 5'te Zn'nin % 99 ± 3 oranda çöktüğünü tespit etmişlerdir. Çözeltideki serbest sülfür iyonlarının kontrolünün yanı sıra pH etkisiyle pH 5 ve pH 6'da Zn²⁺ iyonlarının sfalerit olarak çöktükleri gözlemlenmiştir [47]. Karışık metal iyonları içerikli sentetik çözeltilerde pH 5,5 üzeri hidroksit çöktürme için sınır değere yakın olduğundan aralık olarak pH 5-5,3'te kalınmış, kontrol maksatlı pH 5,75'e kadar çıkılmıştır. pH

5-5,3 aralığında yapılan deneylerde ZnS'in çöktüğü gözlemlenirken, kontrol maksatlı pH yükseltildiğinde 6 civarında hidroksit oluşumu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.8 : Çözültideki Zn²⁺ konsantrasyonu ve pH değişimi [T= 25 °C, Zn²⁺:Na₂S 1:1 (mol), süre 1 saat].

Burada pH 5,5 bir nevi kırılma noktası oluşturmaktadır. Şekil 5.8'deki grafiğe bakıldığında çözültideki Zn²⁺ konsantrasyonu azalıyor görünse de 5,5 itibariyle çöken partiküllerin zor filtrelenmesi ve kıvamlı bir çamurun oluşması sebebiyle bu azalmanın hidroksit oluşumundan kaynaklandığı tespit edilmiştir. XRD analiz çalışmalarında çöken Zn(OH)₂ ler kristalin formda olmadığından ispatlanamamıştır.

5.2 Karışık Metal İyonları İçerikli Sentetik Çözeltilere Ait Deneylerin Sonuçları ve Parametrelerin İncelenmesi

Tek metal iyonu içerikli sentetik çözeltilerde elde edilen sonuçlara göre Cu²⁺ iyonları için pH 2-2,3 aralığında, Ni²⁺ iyonları için pH 4-5,3 aralığında, Zn²⁺ iyonları için ise pH 5,3'te en yüksek çöktürme verimi elde edilmektedir.

Tek metal iyonu içerikli sentetik çözeltilerde bir diğer parametre olan Na₂S stokiyometrisinin arttıkça çözültideki metal iyon konsantrasyonunun düştüğü ve çöktürme veriminin arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek çöktürme verimi her bir metal iyon konsantrasyonunun 1,5-1,75 katı aralığında sağlanmıştır.

Karışık metal iyonları içeren sentetik çözelti deneylerinde bu verilerden hareketle, kademeli ayırım hedeflenerek Cu^{2+} iyonları için pH 2-2,5 aralığı belirlenirken, Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için pH 5-5,3 aralığı belirlenmiş olup hidroksit çökme bölgesine ulaşılmasına rağmen, kontrol maksatlı pH 5,75'e kadar çıkılmıştır.

Bu başlık altında üç farklı sentetik çözelti türünde gerçekleştirilen bakır sülfür, nikel sülfür ve çinko sülfür çöktürme deneylerinin sonuçları verilmiş olup pH, Na_2S stokiyometrisi ve reaksiyon sürelerinin etkileri incelenmiştir.

5.2.1 Çözelti pH değerinin çöktürme verimine etkisi

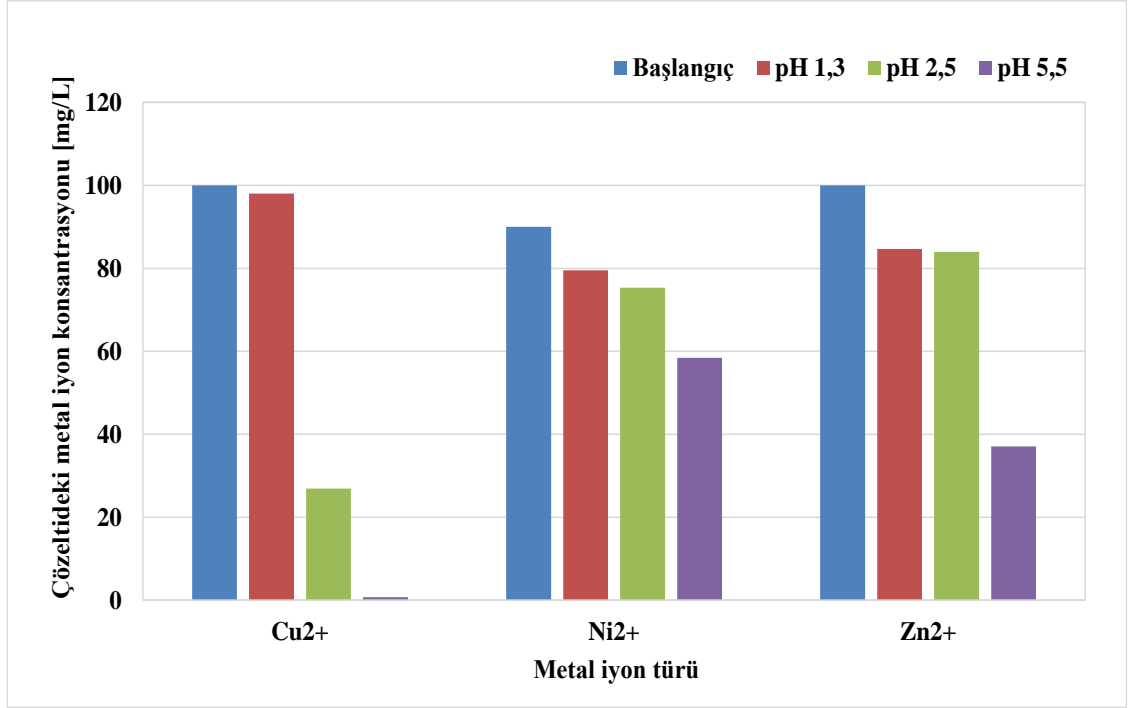
Karışık metal iyonları içeren sentetik çözeltilerde selektif metal sülfür çöktürmenin belirleyici parametresinin pH olduğu görülmüştür. Yine literatürde Fukuta ve diğerleri (2006) yaptıkları selektif çöktürme çalışmalarında optimum pH değerlerini bakır için pH 1,4-1,5; çinko için pH 2,4–2,5 ve nikel için 5,5–6,0 olarak belirlemişlerdir [10]. Yapılan deneylerde Çizelge 5.1'deki Na_2S stokiyometrisi uygulanarak elde edilen sonuçlar Şekil 5.9'daki grafikte çözeltideki metal iyon konsantrasyonu analizine göre verilmiştir. Buna göre; pH 1,5'ta Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonları sırasıyla %8; %14; %10 değerlerinde çöktürülmüş ve selektivite sağlanamamış, Na_2S stokiyometrisinin yetersiz kaldığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.1 : Çözelti no:III; çöktürme pH değeri ve Na_2S stokiyo. değişimi [10]

Metal iyon türü	Çöktürme pH değeri	Metal iyon türü[mol]x Na_2S [mol]stokiyometrisi
Cu^{2+}	1,5	Cu^{2+} [mol]x Na_2S sto.x 0,4
Zn^{2+}	2,5	Cu^{2+} [mol]x Na_2S sto.x 0,6 Zn^{2+} [mol]x Na_2S sto.x 0,8
Ni^{2+}	5,5	Zn^{2+} [mol]x Na_2S sto.x 0,8 Ni^{2+} [mol]x Na_2S sto.x 1,2

Sentetik tek metal iyonu içeren çözeltilerde olduğu gibi karışık metal iyonları içeren sentetik çözeltilerde de Fukuta ve diğerlerinden farklı değerler elde edilmiştir.

III numaralı çözeltide birbiriyle aynı deney koşullarında ve metal iyon türü (mol): Na_2S (mol) stokiyometrisi 1:1,5 olarak gerçekleştirilen deney setlerine ait grafikler Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'de sunulmuştur. Grafiklere göre pH 2,2 ve pH 2'de Cu^{2+} iyonları konsantrasyonu 100 mg/L'den 25 mg/L'ye azalmakta, pH 5,3'te ise 0,3 mg/L'ye inmektedir.

