

## SEMENTASYON

Sementasyon, çözeltilerde bulunan metal iyonunun o metalden daha bazik bir metalin elementel halde çözeltiliye ilavesi ile metalik hale redüklemesi esasına dayanan elektrokimyasal bir yer değiştirme reaksiyonudur. Yani diğer bir deyişle bir metalin sulu çözeltilisinden kendisinden daha bazik bir başka metal yardımıyla çöktürülmesine “sementasyon” adı verilir. Sementasyon sisteminde çözeltiliye katılan daha bazik haldeki metale “sementatör”, çözeltiliden indirgenen daha soy metale ise “sement” adı verilir. Çöken metal genellikle ilave edilen metal üzerine semente olur.[1-2].

Hidrometalurjik uygulamalarda geniş olarak kullanılan sementasyon metodunda çözeltiliye toz, granül, talaş ya da hurda levha olarak ilave edilen metal



anodik reaksiyonu uyarınca çözeltiliye geçerken, serbest bıraktığı elektronlar,



çözünmüş haldeki daha soy metalin iyonları tarafından, (2.2) katodik reaksiyonuna göre alınarak redüksiyon gerçekleştirilir. Bazik metal ile daha soy metal arasındaki toplam reaksiyon ise;



reaksiyon denklemi ile ifade edilir. Bu redoks reaksiyonun yeterli bir hızda ve etkinlikte yürüyebilmesi için söz konusu olan metaller arasında yeterli bir standart potansiyel farkı gereklidir.

Sementasyon işleminin endüstriyel amaçlı olarak uygulamalarında en çok karşılaşılan metal çifti  $Cu - Fe$  çiftidir. Sementasyon reaksiyonlarının teknolojik olarak kullanımı çok çeşitlilik göstermesine rağmen genel olarak kullanıldığı başlıca alanlar şunlardır [3];

1. Bir metalin, sulu çözeltilerinden kazanımında veya giderilmesinde,



2. Bir metali çözünmeyen tuzlarının süspansiyonundan kazanımında,



3. Metal çözeltilerinden istenmeyen empüritelerin giderilmesinde,



4. İki metalin çözeltilerde ayırımında, örneğin kobalt kazanımında Cu-Co ayırımında,



5. Akım kullanmadan kaplamacılıkta (Raptiye, ataş vb. malzemelerin dekoratif ve korozyon engelleyici amaçlı bakırla kaplanması, otomobil lastiklerinin üretiminde kullanılan çelik tellerin kauçuk esaslı matrisle yapışma özelliğini artırmak için bakır kaplanmasında,



6. Birbiri içinde çözünürlüğü bulunmayan veya çok az olan iki metalin alaşımını hazırlamada, (Akü sanayinde çok sık kullanılan ve klasik alaşımlandırma yolu ile üretilmeyen PbCa alaşımlarını hazırlamak için öncelikle PbNa alaşımı hazırlanır ve sıvı haldeki bu alaşım, ergimiş  $CaCl_2$  üzerine dökülerek sementasyon yardımı ile PbCa alaşımının oluşması sağlanır)



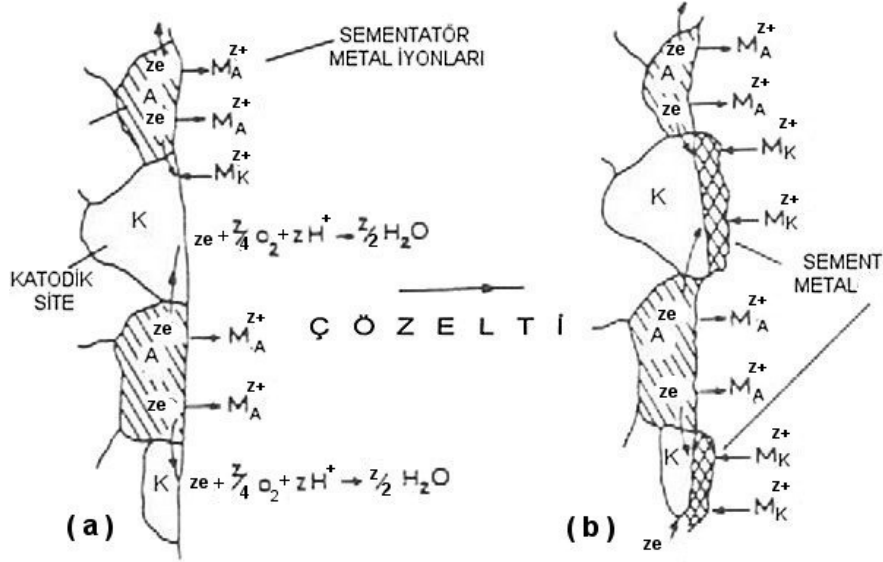
Sementasyon bir korozyon prosesi olarak ele alınabilir, çünkü çözeltilere ilave edilen bazik metal korozyona uğramaktadır. Başlangıçta, sementatör metal çözeltilere daldırıldığında, sementatör metal yüzeyi boyunca potansiyeldeki ufak farklılıklar gelişmeye başlar. Daha negatif potansiyeldeki bölgeler anodik olurlar ve çözeltilere geçmeye eğilimlidirler. Diğer bölgeler ise katodik olurlar ve bir çok katodik reaksiyon imkan dahilindedir;