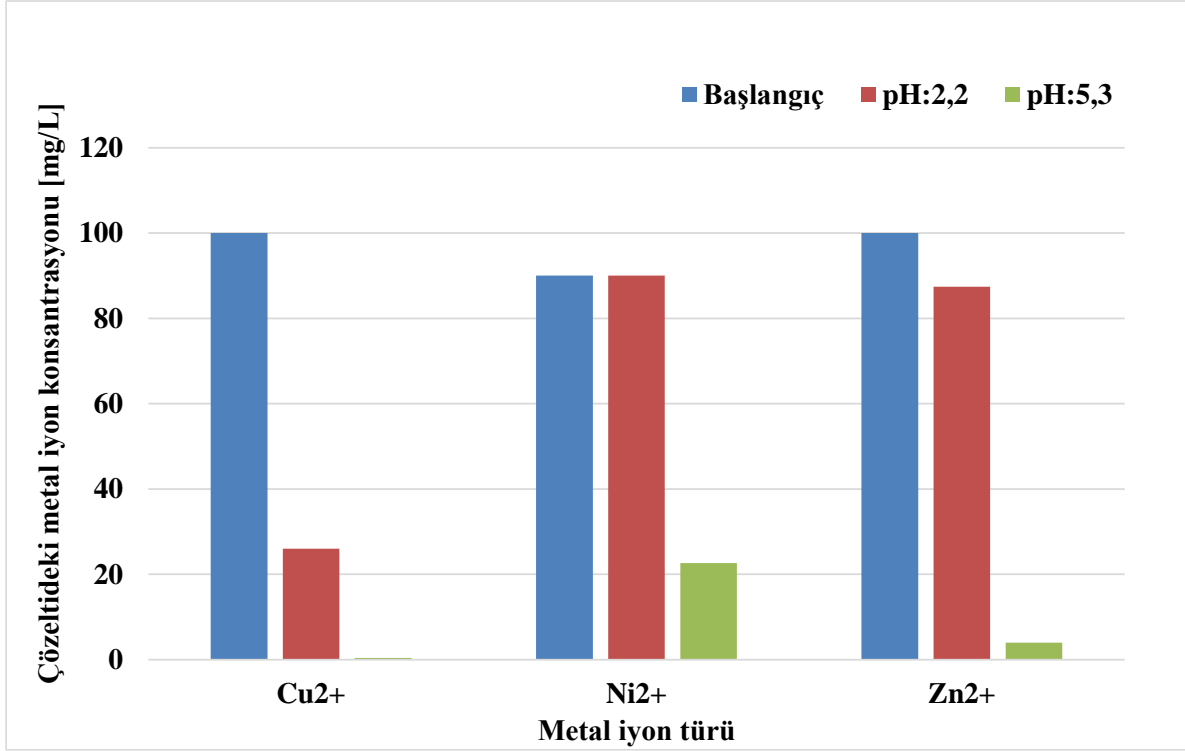


Şekil 5.9 : Çöktürme deneylerinde kademeli ayırma pH etkisi [10] [Çöz. no III, $Me^{2+}:Na_2S$ 1:1,5 (mol), $T= 25$ °C, süre 1 saat].

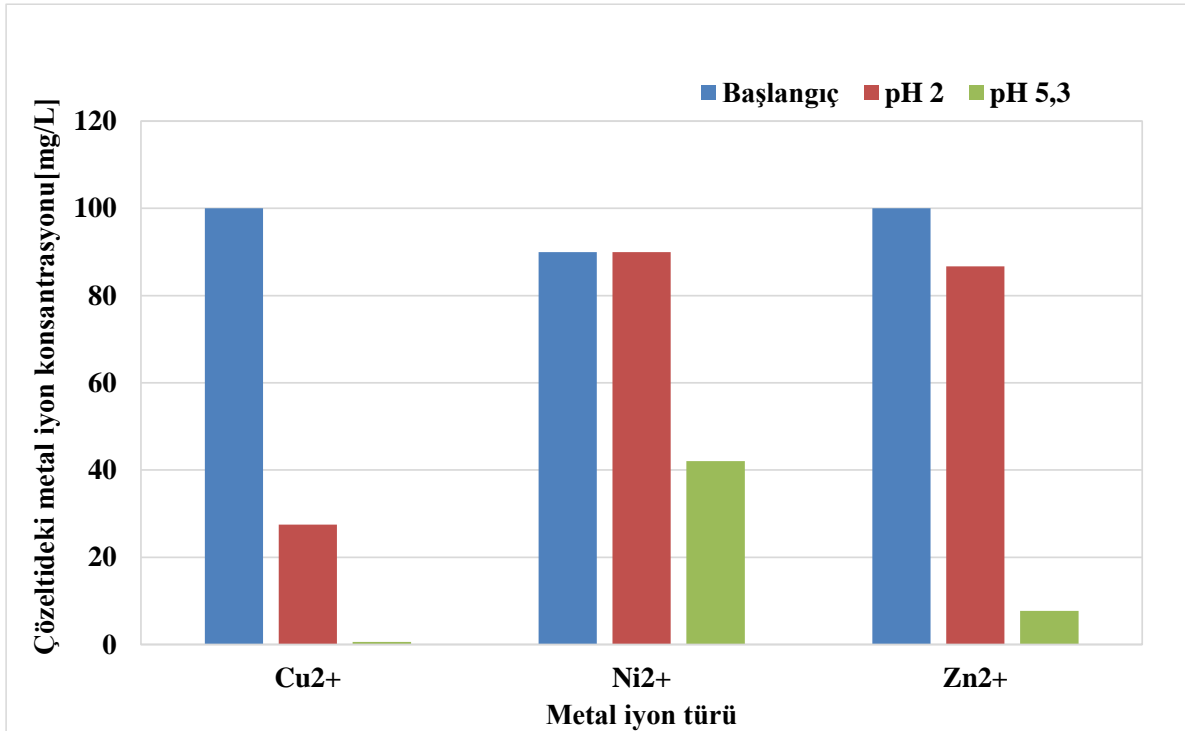
pH 2,2’de %76 Cu^{2+} iyonu CuS (Cu_2S) olarak çökerken, pH 5,3’te bu oran %99,7’yi bulmaktadır. pH 2-2,2 aralığında Ni^{2+} konsantrasyonundaki değişime bakacak olursak Ni^{2+} iyonlarının çökmediği görülmektedir. Fakat pH 2,2’den pH 5,3’e gelindiğinde Ni^{2+} iyonları %75 çökmektedir (Şekil 5.10).

Ni^{2+} iyonlarının pH 2’den pH 5,3’e yükselmesi sırasında ancak %52’si çökmektedir. Zn^{2+} iyonları pH 2 ve pH 2,2’de benzer oranda çökme davranışı göstermiş sadece %16 verimle çökmüştür. Ancak pH 5,3’e gelindiğinde Zn^{2+} iyonlarında Şekil 5.10’daki grafikte %96 Şekil 5.11’e göre ise %93 çöktürme verimi sağlanmıştır.

Bu sonuçlardan hareketle pH 2-2,2 aralığında metal iyonlarının çözünme davranışını aynı olarak kabul edebiliriz. Ancak devamında pH’ın yükseltilmesi isteniyorsa burada pH 2,2 değeri yüksek pH’a çıkıldığında çöktürme verimini artırması yönünde avantaj sağlamaktadır.



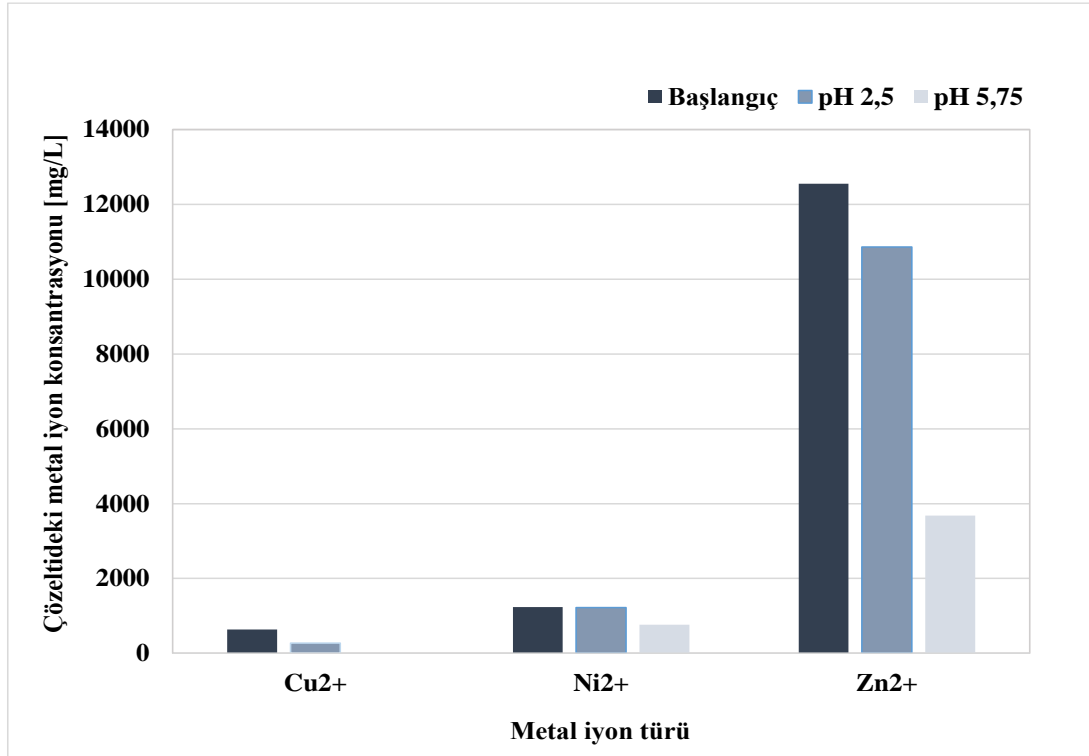
Şekil 5.10 : Çözelti metal iyon konsantrasyonu ve pH değişimi [Çöz. no III, Me²⁺:Na₂S 1:1,5 (mol), T= 25 °C, süre 1 saat].



Şekil 5.11 : Çözelti metal iyon konsantrasyonu ve pH değişimi [Çöz. no III, Me²⁺:Na₂S 1:1,5 (mol), T= 25 °C, süre 1 saat].

5.2.2 Na₂S stokiyometrisinin çöktürme verimine etkisi

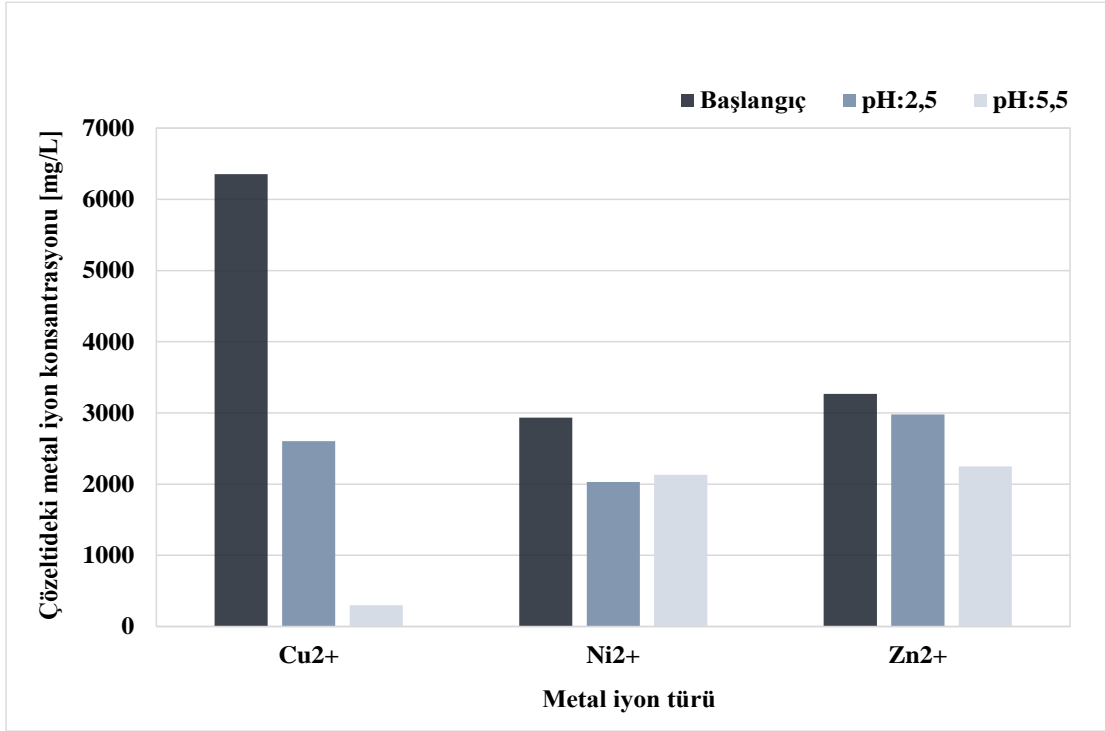
Metal iyon içeriği ve konsantrasyonları Çizelge 4.3'te verilmiş ve deneysel çalışmaların ilk basamağını oluşturan, tek metal iyonu içerikli sentetik çözeltilerle aynı konsantrasyona sahip Çözelti no I'e göre yapılan deneylerde; Şekil 5.12'de de görüldüğü üzere pH 2,5'ta Cu²⁺ iyonları CuS (Cu₂S) olarak %60'a yakın çökerken Zn²⁺ iyonları da %13'e yakın, Ni²⁺ iyonları ise ihmal edilebilir derecede çökmektedir. Buradaki çöktürme veriminin oldukça düşük olmasının çözeltiye beslenen Na₂S stokiyometrisinin Cu²⁺(mol) x 1 mol Na₂S olarak sınırlandırılmasından kaynaklandığı, çözeltide geriye kalan serbest Cu²⁺ iyonlarının daha fazla serbest sülfür iyonuna ihtiyaç duyduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.12 : Na₂S'in çöktürme verimine etkisi [Çöz. no I, Me²⁺:Na₂S 1:1 (mol), T=25 °C, süre 1 saat, pH 2,5;pH 5,75].

Şekil 5.13'de gösterilen karışık metal iyonları içeren sentetik II numaralı çözeltide yapılan çöktürme deneyinde; metal iyonları analizine göre; pH 2,5'ta % 60 CuS çökerken %8 ZnS ve yaklaşık %30 NiS çökmektedir. pH 5,5'a çıkıldığında çöken CuS verimi %95'i bulmakta, NiS ise aynı kalmaktadır. Buna karşın ZnS çökme verimi ise %31'e çıkmaktadır. Bu durumda Çözelti I ve çözelti II tipinde ortak çıkan sonuç Cu²⁺ (mol) : Na₂S (mol) 1:1 uygulandığında çözelti konsantrasyonundan

bağımsız bir şekilde stokiyometrinin % 60'ını bakır kullanmakta geriye kalan ise tamamlayıcı oranda Ni^{2+} ve Zn^{2+} tarafından paylaşılmaktadır. Çözelti I tipi deneylerde çöktürme veriminin stokiyometrik oranını karşılamıyor olması düşük konsantrasyondaki Cu^{2+} iyonunun stokiyometrik olanından geriye kalan serbest sülfür iyonunun yüksek konsantrasyona sahip Zn^{2+} iyonları tarafından kullanıldığı görülmektedir.