Oksijenin indirgenme reaksiyonu (2.10) asidik çözeltilerde yüksek pozitif potansiyele sahiptir ve oksijenin çözeltide çözündüğü bir çok metal iyonu indirgenme reaksiyonunda tercihli olarak meydana gelir ve sementasyon verimi aritmetiğinde hesaba katılmayabilir [2].

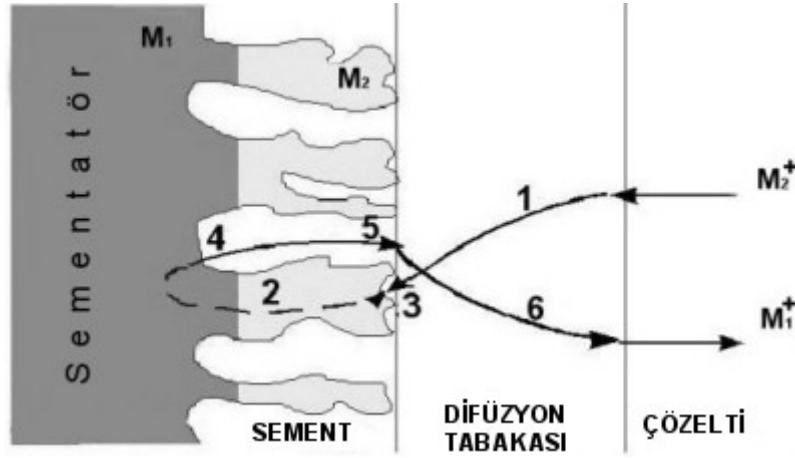
Hidrojen iyonu deşarj reaksiyonu (2.11), metal sisteminin (2.12) potansiyeline, çözeltilerin pH değerine ve çöktürücü metal üzerinde hidrojen fazla voltajına bağlıdır. Bazı durumlarda pH değerinin artması yani hidrojen iyonu konsantrasyonunun azalması yardımcı bir durumdur fakat hidrolizden kaçınılmalıdır, çünkü çözeltilerin pH değerinin yükselmesine bağlı olarak yüzeyde oluşacak hidroksit tabakası nedeniyle sementasyon hızı süratle düşebilir. Düşük pH daki çözeltilerde, sement olan metal iyonlarının konsantrasyonunun azalmasıyla hidrojen çıkışı kolaylıkla meydana gelir ve sementatörün atıl bir şekilde tüketimi ile sonuçlanır [2].

Sementasyonun ilk safhalarında metal indirgenme oranı düşüktür, fakat çözeltide çözülmüş bulunan oksijen azaldığında ve bir miktar sement metal sistemde oluştuğunda sementatör ile sement metal arasında Şekil 1.'de görüldüğü gibi galvanik bir hücre meydana gelecektir. Bu durumda sementatör metalinin korozyonu, yüzeyinde bulunan anodik ve katodik bölgelerin oluşturduğu potansiyel farklılıklarına daha fazla bağlı kalmayacak ve sement metalle elektriksel kontakta bulunan hemen hemen tüm yüzey anodik karakterli olacaktır. Sementasyon ilerledikçe katodik bölgelerin boyutu sement olan metalin birikme miktarına göre artacak ve sonuç olarak tüm sistemin sementasyon hızı artacaktır [2,4].