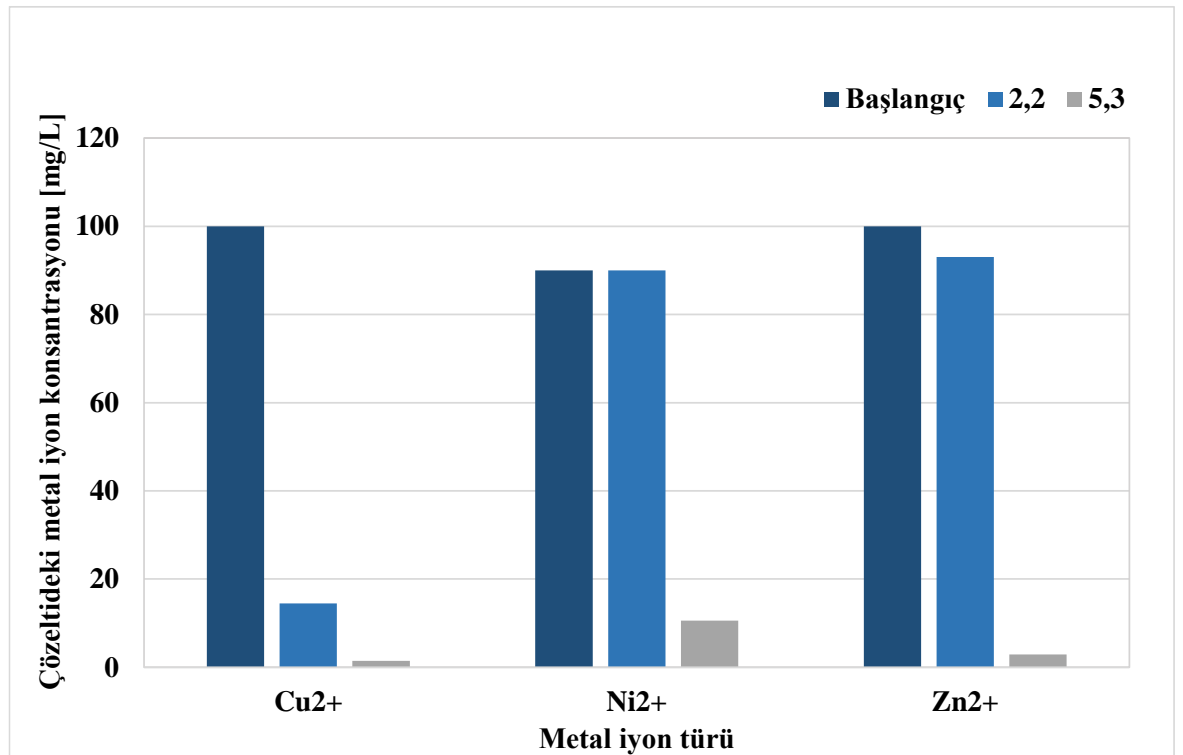


Şekil 5.13 : Na_2S 'in çöktürme verimine etkisi [Çöz. no II, $Me^{2+}:Na_2S$ 1:1 (mol), $T=25$ °C, süre 1 saat, pH 2,5;pH 5,5].

Çözelti III tipinde Cu^{2+} (mol) x 1,75 Na_2S (mol) stokiyometrisinde gerçekleştirilen deneylerde pH 2,2'de Cu^{2+} 'ın %86'sının çöktüğü, Ni^{2+} 'nin çökmeden çözeltide kaldığı ve Zn^{2+} ise %5 oranında çöktüğü Şekil 5.14'teki grafikte görülmektedir. Çözelti pH'ı 5,3'e ayarlandığında ise çözeltideki Cu^{2+} konsantrasyonunun 1,4 mg/L'ye düştüğü, Ni^{2+} konsantrasyonunun 10 mg/L'de kalırken Zn^{2+} nin 3 mg/L'nin altına düştüğü gözlemlenmiştir. Artan Na_2S stokiyometrisi ile çözeltideki metal iyonlarınca kullanılabilen serbest sülfür iyonunun arttığı ve çöktürme veriminin de buna bağlı olarak arttığı görülmektedir.

5.2.3 Reaksiyon süresinin çöktürme verimine etkisi

Karışık metal iyonları içeren çözeltilerde reaksiyon süresinin çöktürme üzerindeki etkisini belirlemek üzere reaksiyon süresi 1 saat olan deney sonucu çözeltilerdeki metal iyon değişimi grafiği Şekil 5.15'te verilmiştir. Aynı koşullarda gerçekleştirilen reaksiyon süresi 2 saat olan diğer deneye ait metal iyon konsantrasyonu değişim grafiği de Şekil 5.16'da verilmiştir. Her iki grafikte de görüldüğü üzere optimum pH değerlerinde metal iyonlarının geçen süreye bağlı olarak çözünme davranışlarında bir değişim olmamaktadır. Bu da reaksiyonun tek metal iyon çözeltileri sonuçlarında da verildiği üzere yaklaşık 1 saatte tamamlandığını ispatlamaktadır.

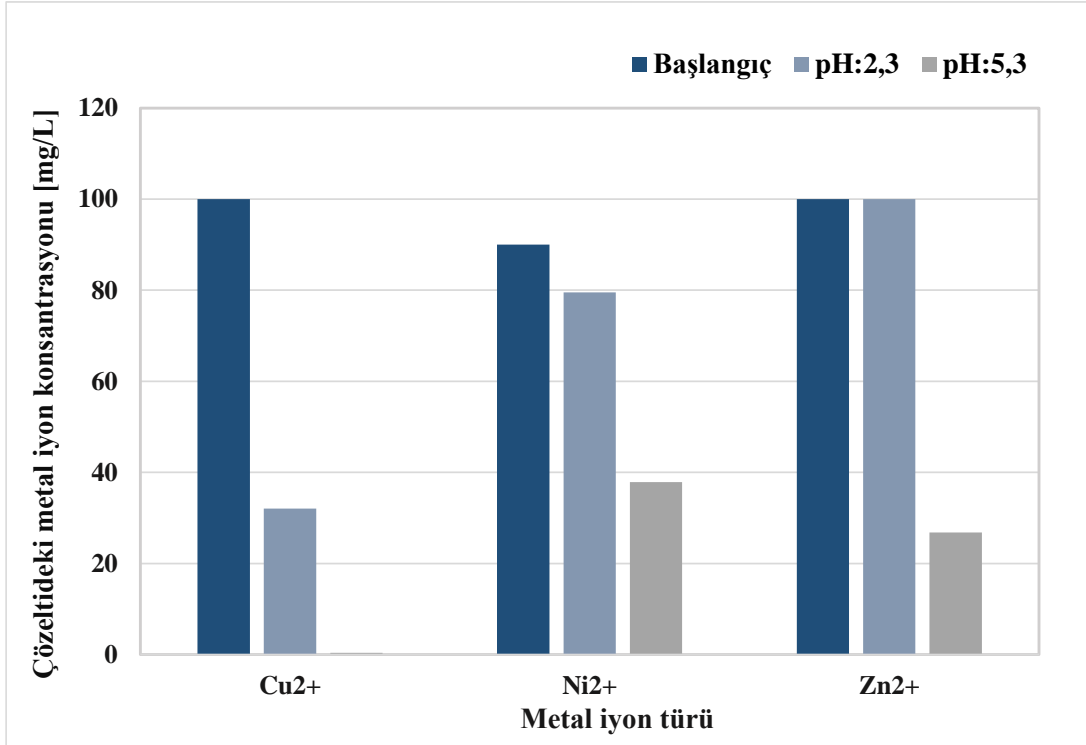


Şekil 5.14 : Na₂S stokiyometrisinin çöktürme verimine etkisi [Çözelti no III, Me²⁺:Na₂S 1:1,75 (mol), T=25 °C, süre 1 saat, pH 2,2;pH 5,3].

Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'da görüldüğü üzere aynı koşullarda farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen bu deneylerde pH 2,3'te bir miktar Ni²⁺ iyonu da olmak üzere Cu²⁺ iyonları yoğunlukla çökmekte çözeltilerdeki Zn²⁺ iyonları ise değişmemektedir. Literatüre göre Ni²⁺ iyonlarının çözünme davranışları oldukça değişkenlik göstermesine rağmen atmosfere açık ortamda gerçekleştirilen bu deneylerde Ni²⁺ konsantrasyonunun değişkenlik göstermediği tespit edilmiştir.

5.3 Endüstriyel Atık Sulardan Metalsülfür Çöktürmede Parametrelerin Etkisi

Bu başlıkta deneylerin 3. aşaması olan tek metal iyonu içerikli sentetik çözelti ve karışık metal iyonları içerikli sentetik çözelti deneyleri sonuçlarına bağlı olarak optimum koşullarda gerçekleştirilen rafineri prosesleri atık çözeltilerindeki çöktürme deneylerine ait sonuçlar verilmiştir.

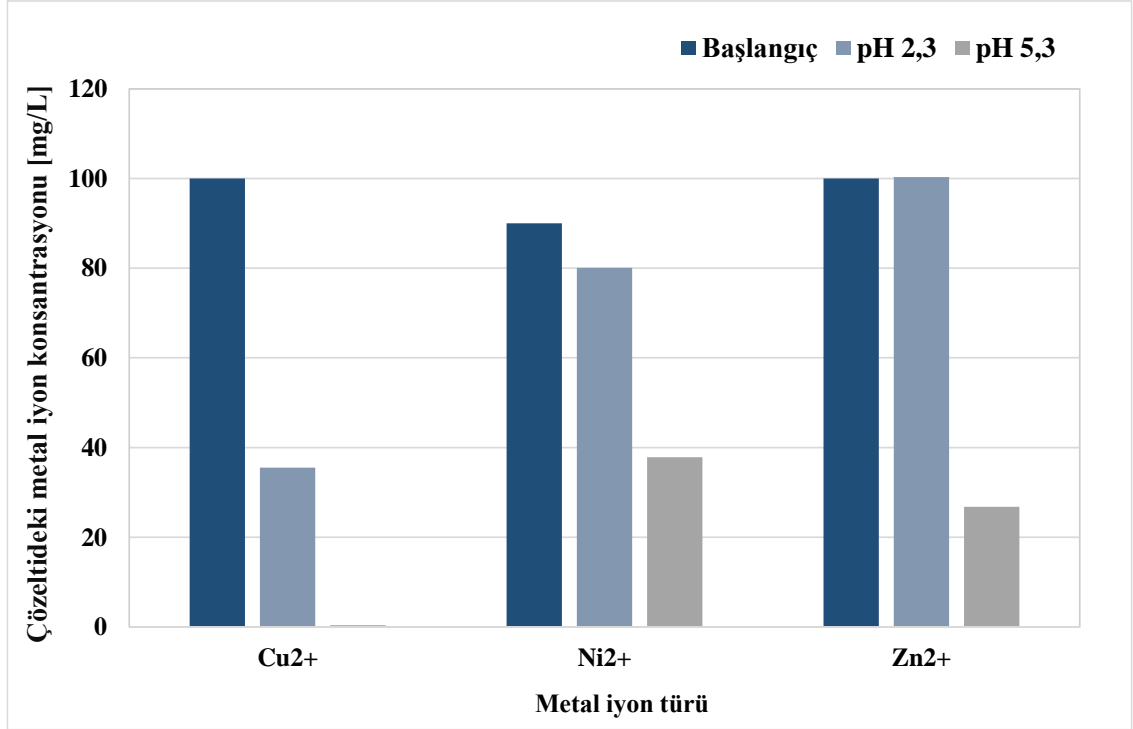


Şekil 5.15 : Reaksiyon süresinin çöktürme verimine etkisi [Çözelti no III, Me²⁺:Na₂S 1:1,5 (mol); süre 1 saat].

Deneylerin bu son adımında karışık metal iyonları içerikli sentetik çözelti verileri değerlendirilerek rafineri prosesi atık çözelti numunesinde çöktürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Atık çözelti karakterizasyonuna göre elde edilen çözelti başlangıç metal iyon konsantrasyonu ve çöktürme optimize pH değerleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

5.3.1 Çözelti pH değerinin çöktürme verimine etkisi

Atık çözeltilerde belirlenen optimum pH değeri ve Na₂S stokiyometrisi değerlerinde gerçekleştirilen deneylerde çözeltilerde kalan metal iyonu analizine bağlı olarak çizilen çöktürme verimi pH değişimi grafiği Şekil 5.17’de verilmiştir. Çöktürme verimi pH değişimi grafiği Şekil 5.17’de verilmiştir.



Şekil 5.16 : Reaksiyon süresinin çöktürme verimine etkisi [Çözelti no III, Me²⁺:Na₂S 1:1,5 (mol); süre 2 saat].

Çizelge 5.2 : Atık çözelti metal iyon konsantrasyonu- çöktürme pH değerleri

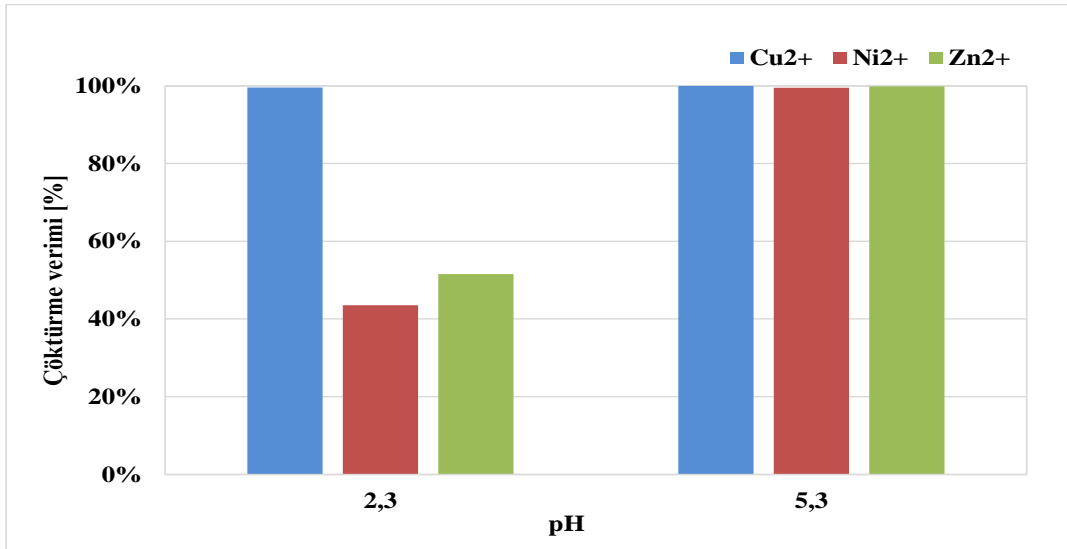
	Çözelti başlangıç konsantrasyonu (g/L)	Çöktürme pH değerleri	Na ₂ S stokiyometrisi
Cu ²⁺	10	2,3	1:1,5
Ni ²⁺	0,3	5,3	1:1,5
Zn ²⁺	3	5,3	1:1,5

Çözelti metal iyon konsantrasyonu değişimine göre pH 2,3'te Cu²⁺ iyonları 10 g/L'den yaklaşık 40 mg/L'ye azalmış, pH 5,3'e çıkıldığında bu değer 0,4 mg/L'ye kadar düşmüştür. Çözeltideki Ni²⁺ konsantrasyonu pH 2,3'te ancak % 44'lük bir değişim gösterirken Zn²⁺ konsantrasyonu % 52 oranında azalmıştır. pH 5,3'e gelindiğinde kümülatif olarak Cu²⁺ ve Zn²⁺ % 100 çökmektedir. Çözeltideki metal konsantrasyonları ise Cu²⁺ 0,4 mg/L, Ni²⁺ 4 mg/L ve Zn²⁺'nin 6 mg/L seviyelerine kadar azaldığı görülmektedir. Çözeltideki metal konsantrasyonunun pH yükseldikçe azaldığı ancak selektif ayırım için optimize edilen pH değerlerinde metal iyonlarının birlikte çöktüğü görülmektedir. Bu sonuçlardan hareketle karışık metal iyonları

içeren simüle çözelti sonuçlarına kıyasla atık çözeltide metal iyonlarının çöktürme veriminin arttığı ancak selektif ayırım oranının azaldığı görülmektedir.