**Şekil 1.** Sementasyonun ilk aşamalarında meydana gelen değişimler, (a) ilk anda (b) bir miktar birikimden sonra [2].

Sementasyon reaksiyonları genellikle difüzyon kontrollü reaksiyonlar olup reaksiyonun ilerlemesi faz sınırında gerçekleşen basitleştirilmiş 6 temel adımı içerir. Şekil 2.'de sementasyon reaksiyonu esnasında faz sınırında gerçekleşen temel adımlar şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 2.** Sementasyon prosesinde gerçekleşen temel reaksiyon adımları

Bu adımlar;

1. Çözeltide bulunan metal iyonlarının çözeltiden difüzyon tabakasını geçerek reaksiyon yüzeyine taşınımı,
2. Elektronların sement metal içerisine akışı,
3. İndirgenen atomların kristal kafeste yapılanması,
4. Sementatör iyonlarının sement metal içerisinden çözeltiliye geçişi,
5. Sementatör iyonlarının reaksiyon arayüzüne transferi,
6. Sementatör iyonlarının difüzyon tabakası içerisinden geçerek çözeltiliye taşınımı.

Sementasyon işleminde iki metalin  $E_I - E_{II}$  potansiyel farkı ne kadar büyükse sementasyon hızı o kadar yüksektir. Sementasyondaki redoks olayı, bir dizi kısmi reaksiyonların toplamından oluştuğu için bu kısmi reaksiyonlardan hızı en yavaş olan sementasyon reaksiyonunun hızını belirler. Sementasyon reaksiyonlarında reaksiyon hızı, reaksiyon kontrollü veya difüzyon kontrollü olabilir. Sementasyon olayında difüzyon hızının, elektrokimyasal reaksiyon hızına eşit olması gerekmektedir.

Difüzyon hızını ve elektrokimyasal reaksiyon hızını birbirine eşitlediğimizde;

$$\frac{D}{g} F \left( [Me^{n+}] - [Me^{n+}]_P \right) = kF [Me^{n+}]_P \quad (2.13)$$

eşitliği çıkmaktadır [3].

Burada;

- $D$  : Difüzyon katsayısı,  
 $g$  : Difüzyon tabakası kalınlığı,  
 $F$  : Çözülecek metalin yüzey alanı,  
 $[Me^{n+}]$  : Çözeltideki iyon konsantrasyonu,  
 $[Me^{n+}]_P$  : Faz sınırındaki iyon konsantrasyonu,  
 $k$  : Katodik ve anodik fazla voltaj etkisidir.

Bu verilerden hareketle sementasyon hızı;

$$V = \frac{kD/g}{k + D/g} F [Me^{n+}] \quad (2.14)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikten şu yorumlar yapılabilir:

- Eğer  $k \ll D/g$  ise  $V = kF [Me^{n+}]$  olur ve bu durumda reaksiyon hızı reaksiyon kontrollü,
- Eğer  $k \gg D/g$  ise  $V = (D/g)F [Me^{n+}]$  olur ve bu durumda da reaksiyon hızı difüzyon kontrollü olur [1,5].

Sementasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisini hesaplayarak reaksiyonun hangi mekanizma ile kontrol edildiğini anlamak mümkündür. Aktivasyon enerjisini 100 kJ/mol olduğu durumlarda sementasyon hızı reaksiyon kontrollü iken 15 kJ/mol civarında olduğu durumlarda ise reaksiyon hızı difüzyon kontrollüdür. Bazı sementasyon sistemlerinin aktivasyon enerjileri ve reaksiyonu kontrol eden mekanizmalar Tablo 1.'de verilmektedir.

**Tablo 1.** Bazı sementasyon işlemlerindeki aktivasyon enerjileri [kJ/mol]

Sistem	Aktivasyon Enerjisi	Kontrol Mekanizması
$Cu^{2+} / Ni$	106 – 138	Kimyasal Reaksiyon
$Ag^+ / Fe$	12.5	Difüzyon
$Ag^+ / Cu$	20.9	Difüzyon
$Ag^+ / Zn$	25.1	Difüzyon
$Cu^{2+} / Cd$	8.3	Difüzyon
$Cu^{2+} / Zn$	12.6	Difüzyon
$Cu^{2+} / Fe$	21.2	Difüzyon
$Cd^{2+} / Zn$	17 – 20	Difüzyon

Sementasyon reaksiyonunun yeterli bir hızda ve etkin bir şekilde yürüyebilmesi için söz konusu metaller arasında yeterli bir standart potansiyel farkı bulunmalıdır. Sementasyon reaksiyonunun itici gücü, birbirleriyle yer değiştirmekte olan bu iki metalin standart potansiyelleri arasındaki farktır ve her sementasyon çifti için farklıdır. Her metalin reaksiyondaki etkin potansiyeli Nernst denklemi ile belirlenir ve bu da o metalin çözeltideki konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir [6].

Nernst denklemi

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me} \quad (2.15)$$

eşitliği ile ifade edilir ve bu denklemde;

$E$  = Gerçek potansiyel [V]

$E^0$  = Standart potansiyel [V]

$R$  = Gaz sabiti

$T$  = Sıcaklık [K]

$n$  = Oksidasyon kademesi

$F$  = Faraday sabiti

$a$  = aktivite dir.

Sementasyon reaksiyonu, serbest enerji farkı (  $\Delta G$  ) veya buna bağlı olarak potansiyel farkının (  $\Delta E$  ) sıfıra ulaşması ile durur. herhangi iki metalin uygun sementasyon çifti olup olmadıklarının söylenebilmesi için denge konsantrasyon oranlarının  $10^6$  dan büyük olması kriter olarak seçilir. Pratikte, iki metalin iyi bir sementasyon çifti olup olmadığı, tek değerlikli iyonlar için potansiyel farkı en az 300 mV, iki değerlikli iyonlar için ise bu fark en az 150 mV olduğu durumlarda iyi bir sementasyon çifti oldukları söylenebilir.

Her metal çifti için Nernst denklemini kullanarak çözeltide stabil kalacak iyon dengesini kolaylıkla hesaplamak mümkündür. Bakır – demir sementasyon çifti ele alınacak olursa; bakırın demir ile sementasyonu sona erdiğinde (reaksiyonun dengeye ulaşma hali) ortaya çıkan konsantrasyon oranları şöyle hesaplanır:

$$E_{Cu} = E_{Fe} \quad (2.16)$$

$$E^0_{Cu} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Cu^{2+}} = E^0_{Fe} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Fe^{2+}} \quad (2.17)$$

$$0.340 + \frac{0.059}{2} \log C_{Cu^{2+}} = -0.444 + \frac{0.059}{2} \log C_{Fe^{2+}} \quad (2.18)$$

$$26.57 = \log \frac{C_{Fe^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}} \quad (2.19)$$

$$\frac{C_{Fe^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}} = \frac{10^{27}}{1} \quad (2.20)$$

Buradan görülüyor ki, bakırlı bir çözeltiye metalik demir ilave edildiğinde o çözeltide

<sup>27</sup>  
10 demir iyonuna karşılık sadece bir bakır iyonu redüklenmeden kalabilmektedir.

## KAYNAKLAR

- 1- Habashi, F., Principle of Extractive Metallurgy Volume 2, Science Publishers, Paris, 1980.
- 2- Jackson, E., Hydrometallurgical Extraction and Reclamation, pp. 165-172, John Wiley and Sons, New York-Chichester, Brisbane, Toronto, 1986.
- 3- Habashi, F., 'Precipitation by Metals' in 'Principles of Extractive Metallurgy', Gordon and Breach, New York, 1986.
- 4- Sedzimi, J. A., Precipitation of Metals by Metals (Cementation)-Kinetics, Equilibria, *Hydrometallurgy*, 64, 161-167, 2002.
- 5- Thompson, E., Wesswrom, B., Hydrometallurgical Treatment of Copper Refinery Slimes and Associated Quality Control Procedure, *Proceeding of the 19<sup>th</sup> International Precious Metals Conference, Nevada, USA, pp 175-183, 1995.*
- 6- Özbilir, B., 'Düşük Konsantrasyonlu Çözeltilerin Kimyasal ve Elektrokimyasal Değerlendirilmesi', Bitirme Ödevi, İTÜ, İstanbul, 1987.