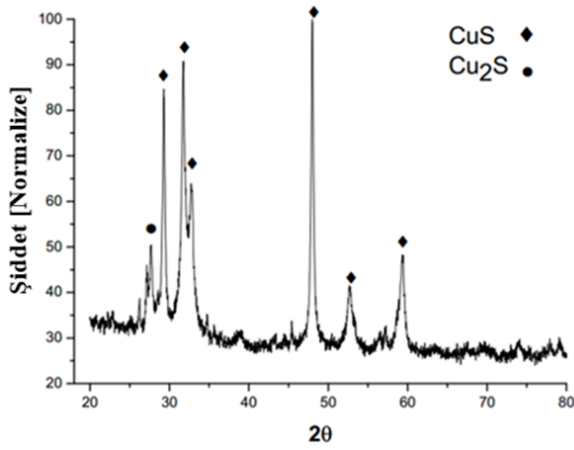
Fukuta ve diğerleri (2006) elektrokaplama atıklarında yaptıkları deneylerde Cu^{2+} 'nin pH 1,4-1,5 aralığında %94 ayırımını sağlamışlardır [10]. Gharabaghi ve diğerleri ise (2011) sülfür kaynağı olarak Tiyoasetamid kullanarak pH 2,5'ta Cu^{2+} 'nin %90 ayırımını tespit etmişlerdir [37]. Elde edilen deney sonuçlarıyla kıyaslanacak olursa optimize edilen pH 2,3 değerinde Cu^{2+} iyonlarının %100'e [8]yakın çökmesinin yanı sıra diğer metal iyonlarının çöküyor olması çözeltideki serbest sülfür iyonlarının her Cu^{2+} iyonları öncelikli olmak üzere tüm metal iyonlarınca belli bir stokiyostride kullanıldığının göstergesidir.

Bu nedenle selektivitenin sağlanması için öncelikle kullanılacak Na_2S miktarının belirleyici olduğu ve ilave edilecek Na_2S miktarının belirlenmesi gerekliliği açıkça görülmüştür.

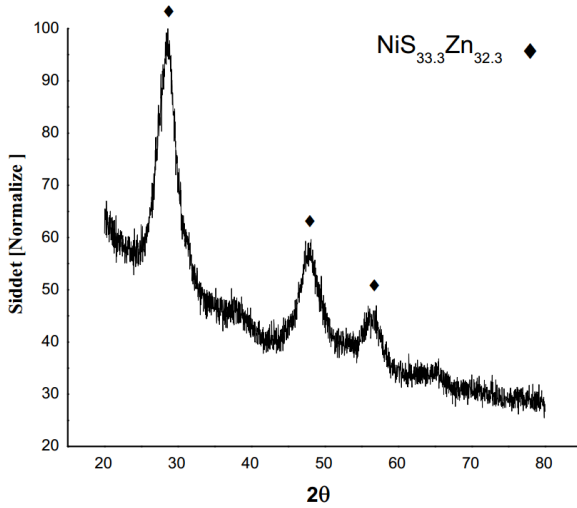


Şekil 5.17 : Atık çözeltide pH değişiminin çöktürme verimine etkisi [$\text{Me}^{2+}:\text{Na}_2\text{S}$ 1:1,75 (mol); T=25 °C, süre 1 saat].

Atık çözelti çöktürme deneyleri analizleri sonucu pH 2,3'te çöken CuS ve Cu_2S paritükülleri Şekil 5.18'de verilen XRD difraktogramı ile gösterilmiştir. Şekil 5.19'da ise pH 5,3'te çöken ZnS paritükülleriyle birlikte bir miktar da NiS fazı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.18 : pH 2,3'te çöken partiküllerin XRD difraktogramı [$Me^{2+}:Na_2S$ 1:1,75 (mol); $T=25$ °C, pH 2,3, süre 1 saat].

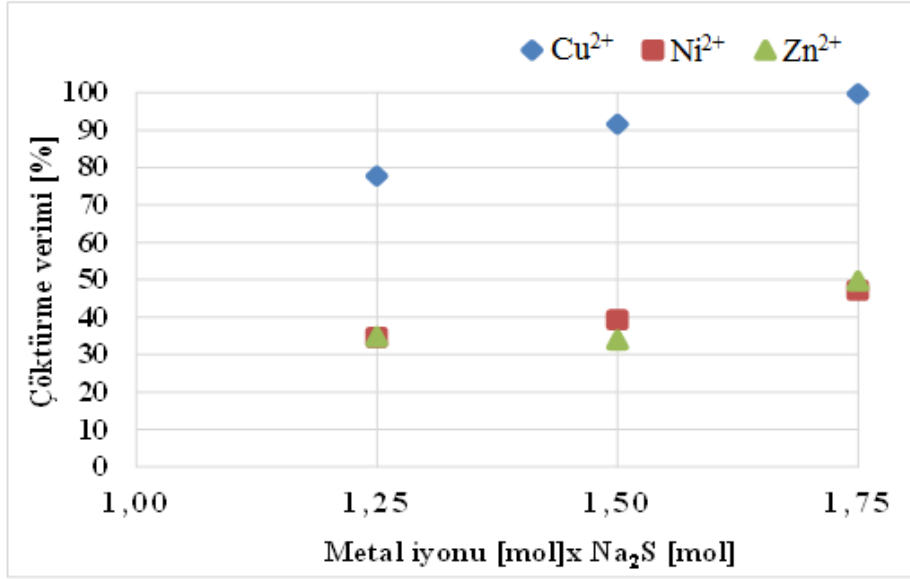


Şekil 5.19 : pH 5,3'te çöken partiküllerin XRD difraktogramı [$Me^{2+}:Na_2S$ 1:1,75 (mol); $T=25$ °C, pH 5,3, süre 1 saat].

5.3.2 Na_2S stokiyometrisinin çöktürme verimine etkisi

Tek metal iyonu ve karışık metal iyonu içeren sentetik çözeltilerde optimize edilmiş değerlerden hareketle rafineri atık çözeltilisinde çöktürme verimine Na_2S stokiyometrisi etkisi Şekil 5.20'de gösterilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi metal iyonu (mol) x Na_2S (mol) stokiyometrisi 1,25'teyken %77 değerinde çöken Cu^{2+} iyonları yanı sıra Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonları da belli bir oranda çökmektedir. Bu oran artan Na_2S stokiyometrisi ile artmakta 1,75'e gelindiğinde Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonları % 50 çökmektedir. Fukuta ve diğerleri (2006) elektrokaplama atık çözeltilerinde

yaptıkları deneylerde bu oranı her bir metal iyonunun 1,2 katı kadar değerlendirmişlerdir [10].



Şekil 5.20 : Atık çözeltilerde Na₂S stokiyometrisinin çöktürme verimine etkisi [pH 2,3; T=25 °C, süre 1 saat].

6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu tez kapsamında metal sülfür çöktürme yöntemiyle bakır, nikel ve çinko'nun endüstriyel atık çözeltilerden selektif ayrımı incelenmiştir.

Toplam 3 aşamada gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda; sülfür kaynağı olarak Na_2S kullanılmış olup deneylerin her aşamasında çözelti pH değeri, Na_2S stokiyometrisi ve reaksiyon süresi parametrelerinin metallerin çökme verimlerine ve selektivite oranına etkileri incelenmiştir.

Yapılan deneyler sırasında tehlikeli ve korozif özelliği bulunan $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ oluşma ihtimaline karşılık çalışılan çözelti pH aralığına özellikle dikkat edilmiştir. Deneysel çalışmalar etkin gaz emişi koşullarında çeker ocakta gerçekleştirilmiştir. Sülfür ilave koşullarında, lokal olarak görülen aşırı konsantrasyon bölgeleri ve lokal pH değişimleri dikkate alınarak endüstriyel uygulamalarda iyi bir havalandırma sistemi veya çalışılan ölçeğe bağlı olarak gaz sensörleri kullanılması yararlı olacaktır.

Metal iyonların Na_2S kullanılarak çöktürülmesi esasına dayanan çalışmada en önemli iki etken pH'nın ve çözeltideki serbest sülfür iyonunun kontrolü olarak tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalarda, pH'nın kontrolü reaksiyon öncesi pH elektrodu ile sağlanmıştır. Endüstriyel uygulamalarda; yüksek hacimde kontrol zorluğu sebebiyle sisteme entegre edilmiş pH elektrodu ile sürekli ölçüm sağlanması, reaksiyon sırasında ani değişimlerin olası sülfür iyon değişimi ve gaz oluşumuna etkisi göz önünde bulundurularak izlenmesi ve etkin bir karıştırma uygulanması gerekliliği gözlenmiştir.

FactSage programında oda sıcaklığı esas alınarak çizilen Cu-S- H_2O , Ni-S- H_2O , Zn-S- H_2O , Cu-Ni-S- H_2O , Ni-Zn-S- H_2O Eh-pH diyagramlarından faydalanılarak her üç metal iyonuna ait çöktürme pH aralıkları saptanmıştır. Bu sayede tek metal iyonu içerikli sentetik çözeltilerde gerçekleştirilen çöktürme reaksiyonları için optimum pH aralıkları belirlenmiştir. CuS için pH 2-2,5; NiS ve ZnS için ise pH 5,3-5,5 olarak belirlenmiş olup kontrol maksatlı karışık metal iyonları içeren sentetik çözelti çöktürme deneylerinde pH 5,75'e kadar çıkılmıştır. Bu aralıklarda gerçekleştirilen

deneylerde Cu^{2+} iyonlarının pH 2,3'te; Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının ise pH 5,3'te en yüksek çöktürme verimini sağladıkları tespit edilmiştir. XRD çökelti analizlerine göre pH 2,3'te yapılan deneylerde CuS ve Cu_2S fazları belirlenirken, pH 5,3'e gelindiğinde NiS.Zn fazına ait pikler görülmüş olup çoğunlukla çöken ZnS partikülleri yanında NiS de olduğu tespit edilmiştir.

DeneySEL çalışmaların 3. aşaması olan rafineri atık çözeltilerinde metal sülfür çöktürme deneylerinde karşılaşılan en büyük zorluk pH ayarlamadır. Oldukça asidik özellikli olan çözeltide pH ayarlamak için laboratuvar ölçeğinde ağ%10'luk NaOH kullanımı yetersiz kalmış ve kostik çözeltisinin en az ağ%20'lik olması ile uygun koşullar sağlanmıştır. Çözeltide yer alan metal iyon konsantrasyonunun yüksekliği nedeni ile yaşanan bu tamponlama etkisinin endüstriyel uygulamalarda önemli sorunlara yol açacağı öngörülmelidir.

Yapılan reaksiyon süresine bağlı çöktürme verimi incelemelerinde; yaklaşık 1 saatlik çöktürme süresinin reaksiyonların tamamlanması için yeterli olduğu görülmüştür.

Çözeltiye eklenen Na_2S iyonunun etkisini incelemek üzere gerçekleştirilen deneylerde, artan stokiyometri ile çöktürme veriminin arttığı belirlenmiştir. Atık çözeltide selektif ayırım oranının artan Na_2S stokiyometrisi ile azaldığı gözlemlenmiştir. DeneySEL çalışmaların sonucunda 10 g/L Cu^{2+} , 0,3 g/L Ni^{2+} ve 3 g/L Zn^{2+} içeren rafineri kaynaklı atık çözeltisinde pH 2,3'te Cu^{2+} (mol) x yaklaşık %100 CuS çökerken çözelti Cu^{2+} konsantrasyonu 40 mg/L'ye düşmüştür. Çözeltideki Ni^{2+} konsantrasyonu pH 2,3'te %44 azalırken, Zn^{2+} konsantrasyonu %52 azalmıştır. Çözelti pH 5,3'e ayarlandığında çöktürme reaksiyonları sonucu Cu^{2+} konsantrasyonu 0,4 mg/L'ye Ni^{2+} 4 mg/L'ye, Zn^{2+} 'nin 6 mg/L'ye düştüğü belirlenmiştir. Sentetik hazırlanmış karışık metal iyonları içerikli çözeltilerde ve atık çözeltide Na_2S stokiyometrisine bağlı yapılan deneylerde; çözeltideki serbest sülfür iyonlarının uygun pH değerine gelinmemiş olmasına karşın tüm metal iyonları tarafından paylaşılması açıklanamamıştır. Sisteme ilave edilen sülfür iyonlarının muhtemelen birlikte çökerek sülfid oluşumuna neden oldukları için endüstriyel uygulamalarda, çözeltideki serbest sülfür iyonlarını ölçmek için selektif iyon elektrodu kullanımı ya da tank içinde homojen dağılımı mümkün kılacak uygun sülfür iyonu besleme sistemi tasarlanması gerekli görülmektedir.

Bu sonuçlar doğrultusunda optimize edilen pH ve Na₂S değerlerinde çözültideki metal konsantrasyonunun pH yükseldikçe azaldığı ancak selektif ayırım uygun oranın sağlanamayıarak metal iyonlarının birlikte çöktürüldüğü görülmektedir.

Bu çalışmanın sonuçlarına dayanarak optimize edilen metal sülfür çöktürme işleminin uygulama kolaylığı, ucuz sülfür reaktifi sağlanması ve hızlı reaksiyon gösterme gibi temel nedenlerle rafineri prosesleri atık sularında hidroksit çöktürmeye alternatif olarak kullanımı önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Shi, H.**, Industrial wastewater types, amounts and effects, “*Point sources of pollution, local effects and it’s control*”, **1**, Beijing, Çin.
- [2] **Ahmaruzzaman, M.**, (2011). “Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals.,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, **166**, no. 1–2, 36–59.
- [3] **Richardson H.W.**, (1997). Handbook of copper compounds and applications “*Hydrometallurgical Reclamation of Copper from Metal Bearing Waste*”, **13**, 337-379.
- [4] **Feng, D., Aldrich, C., Tan, H.**, (2000). “Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange,” *Minerals Engineering*, **13**, no. 6, 623–642.
- [5] **Branch S. W.**, (1994). U.S.E.P.Agency, “*Rapor*”, Technical Document Acid Mine Drainage.
- [6] **Chmielewski, A., Urbański, T. and Migdal, W.**, (1997). “Separation technologies for metals recovery from industrial wastes,” *Hydrometallurgy*, **45**, 333-344.
- [7] **Çevre ve Şehircilik Uygulama ve Araştırma Merkezi**, (1984). “*Rapor*”, T.C: Başbakanlık Çevre ve Genel Müdürlüğü Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları, *Metal Son İşlemleri Endüstrisi*.
- [8] **Chmielewski, A., Urbański, T. and Migdal, W.**, (1997). “Separation technologies for metals recovery from industrial wastes,” *Hydrometallurgy*, **45**, 333–344.
- [9] **Islamoglu, S., Yilmaz, L. And Ozbelge, H. O.**, (2006). “Development of a Precipitation Based Separation Scheme for Selective Removal and Recovery of Heavy Metals from Cadmium Rich Electroplating Industry Effluents,” *Separation Science of Technology*, **41**, no. 15, 3367–3385.
- [10] **Fukuta, T., Matsuda, H., Seto, F. and Yagishita, K.**, (2006). “Sulfuration treatment of electroplating wastewater for selective recovery of copper, zinc and nickel resource,” *Global NEST Journal*, **8**, No 2, 131-136.
- [11] **Umeda, H., Sasaki, A., Takahashi, K., Haga, K., Takasaki, Y. and Shibayama, A.**, (2011). “Recovery and Concentration of Precious Metals from Strong Acidic Wastewater,” *Materials Transactions.*, **52**, no. 7, 1462–1470.
- [12] **Fu, F., Wang, Q.**, (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *Journal of Environmental Management*, **92**, 407–418.