## HİDROKSİT ÇÖKTÜRME

Çöktürme, çok eski tarihlerden beri bilinen ve hidrometalurjik proseslerde önemli rol oynayan bir yöntemdir. Yapılan ilk çöktürme işlemlerinin çözeltideki platin'in kompleks tuz olarak çöktürülmesi olduğu bilinmektedir. Hidroksit çöktürme, metal işleme, saflaştırma, geri kazanma ve atık çözelti işleme teknolojilerinde önemli yer tutan bir kimyasal prostestir.

Çöktürme işlemleri;

- Çözeltiden bir metal yada metal grubunun çöktürülerek istenmeyen fazlardan ayrılması,
- Çözeltide bulunan metalin saflaştırılması,
- Atık çözeltilerden metalik değerlerin geri kazanılması gibi metalurjik proseslerde,
- Analitik kimyada gravimetrik analiz yöntemi olarak kullanılmaktadır.

Teorik olarak çok kolay gerçekleştiği görülen hidroksit çöktürmenin teknolojik uygulamalarında (örneğin atık su temizleme, alüminyum, kobalt, mangan vb. üretim kademeleri) bazı önemli dezavantajları vardır. Genellikle küçük kristaller halinde jelatin yapısına sahip hidroksitler, tam çökme yerine çözelti içinde askıda kalmaktadırlar ve bu oluşumlar çökeleğin ayrılabilmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle hidroksit halinde çöken fazın çözeltiden ayrılması önemli bir problemdir ve bu problemin aşılması için çeşitli yöntemler kullanılmak zorunluluğu vardır.

Genel çöktürme proseslerinde; çözelti içinde bulunan çok küçük kolloidal kristalciklerin bir araya gelerek büyümeleri gerekmektedir. Çözelti içinde bulunan çok küçük kolloidal bir kristalcığe çözeltide bulunan fazla metal iyonlarının adsorpsiyonu ile kristal pozitif yüklenmiş durumdadır. Bu durumda pozitif yüklü yüzey tanecik etrafında bulunan iyonlardan – yüklü iyonları çekerken + yüklü olanları itecektir. Dolayısıyla bu durumda kolloidal iki kristalcığın bir araya gelmesi için çarpışmaları sağlanmalıdır. Eğer istenen şartlarda kristaller, etrafında ki negatif iyonik atmosferden dolayı çarpışmıyorlarsa bu elektrostatik kuvveti yenmek için

- Çözelti sıcaklığı artırılabilir, böylelikle kristallerin çarpışma olasılığı artar.
- Elektrolit konsantrasyonu artırılarak iyonik atmosfer minimize edilir ki bu durumda da taneciklerin birbirlerini itme kuvvetleri azaltılabilir.

Kristallenmenin genellikle çekirdek oluşumu ve tanecik büyümesi sırasıyla iki kademede tamamlandığı düşünülmektedir. Çekirdeklenmenin ardından fazla sayıda molekülün çekirdeğe bağlanması ile tanecikler büyür ve kristallenme başlar. Eğer çözelti denge halinde, içermesi gereken çözünenlerden daha fazla çözünen bulundurursa bu çözelti aşırı doymuş çözelti olarak adlandırılır. Bağlı aşırı doymuşluk;

$$\sigma = \frac{c - c^*}{c^*} \quad (2.1)$$

$c$  : çözünenin gerçek konsantrasyonu

$c^*$  : dengedeki konsantrasyonu ifade etmektedir.

Bağıl aşırı doymunluğun yüksek olması çekirdeklenmenin fazla olmasına neden olur ve sonuç olarak çok küçük partiküller halinde çekirdeklenme gerçekleşir. Çekirdeklenmenin çok olması süzme aşamalarında teknolojik sorun yarattığından çekirdeklenme esnasında  $\sigma$  mümkün olduğunca küçük tutulmalıdır. Bu sayede çekirdeklenme hızı düşürülerek çöken taneciklerin büyümesi sağlanır.

Aşırı doymunluğun düşürülebilmesi için;

- Sıcaklık arttırılabilir,
- Çöktürücü madde çözeltiye çok yavaş ilave edilir ve böylelikle bölgesel aşırı doymunlukta önlenir ve
- Çözelti hacmi büyük tutularak çökmeye katılacak iyonların konsantrasyonları düşürülür.

## Nötralizasyon

Bilindiği gibi tuzlar, asitler ve bazlar suda dissosiyeye olarak yani iyonlar halinde bulunurlar. Pozitif yüklü olanları katyonlar ( $H^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Na^+$ , vb.) ve negatif yüklü olanlar ise anyonlar ( $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  vb.) olarak adlandırılırlar. Suyun içerdiği hidrojen iyonu miktarı ise (2.2) nolu eşitlik uyarınca pH-değeri olarak tanımlanır.

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (2.2)$$

Diğer taraftan Bir çok metal iyonu suyla reaksiyona girdiği zaman (hidroliz), çözünürlüğü düşük olan metalhidroksitleri meydana getirir yani metal iyonlarının suda çözünürlüğü çözeltinin pH değerine bağlı olarak şiddetle değişir (bknz. Reaksiyon 2.3)



Metalhidroksitler suyla dengeye geldiklerinde ise kısmen dissosiyeye olurlar (bknz. Reaksiyon 2.4)



(2.4) no'lu reaksiyonun denge sabiti ise

$$K = \frac{Me^{n+} \times nOH^-}{Me(OH)_n} \quad (2.5)$$

$Me^{n+}$  iyonları içeren bir çözeltiye dışarıdan  $OH^-$  iyonlarının eklenmesi ile termodinamik şartlarda tuzun oluşup çökmesi ve dengeye ulaşıldıktan sonra çözeltide kalan metal iyon konsantrasyonu aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

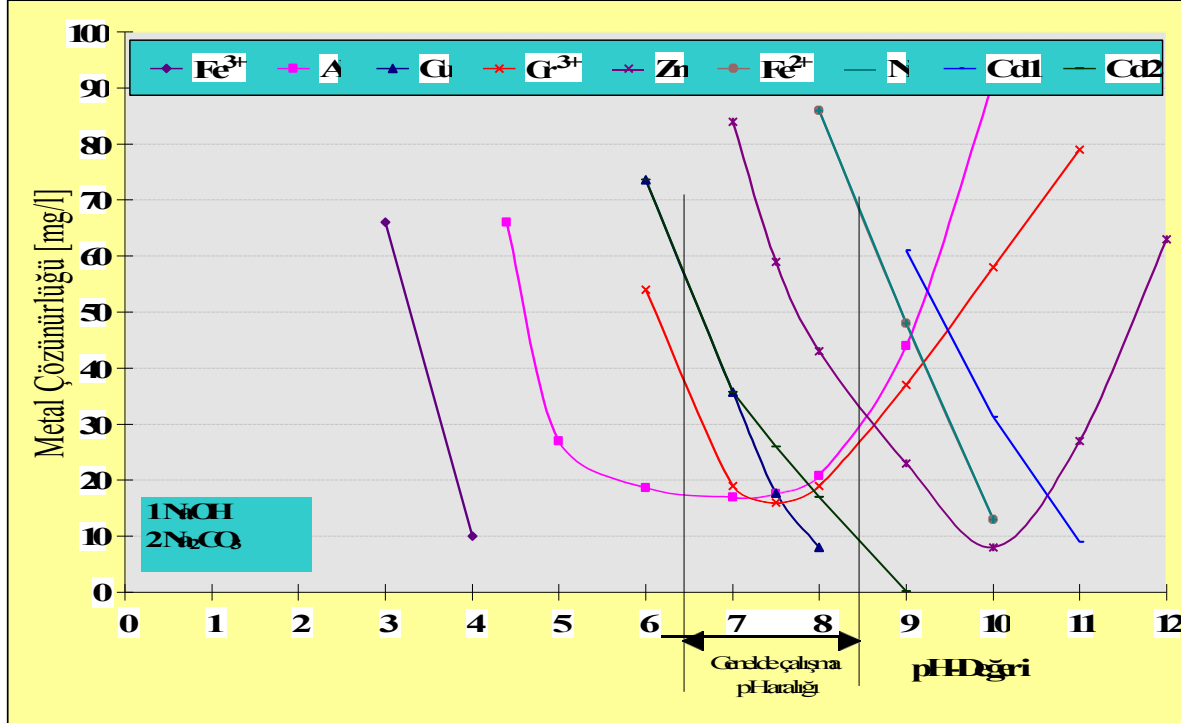
$$Me^{n+} = \frac{K_s}{[OH^-]^n} \quad (2.6)$$

Çözünürlüğü düşük olan bir tuzun, çözelti içinde iyonlarını vermek üzere oluşturduğu çözünme reaksiyonunun denge sabitine **çözünürlük çarpımı** denir. Tuz katı fazda iken aktivasyonu 1 kabul edildiğinden tuzun konsantrasyonu, denge sabiti ifadesinde yazılmamıştır. Bu durumda (2.5) no'lu eşitliğin çözünürlük çarpımı;

$$K_s = a Me^{n+} \times a nOH^- \quad \text{dir.} \quad (2.7)$$



$K_s$  değerleri referans kitaplarında, termodinamik el kitaplarında bulunabilir ve bu değerlere bakılarak istenen bir pH değerinde çökme olayının olup olmayacağı termodinamik olarak tespit edilebilir. Pratikte ise bu hesaplamalar yerine pH - Metal Çözünürlük eğrileri kullanılır. Yüzeysel işlemlerde en çok kullanılan metallerin pH değerine bağlı çözünürlük değişimleri Şekil 1 de verilmiştir.



Şekil 1. pH Değerine Bağlı Olarak Metallerin Çözünürlük Değişimi (Metalhidroksit Çöktürme Eğrileri)

Atık çözeltilerde metal iyonu konsantrasyonunu düşürmek için Şekil 1.'de verilen diyagramdan veya metal hidroksitinin çözünürlük çarpanından hareketle, çözelti pH değeri NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> veya Ca(OH)<sub>2</sub> kullanılarak (Reaksiyon 2.8) metal iyonları, suda çözünmeyen stabil metalhidroksitlere dönüştürülür.



Bu yöntem her ne kadar tek metal iyonu için uygulama açısından basit ise de, bu yöntemde sadece çözeltinin kıymetli metal içeriği kaybedilmez aynı zamanda çok miktarda nötralizasyon reaktifi kullanılır ve filtre keki tamamen susuzlaştırılmadığından katı atık miktarı çok fazladır. Bazı metallerin nötralizasyonu için gerekli nötralizan miktarı Tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 1. Bazı metallerin nötralizasyonu için litre cinsinden gerekli NaOH miktarı (% 33'lük çözelti)

1 kg Metal	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni	Pb	Zn
NaOH miktarı l (%33 )	9,9	1,6	3,0	5,2	2,8	3,2	4,8	3,1	0,9	2,7

Her ne kadar kimyasal açıdan metal hidroksit çöktürme reaksiyonları hızlı ilerliyor olsa da ve kolay uygulanabilir görünse dahi, aslında nötralizasyon işleminin pratikte karşımıza çıkan ve bir kaç metal iyonunu içeren atık çözeltilere uygulanması son derece hassas dengeleri gerektirir. Örneğin krom kaplama yapılan bir işletme ele alındığında proses gereği farklı kademelerden gelen bakır, nikel, krom, çinko, demir içeren çözeltiler nötralizasyona karışık

olarak girmektedirler. Bu durumda her metalin en düşük çözünürlük değerine ulaştığı pH değerine ulaşmak zorlaşmaktadır ( Şekil 1).

Bunun yerine optimum bir pH aralığının ayarlanması yoluna gidilmektedir ki, bu durumda da bazı metaller için (örnek; pH değeri 8,4 seçilirse pratikte  $Ni^{2+}$  konsantrasyonu işlem sonunda 20 mg/l olarak kalmaktadır) ulaşılan nihai konsantrasyon değeri, atılabilir atık çözelti sınırlarına ulaşmamaktadır. Bu durumda nötralizasyonu takiben çözeltiyi selektif iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirmek zorunluluğu doğmaktadır.

Nötralizasyon esaslı atık su işlemede endüstride karşılaşılan dezavantajları sıralarsak;

- Atık çözeltilerde bulunan pahalı metalik değerlerin kazanılması veya tekrar kullanılması mümkün değildir.
- Atık suda bulunan tüm metal iyon konsantrasyonlarını, aynı pH değerinde izin verilen sınırların altına getirmek çoğu uygulamada mümkün değildir.
- Oluşan metal hidroksitlerin askıda kalmasını engellemek için mutlaka flokülant ilavesi gereklidir. Askıda kalan 0,1 ml/l metalhidroksit miktarı 2 - 5 mg/l metale eşdeğerdir ki, ağır metal iyonları için izin verilen atılabilir sınır değeri zaten 0,5 mg/ dir.
- Oluşan metal hidroksitlerin askıda kalmaması için 1 saatten uzun bir süre sabit pH değerinde beklemek gerektiğinden, nötralizasyonu takiben dinlenme (sedimentasyon) tankı zorunludur.
- Atık su nikel ve/veya krom içeriyorsa, atılabilir iyon sınırlarına inebilmek için adsorbant ve flokülant olarak mutlaka  $Fe^{3+}$  ilavesi zorunluluk arz eder. Bu da nihai filtrasyon işlemini zorlaştırmakla beraber aynı zamanda katı atık miktarını, reaktif giderini artırır.
- Atık suda bulunan organik bileşikler ve kompleks yapıcılar (Yağ alma banyolarından ve/veya kaplama banyosunda kullanılan parlaticılar, ıslaticılardan kaynaklanan, polifosfatlar, amonyum, aminler, sodyumglukonat, polioksikarbonik asitler, laktat, süt asidi, citrik asit, mono, di, trietilenamin, fosfonik asit, EDTA, HEDTA v.b.) metal hidroksitlerin 5  $\mu m$ 'den büyük flokül oluşumunu engellediklerinden, eğer bunların konsantrasyonları yüksek ise nötralizan olarak NaOH yerine  $Ca(OH)_2$  kullanılmasını zorunludur. Bu durumda katı atık hacmi ve dolayısı ile depolama maliyetleri çok yükselir.

Nötralizasyon uygulaması yerine günümüz ekonomik şartları ve çevre bilinci gözönüne alındığında atık çözeltinin metal içeriğini kazanmaya veya yeniden değerlendirmeye olanak tanıyan diğer yöntemlerin kullanılması gerekmektedir.

Diğer taraftan hidroksit çöktürme bazı metallerin hidrometalurjik birincil üretimlerinde zorunlu bir adım olarak uygulanmaktadır. Aşağıda hidroksit çöktürmenin bazı alanlardaki teknolojik kullanımı kısaca ele alınmıştır.

### **Örnek**

$10^{-5}$  mol  $Fe^{3+}$ /l içeren bir çözelti düşünelim. Bu çözeltilerden  $Fe(OH)_3$  çöktürmek isteniyor.

Minimum pH değeri ne olmalıdır ? (  $K_s = a_{Fe^{3+}} \cdot a_{OH^-}^3 = 3.8 \times 10^{-38}$ , 25 °C'de)

$$a_{OH^-}^3 = \frac{3,8 * 10^{-38}}{10^{-5}} \quad (2.9)$$

$p[OH] = 10.8$  ve  $K_{su} = 10^{-14}$  olduğuna göre  $pH = 3.2$  olarak hesaplanır. Bunun anlamı, çözeltinin pH değeri 3.2'nin üzerine çıktığında,  $Fe^{3+}$ 'ün termodinamik eğilimi;  $Fe(OH)_3$  halinde çökmektir.

## KAYNAKLAR

- 1-Timur, S., Kavaklıoğlu, B., Taptık, Y., “Metal Üretim, İşleme ve Yüzey İşlemler Sektörü Örneğinde Çevre ve Kalite Felsefe-Standartlar-Teknikler ve Uygulamalar”, Yüzey İşlemler, İstanbul, 1998.
- 2-Hartinger, L., Handbuch der Abwasser und Recyclingtechnik, Carl Henser Verlag, München, Wien, 1991.
- 3-Graf, Hartinger, Lohmeyer, Schwering, “Abwassertechnik in der Produktion”, WEKA Verlag, Augsburg, 1995.
- 4-Merian, E., Metalle in der Umwelt, Verlag Chemie, Weinheim, ISBN 3-527-25817-51, 1984.
- 5-Bor, F. Y., Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım II, İTÜ, İstanbul, 1989.
- 6-Jackson, E., Hydrometalurgical Extraction and Reclamation, John Wiley and Sons, New York-Chichester,Brisbane, Toronto, 1986.