- [13] **Wang, Y. H., Lin, S.H., Juang, R.S.,** (2003). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, **102**, 291–302.
- [14] **U.S.E.P.A,** (2000). ‘‘Rapor’’ Wastewater Technology Fact Sheet Chemical Precipitation.
- [15] **Lewis, A. E.,** (2010). Review of metal sulphide precipitation, *Hydrometallurgy*, **104**, no. 2, 222–234.
- [16] **Dean J. G., Bosqui, F.L., Lanoutte K. H.,** (1972). Removing heavy metals from wastewater, *Environmental Science and Technology*, **6**, 518–522.
- [17] **Chen, G.,** (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification. Technology*, **38**, no. 1, 11–41.
- [18] **Ngah W. S. Wan, Hanafiah, M.A.K.M.,** (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review.,” *Bioresour. Technol.*, **99**, no. 10, 3935–48.
- [19] **Peters, W.R., Shem. L,** (1993). Separation of heavy metals: removal from industrial wastewaters and contaminated soil, 9.
- [20] **Skoog D. A., West, D. M. and Holler F. J.,** (1997). Fundamentals of Analytical Chemistry, , *7th edition*, **13**, 266.
- [21] **Zauner, R.,** (1999). ‘‘Doktora tezi’’ Scale-up of precipitation processes.
- [22] **Hendricks, D.W.,** (2006). Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical, 1069.
- [23] **U.S.E.P.A,** (1980). ‘‘Özet Rapor’’ Control and Treatment Technology for the Metal Finishing Industry Sulphide Precipitation.
- [24] **Benatti, C. T., Tavares, C. R. G. and Lenzi, E.,** (2009). Sulfate removal from waste chemicals by precipitation, *Journal of Environmental Management*, **90**, no. 1, 504–11.
- [25] **Sönmez M. Ş., Açma, E.,** (2000). Galvaniz Tesislerinde Oluşan Sıvı Atıkların Metalurjik Olarak Değerlendirilmesi, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science*, **24**, 53–68.
- [26] **Piero M. Armenante, NJIT** ‘‘Ders notları’’
- [27] **Url-1.** < <http://www.lenntech.com/phosphorous-removal.htm#ixzz3HYuDVITp> >, ‘‘Phosphorus removal processes’’, alındığı tarih: 29.10.2014.
- [28] **Tünay, O., Kabdaşlı N.I.,** (1994). Hydroxide Precipitation of Complexed Metals, *Wat. Res.*, **28**, no:10, 2117-2124.
- [29] **Url-2.** < <http://www.remco.com/wasteh2o.htm> >, alındığı tarih: 29.11.2014.
- [30] **Wemhoff, F. M.,** (1984). Recovery of Metal From Waste Water By Chemical Precipitation, *United States Patent* , No: 4465593 dated: 14.08.1984.

- [31] **Cibati, A., Cheng, K. Y., Morris C., Ginige M. P., Sahinkaya, E., Pagnanelli, F., Kaksonen A. H.,** (2013). Selective precipitation of metals from synthetic spent refinery catalyst leach liquor with biogenic H₂S produced in a lactate-fed anaerobic baffled reactor, *Hydrometallurgy*, **139**, 154-161.
- [32] **Kaksonen, A. H. , Riekkola-Vanhanen, M. L. and Puhakka, J. A.** (2003). Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater, *Water Res.*, **37**, 255–266.
- [33] **Cao, J., Zhang, G., Mao, Z., Fang, Z., Yang, C.** (2009). Precipitation of valuable metals from bioleaching solution by biogenic sulfides, *Minerals Engineering*, **22**, no:3 289-295.
- [34] **Wedmann,R., Bertlein,S., Macinkovic, I., Böltz,S., Miljkovic, J. L., Muñoz, L.E., Herrmann, M., and Filipovic, M. R.,** (2014). “Working with ‘H₂S’ : facts and apparent artifacts.,” *Nitric Oxide*, **41**, 85–96.
- [35] **Url-3.** < <http://www.hoachatjsc.com/p/6132/na2s> >, alındığı tarih: 29.11.2014.
- [36] **Url-4.** < http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3429046.htm >, alındığı tarih: 9.11.2014.
- [37] **Gharabaghi, M., Irannajad, M. and Azadmehr, A. R.,** (2012). Selective Sulphide Precipitation of Heavy Metals from Acidic Polymetallic Aqueous Solution by Thioacetamide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, no. 2, 954–963.
- [38] **Mokone, T. P., van Hille, R. P., and Lewis, a E.,** (2010). Effect of solution chemistry on particle characteristics during metal sulfide precipitation, *J. Colloid Interface Sci.*, **351**, no. 1, 10–8.
- [39] **Mokone, T. P., Lewis, a. E., van Hille, R. P.,** (2012). Effect of post-precipitation conditions on surface properties of colloidal metal sulphide precipitates, *Hydrometallurgy*, **119–120**, 55–66.
- [40] **Sampaio, R. M. M., Timmers, R. A., Xu, Y., Keesman, K. J., Lens, P. N. L.,** (2009), Selective precipitation of Cu from Zn in a pS controlled continuously stirred tank reactor, *J. Hazard. Mater.*, **165**, 256–265.
- [41] **van Hille, R. P., Peterson, K. A., Lewis, A. E.,** (2005). Copper sulphide precipitation in a fluidised bed reactor,” *Chem. Eng. Sci.*, **60**, no. 10, 2571–2578.
- [42] **Veeken, A.H., Rulkens, WH.,** (2003). Innovative developments in the selective removal and reuse of heavy metals from wastewaters, *Water Sci. Technol.*, **47**, no 10, 9-16.
- [43] **Al-Tarazi, M., Heesink,A.B. M., Versteeg, G. F.,** (2004). Precipitation of metal sulphides using gaseous hydrogen sulphide: mathematical modelling, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, no. 3, 567–579.
- [44] **Bhattacharyya, D., Jumawan, a. B., Grieves, R. B.,** (1979). Separation of Toxic Heavy Metals by Sulfide Precipitation, *Sep. Sci. Technol.*, **14**, no. 5, 441–452.

- [45] **Bhattacharya, D., Chen, L. F.**, (1986). U.S.E.P.A, “*Proje Özeti*” Sulfide Precipitation of Nickel and Other heavy Metals from single and multimetal systems.
- [46] **Veeken, A. H. M., Akoto, L., Hulshoff Pol, L. W., Weijma, J.**, (2003). Control of the sulfide (S^{2-}) concentration for optimal zinc removal by sulfide precipitation in a continuously stirred tank reactor, *Water Res.*, **37**, no. 15, 3709–17.
- [47] **Sampaio, R. M. M., Timmers, R. a., Kocks, N., André, V., Duarte, M. T., van Hullebusch, E. D., Farges, F., Lens, P. N. L.**, (2010). Zn–Ni sulfide selective precipitation: The role of supersaturation, *Sep. Purif. Technol.*, **74**, no. 1, 108–118.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Aysel ŞEN

Doğum Yeri ve Tarihi: Kırcaali, Bulgaristan 22.08.1989

E-Posta: ayselsen89@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği