

**T.C.  
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GALVANİZ FABRİKALARINDAN ALINAN ATIK KÜL ÖRNEKLERİNDEN  
TİTANYUM ELEMENTİNİN ZENGİNLEŞTİRİLEREK SAFLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Buse DAĞCI İSMAİLLER**

**ARALIK – 2020**

**T.C.  
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GALVANİZ FABRİKALARINDAN ALINAN ATIK KÜL ÖRNEKLERİNDEN  
TİTANYUM ELEMENTİNİN ZENGİNLEŞTİRİLEREK SAFLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Buse DAĞCI İSMAİLLER**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN**

**ARALIK – 2020**

## **ETİK BEYAN**

Kırkırelı Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez ve Proje Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum bilgileri, verileri ve dokümanları, değişik sonuç verebilecek şekilde araştırma araç gereçleri kullanmadan, işlem veya kayıt sonuçlarını değiştirmeden akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Buse DAĞCI İSMAİLLER  
23/12/2020

## ÖZET

# GALVANİZ FABRİKALARINDAN ALINAN ATIK KÜL ÖRNEKLERİNDEN TİTANYUM ELEMENTİNİN ZENGİNLEŞTİRİLEREK SAFLAŞTIRILMASI

Buse DAĞCI İSMAİLLER

Yüksek Lisans Tezi

Kırklareli Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Danışman: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

Aralık 2020, 43 sayfa

Bu çalışmamızda galvaniz fabrikalarından alınan atık kül örneklerinde Ti (titanyum) miktarının alevli atomik absorpsiyon (FAAS) kullanılarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu atıklarda çinko (Zn), silisyum (Si), nikel (Ni), mangan (Mn), demir (Fe), krom (Cr), kadmiyum (Cd), alüminyum (Al), kurşun (Pb) elementlerinin de aynı metotla tayini yapılmıştır.

Kül örneklerini analize hazırlamak için farklı çözücü karışımları denenmiş ve bu aşamada SAE cihazı kullanılmıştır. Ti'nin geri kazanımı için morin ligandı ve yüzey aktif madde olarak Triton X-100 kullanılmıştır. Bulunan optimum sonuçlar kül örnekleri üzerinde uygulanmıştır. Çalışma sonucunda optimum geri kazanım değerleri %96-99 aralığında değişirken bağıl standart sapma değerleri %10'dan düşük bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü ve gerçek örneklerdeki geri kazanım değeri sırasıyla 45 ve %83 olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Galvaniz, Titanyum, Triton X-100, Morin

## ABSTRACT

# ENRICHING AND PURIFYING TITANIUM ELEMENT FROM WASTE ASH SAMPLES FROM GALVANIZED FACTORIES

Buse DAĞCI İSMAİLLER

MSc Thesis

Kirklareli University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Supervisor: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

Aralık 2020, 43 pages

In this study, it is aimed to determine the amount of Ti(titanium) in waste ash samples taken from galvanizing factories by using flame atomic absorption (FAAS). In addition, in these wastes, zinc (Zn), silicon (Si), nickel (Ni), manganese (Mn), iron (Fe), chromium (Cr), cadmium (Cd), aluminum (Al), lead (Pb) elements are also the method is intended to be determined.

Different solvent mixtures were tried to prepare the ash samples for analysis and SAE device was used at this stage. Morine ligand and Triton X-100 as surfactant was used for the recovery of Ti. The optimum results found were applied on ash samples. As a result of the study, while the optimum recovery values varied between 96-99% , the relative standard deviation values were found to be less than 10%. The enrichment factor and the recovery value in real samples were found to be 45 and 83%, respectively.

**Anahtar Kelimeler:** Galvanized, Titanium, Triton X-100, Morine.

## **TEŞEKKÜR**

Bu çalışmada değerli bilgilerini, tecrübelerini ve desteklerini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Cemile ÖZCAN' a teőekkürü bir borç bilirim.

Kırkırelili Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü öğretim üyelerine emeklerinden dolayı teőekkürü bir borç bilirim.

Her zaman olduğu gibi bu çalıőmamda da maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme ve eőime saygı ve sevgilerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>İV</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>V</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>VI</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>Vii</b>
<b>ÇİZELGELERİN LİSTESİ</b> .....	<b>Viii</b>
<b>ŞEKİLLERİN LİSTESİ</b> .....	<b>İX</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>Xİ</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>3</b>
2.1. Titanyum.....	3
2.1.1. Titanyumun tarihçesi .....	3
2.1.2. Titanyumun kullanım alanları.....	4
2.1.3. Titanyum üretim yöntemleri .....	5
2.2. Galvaniz Külü.....	6
2.3. Ti Elementi ile İlgili Yapılan Literatür Araştırması .....	7
2.4. Çözünürleştirmede Kullanılan Reaktiflerin Özellikleri.....	8
<b>3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM</b> .....	<b>9</b>
3.1. Standart Çözeltilerin Hazırlanması.....	9
3.2. Farklı Asit Karışımları ile Çözünürleştirme Çalışması .....	10
3.3. Morin Ligandı ile Ti Elementinin Geri Kazanım Çalışması .....	10
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>11</b>
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	<b>25</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>29</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>31</b>

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 4.1. Ti ve diğer elementlerin ölçümü ile ilgili parametreler.....	11
Çizelge 4.2. Galvaniz külündeki bazı metallerin içeriklerinin FAAS ile analizi (mg/kg) .....	19



## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. Titanyum cevheri.....	3
Şekil 4.1. AAS ile tayin edilen Ti derişimi-absorbans eğrisi .....	11
Şekil 4.2. AAS ile tayin edilen Zn derişimi-absorbans eğrisi .....	12
Şekil 4.3. AAS ile tayin edilen Si derişimi-absorbans eğrisi.....	12
Şekil 4.4. AAS ile tayin edilen Ni derişimi-absorbans eğrisi.....	12
Şekil 4.5. AAS ile tayin edilen Mn derişimi-absorbans eğrisi .....	13
Şekil 4.6. AAS ile tayin edilen Fe derişimi-absorbans eğrisi.....	13
Şekil 4.7. AAS ile tayin edilen Cr derişimi-absorbans eğrisi.....	13
Şekil 4.8. AAS ile tayin edilen Cd derişimi-absorbans eğrisi .....	14
Şekil 4.9. AAS ile tayin edilen Al derişimi-absorbans eğrisi.....	14
Şekil 4.10. AAS ile tayin edilen Pb derişimi-absorbans eğrisi.....	14
Şekil 4.11: HCl ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi .....	15
Şekil 4.12. HNO <sub>3</sub> ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi.....	15
Şekil 4.13. HCl:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1:3:2) ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi .....	16
Şekil 4.14. HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1) ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi .....	16
Şekil 4.15. HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2:1) ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi .....	17
Şekil 4.16. HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3:1) ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi .....	17
Şekil 4.17. HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3:2) ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi .....	18
Şekil 4.18. HNO <sub>3</sub> :HCl (1:3) ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi .....	18
Şekil 4.19. FAAS ile analiz edilen Galvaniz külü içerisindeki Si, Cd, Fe, Al, Mn derişimleri eğrisi.....	19
Şekil 4.20. En uygun pH aralığının belirlenmesi.(Koşullar: 1.15 mg/L Ti standardı; Morin miktarı 0.017 M; %0,002 Triton X-100; süre 20 dk; pH aralığı 2-8).....	20
Şekil 4.21. En uygun morin ligandı miktarının belirlenmesi. (pH =5; 1.15 mg/L Ti standardı; %0,002 Triton X-100; (morin miktarı: 0,023; 0,017; 0,011; 0,0057; 0,0023; 0,0017; 0,0011; 0,00057; 0,00023 mol/L)) .....	21

Şekil 4.22. En uygun Triton X-100 miktarının belirlenmesi. (pH =5; 1,15 mg/L Ti standardı; 0,017 mol/L Morin; (Triton X-100 miktarları; 0,01; 0,007; 0,0045; 0,003; 0,002;0,0005)) .....	22
Şekil 4.23. Ekstraksiyon süresinin reaksiyon verimine etkisi grafiği. (pH =5; 1,15 mg/L Ti standardı; 0,017 mol/L Morin; %0,003 Triton X-100; Süre taraması (5; 10; 20; 30; 60 dakika)).....	23

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Kısaltmalar

### Açıklamalar

<b>AAS</b>	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
<b>EDX</b>	Enerji dağıtıcı X ışını
<b>EKE</b>	Emülsiyon kırınım noktası ekstraksiyonu
<b>FAAS</b>	Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi
<b>ICP</b>	İndüktif eşleşmiş plazma
<b>OES</b>	Optik emisyon spektroskopisi
<b>RSD</b>	Relatif standart sapma
<b>SAE</b>	Ses dalgaları destekli sıvı ekstraksiyonu
<b>SEM</b>	Taramalı elektron mikroskobu
<b>UV</b>	Mor ötesi

## 1. GİRİŞ

Günümüzde atık materyallerin kullanımına yönelik büyük bir eğilim vardır. Bu çalışmada kullandığımız atık kül galvaniz kaplama sektöründen kaynaklanan atıklardan biridir ve yüksek miktarda Zn içerdiğinden dolayı sanayide kullanım alanı bulmaktadır. Ancak içerisinde diğer metalleri de barındıran galvaniz külündeki Ti gibi yüksek değere sahip elementler değerlendirme dışında kalmaktadır. Bu nedenlerden dolayı galvaniz atığının değerlendirilerek sanayiye kazandırılması için alternatif bir yöntem geliştirilmiştir.

Ti ve alaşımları çeşitli endüstrilerde mükemmel hizmetler vermektedir. 21. yüzyılda Ti'un ticari ve endüstriyel kullanımının olgunlaştığı görülmekle birlikte yeni teknoloji ve uygulamalar gelişmeye devam etmektedir. Ti'un yoğunluğu çelik veya nikel bazlı alaşımların yoğunluğunun sadece %60'ı kadardır. Gerilme mukavemeti birçok paslanmaz metalden çok daha iyidir. Ticari Ti alaşımları çelik alaşımlarından daha yüksek erime noktasına sahiptirler. Manyetik özellik göstermeyen Ti, iyi ısı transfer özelliğine sahiptir ve genleşme katsayısı ise çelikten ve alüminyumdan daha düşüktür. Havacılık sektörü Ti üretiminin önemli bir bölümünü oluşturmakla birlikte, biyomedikal mühendisliği, denizcilik ve kimya uygulamaları, otomotiv ve spor malzemeleri dahil olmak üzere birçok alanda kullanım alanı bulmaktadır [1].

Bu çalışmada galvaniz kaplama sektöründen kaynaklanan atık küllerin içerisindeki Ti ve çeşitli ağır metallerin miktarlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayininin yapılması planlanmıştır. Kül örneklerini analize hazırlamak için farklı çözücü karışımları denenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca, Ti'un geri kazanımı için morin ligandı kullanılarak ön deriştirme işlemi yapılmış ve bulunan optimum sonuçlar gerçek örneklerle uygulanmıştır.



## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Titanyum

Doğada nadir olarak bulunan titanyum (Ti) elementi, yer kabuğunda binde 6 oranında alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra en fazla bulunan elementtir. Ti elementi, periyodik tabloda 4B grubu 4. periyot d orbitalinde yer alan, atom numarası 22 olan geçiş metallere aittir [2].

Cevher dağılımının seyrek olması ve cevherinden Ti elde edilmesinin zor olması, onu pahalı bir metal yapmaktadır. Yer kabuğunda çok dağılımı olan Ti elementi rutil ( $TiO_2$ ), ilmenit ( $FeTiO_3$ ) titanomagnetit ( $Fe_3O_4.TiO_2$ ), perovskit ( $CaTiO_3$ ) vb. çeşitli önemli filizlerindedir ve alüvyon-vulkanik kayalarda ve bunlardan oluşan sedimentlerde de bulunmaktadır. Sedimentler genellikle ilmenit, rutil, lökoksit, zirkon ve monazitten oluşan %3-12 aralığında ağır metaller içerebilmektedir [3-4].

#### 2.1.1. Titanyumun tarihçesi

Ti ilk olarak 1790 da W. Gregor tarafından İngiltere’de keşfedilmiş, ancak M.H. Klaproth 1795’te dünyanın mitolojik olarak toprağın ilk oğulları olan titanların adını verene kadar elementin ismi yokmuş. Metalik olarak Ti’un saf olarak elde edilmesi, keşfedildikten 30 yıl sonra gerçekleşmiştir [2].



Şekil 2.1. Titanyum cevheri [5]

Saf metalik Ti ilk olarak 1906 veya 1910'da M.A. Hunter tarafından Rensselaer Politeknik Enstitüsü'nde (Troy, New York, ABD) General Electric Company ile işbirliği içinde üretilmiştir. Bu araştırmacılar Ti'un erime noktasının 6000 °C (1080 °F) olduğunu ve bu nedenle akkor lamba filamentlerinde kullanılacağını düşünmüşler fakat Hunter erime noktası 1800 °C'ye daha yakın bir metal ürettiğini farkedince yaptıklarına ara verilmiş olsa da Hunter titanyum tetraklorürü vakum altında sodyum ile reaksiyona sokarak bir üretme yöntemi belirlemiştir. Kullanılan bu proses Hunter işlemi olarak bilinmektedir.

1923'te Lüksemburg'lu William J. Kroll titanyum tetraklorürü kalsiyum ile birleştirerek önemli miktarlarda Ti üretmiştir. 1938'de Kroll 20 kg titanyum üretmiş ve mükemmel korozyon ve mukavemet özelliklerine sahip olduğunu gözlemlemiştir. Bu proseste titanyumtetraklorürün koruyucu atmosfer ortamında Mg ile indirgemesine dayanmaktadır ve Kroll prosesi mevcut Ti üretiminin temelini oluşturmaktadır [3].

### **2.1.2. Titanyumun kullanım alanları**

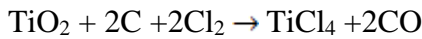
Çeliğe nazaran %57 hafif bir metal olan, düşük yoğunluğa (4,5 g/cm<sup>3</sup>) ve iyi bir sertliğe sahip olan Ti'un ısı iletkenliği ve genişleme kat sayısı düşük, erime noktası (1660 °C) yüksektir. -240 °C ile 540 °C arasında kolaylıkla işlendiğinden ve atmosferik korozyona karşı bütün metaller arasında en yüksek korozyon direncine sahip, çelikten daha mukavemetli ve neredeyse bütün kimyasal etkilere karşı dayanıklı bir metal olan titanyum, uçak, uzay, medikal ve daha birçok alanda aranan bir malzemedir. Ayrıca UV ışınlarına ve aşırı sıcaklığa karşı malzemelerin dayanıklılığını artırdığından plastik endüstrisinde ve elektrik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

Ti bazı çelikler kadar güçlü olmasına rağmen, yoğunluğu çeliğin sadece yarısıdır. Havacılık sektöründe uçak gövdesi yapımında, jet motorlarında, füzelerde, enerji üretiminde, otomotivde, kimya ve petrokimya endüstrisinde, şekil hafızalı polimerik malzemeler, spor malzemeleri yapımında, dişçilikte (implant materyali vs. olarak), tıpta ve nükleer füzyon reaktörleri yapımı alanlarında yaygın işlevi olan bir elementtir [6]. Ayrıca, biyomedikal malzemelerde özellikle biyo uyumlu, koroze olmayan ve işlenebilmesinden dolayı yoğun olarak kullanılmaktadır [7]. Bununla birlikte, yanma geciktiriciler, yalıtım malzemeleri, kauçuk, deri ve tekstil sanayilerinde de kullanım alanı bulmaktadır.

### 2.1.3. Titanyum üretim yöntemleri

Oksijen ve azota ilgisi çok olan titanyumun saf olarak elde edilmesi ergime tekniği gibi zorlu prosedürler gerektirmektedir. Bu nedenle, yüksek kaliteli Ti hazırlamak için cevher filizlerinden safsızlıkları uzaklaştırmak gerekmektedir. Ti alaşımının yüksek üretim maliyetinin nedeni metalin yüksek reaktifliği ve oksijen, azot, hidrojen ve karbon ile kolayca reaksiyona girmesidir. Türkiye’de İzmir, Manisa, Uşak, Hakkari ve Trakya’nın Karadeniz sahillerinde Ti minerallerinde rastlanmaktadır [8].

Ti ana cevherleri, rutil ve ilmenittir. Yüksek kaliteli titanyum hazırlamak için, cevherlerden kirlilikleri uzaklaştırmak gerekmektedir. Temel olarak pigment endüstrisi için yüksek saflıkta titanyum dioksit, dünya çapında yılda birkaç milyon ton olacak şekilde iki yolla üretimi yapılmaktadır. İlk olarak; sülfat yönteminde, demir, sulu çözeltiden demir sülfat hidrat olarak çökeltilerek uzaklaştırılır ve kalsiyumlamadan önce titanyum oksit hidrat çökeltilir ve saflaştırılır. İkinci olarak; klorit yönteminde ise, kullanılan cevherin TiO<sub>2</sub> içeriğinin çok yüksek, CaO içeriğinin maksimum %2 ve MgO içeriğinin de maksimum %1 olması gerekir. Bu da rutil ve sentetik rutildir. Sentetik rutil; yüksek kaliteli ilmenitten redüksiyon yoluyla, kimyasal olarak TiO<sub>2</sub> dışındaki maddelerin ayrıştırılması ile elde edilir. Daha sonra bu yüksek tenörlü cevherden 850-950 °C’de petrol kokusuyla ve klor gazıyla işlenerek titanyum tetraklorür üretilir. Bundan da atmosferik ortamda ya da oksijen ortamında kalsinasyonla TiO<sub>2</sub> elde edilir [9]. Yan ürün olarak klorik asit ve klor çıkar. İki yöntemde de üretilen titanyum pigmenti birbirinin yerine kullanılabilir. Kristal yapısı rutilden daha gevşek anatas, yalnızca sülfat yönteminde kullanılmaktadır. Dolayısıyla bundan elde edilen pigment daha yumuşaktır.

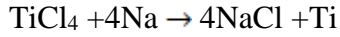


Günümüze kadar Ti üretiminin öncüsü olarak sadece titanyum tetraklorür kullanılmıştır. Bunun nedeninin, titanyumdaki oksijen ve karbonun önemli çözünürlüğünün üstesinden gelmenin tek yolunun, birçok metal için öncüyü tamamen oksijen veya karbon içermeyen ve dolayısıyla kullanılan karbonotermik ekstraksiyon yolundan kaçan bir bileşiğe, yani titanyum tetraklorüre dönüştürmek olduğu düşünülüyordu. Önemli miktarlarda oksijenin varlığının Ti ve alaşımlarının özellikleri için çok zararlı olduğu vurgulanmalıdır [10].

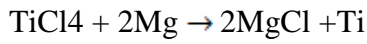


Titanyum klorürün üretimi için geliştirilen Hunter prosesinde indirgeyici olarak sıvı sodyum ve Hunter prosesinin yerine geliştirilen Kroll prosesinde ise indirgeyici olarak sıvı magnezyum (Mg) kullanılmaktadır. Hunter prosesi biraz daha yüksek saflıkta daha ince bir ürün oluşturur ve elektronik endüstrisinde kullanılan titanyum için hammadde olarak tercih edilir. Reaksiyonlar için denklemler indirgeyici hariç aynıdır:

Hunter prosesi için;



Kroll prosesi için;



Sodyum erimiş sodyum klorürde elektrolitin elektronik bir iletken olmasını sağlayan ve bu nedenle indirgeme işleminin erimiş sodyum klorürün kütlesi boyunca, daha sonra çökecek olan erimiş sodyum klorürün büyüklüğünden dışarı geçmesine izin verdiği için reaksiyon mekanizmasında ince farklılıklar vardır. Mg ile indirgeme durumunda ise, magnezyumun magnezyum klorürde ihmal edilebilir çözünürlüğü vardır, böylece reaksiyon erimiş magnezyumun yüzeyi veya çelik reaktörün yüzeyi ile sınırlıdır [11–17].

## 2.2. Galvaniz Külü

Metallerdeki korozyonu engellemek amacıyla yüzeye yapılan çinko kaplama yöntemine galvaniz denilmektedir. Bu çalışmada çinko üretimi amacıyla kullanılan ve atık olarak değerlendirilen galvaniz külü, yani yüksek oranda çinko içeren kül, kullanılmaktadır. Çinko külü metal sacın veya borunun galvanizlenmesinin çeşitli işlemleri sırasında oluşur. Galvanizleme işleminde, döküm, ergitme ve diğer metal endüstrileri gibi yüksek miktarda çinko içeren büyük miktarlarda atık üretmektedir [18–21]. Galvanizleme işleminde, metalik kaplama için yaygın olarak çinko ve nikel kullanılırken; kadmiyum, bakır, kalay, krom, altın ve gümüş metalleri de kullanılmaktadır [22]. Galvanizleme işlemi sonrasında çıkan atık kül değerli metalleri içerebildiğinden değerlendirilmesi gerekmektedir.

### 2.3. Ti Elementi İle İlgili Yapılmış Olan Literatür Araştırması

Petry ve ark. (2006), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile Ziegler-Natta polimerizasyon katalizörlerinde Ti ve V tayinini yapmışlar. Polimerizasyonda kullanılan katalizörlerde %0,80-%1,00 Ti belirlemişlerdir. Ayrıca, taramalı elektron mikroskobu-enerji dağıtıcı X ışını (SEM-EDX) cihazı ile katalizörlerde bulunan Ti elementinin homojen bir şekilde dağılım göstermediğini belirlemişler [23].

Mirzaei ve Naeini, bulut noktası ekstraksiyonundan sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile Ti eser miktarının belirlenmesi için çalışma yapmışlar. Bu çalışmada Ti için RSD (relatif standart sapma) değerini %3.8 olarak belirlemişler [24].

Ses dalgaları-destekli sıvı ekstraksiyonu (SAE) genellikle analizi yapılan analitin geri kazanımında iyi sonuç veren, katı ve solvent arasında etkin bir temas sağlayarak hem katı hem de sıvı örnek hazırlamada başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [25].

Bu amaçla yapılan tez çalışmasında galvanizleme işleminde kullanılan atık kül kullanılmıştır. Atık küldeki toplam Ti'un analizi için alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) kullanılarak metod validasyonu ve optimizasyonunun yapılması amaçlanmıştır. Ayrıca bu atıklarda bulunması muhtemel çeşitli metallerin Zn, Si, Mn, Pb, Fe, Cr, Cd, Al ve Ni elementlerinin tayini de aynı cihaz ile yapılmıştır. Kül örneklerini analize hazırlamak için farklı çözücü karışımları denenmiş ve en iyi çözücü/çözücü karışımı ile belirlenmiştir. Numunelerin analize hazırlanması aşamasında hızlı ve etkili olan SAE cihazı (süre optimizasyonu yapılarak) kullanılmıştır. Ayrıca, Ti'un geri kazanımı için morin ligandı kullanılarak ön deriştirme işlemi yapılmıştır. Bulunan optimum sonuçlar gerçek örneklerle uygulanmıştır.

SAE ile birleştirilmiş emülsiyon kırınım noktası ekstraksiyonu basit, ucuz, çevre ve insan sağlığı için toksik maddelerin üretim ve kullanımını elimine etmesi veya azaltmasına yönelik, hızlı ve etkili bir ayırma ve ön deriştirme yöntemidir [26].

## 2.4. Çözünürleştirmede Kullanılan Reaktiflerin Özellikleri

**Hidroklorik Asit (HCl):** Yükseltgeyici özelliğe sahip olan hidroklorik asit, metal oksitler için iyi bir çözücüdür. Mn, Ce, Te elementlerini indirgeme özelliği olan HCl hidrojeninden daha kolay yükseltgenen metalleri de çözebilmektedir. Çözünürleştirme işleminde birçok elementin uçucu klorürleri oluşmaktadır ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenerek uçucu olmayan tuzları haline getirilmelidir [27].

**Nitrik Asit (HNO<sub>3</sub>):** Oda sıcaklığında aktif ve organik maddeleri yükseltgeyerek parçalama özelliğine sahip olan tek başına kullanılabilen bir asittir. Sıcak derişik HNO<sub>3</sub>, Al ve Cr dışında bütün metalleri çözebilmektedir. Al ve Cr bileşeni oksit tabakası oluşturup yüzeyi koruduğundan çözünememektedir [27].

**Sülfürik Asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):** Derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile çözünürleştirme işleminde maddeyi yükseltgeyerek parçalamaktadır. Sülfürik asit çözücü olarak etkinliği yüksek bir çözücüdür. Metallerin çoğu ve birçok alaşım H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile çözülebilmektedir [27].

**Hidrojen Peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):** Yıllık kullanımını 3 milyon tonu aşan ve artan önemli bir ticari kimyasal olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin bozunması sonucu oldukça basit ürünler oluşmakta ve bunlar ölçüm sonuçlarını etkilememektedir. Düşük sıcaklıklarda bile oldukça aktif olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> ile kullanıldığında daha etkili olmaktadır [27].

**Kral Suyu (HCl/HNO<sub>3</sub>):** Derişik HCl ve HNO<sub>3</sub>'ün hacimce 3:1 oranında karıştırılması ile oluşmaktadır. Kral suyu oksidasyon ve kompleks oluşturma özelliğinden dolayı zor yapıların parçalanmasında kullanılmaktadır [27].

### 3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM

Çalışmada galvaniz atıklarındaki Ti ve diğer metallerin tayini için, Agilent marka alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. Ölçümlere ilişkin aletsel değişkenler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Kullanılan diğer yardımcı malzemeler şunlardır:

- ▶ Ses dalgaları-destekli sıvı ekstraksiyonu cihazı ( ISOLAB marka)
- ▶ Santrifüj (Hettich EBA III marka)
- ▶ Vortex (Wisemix, Vm-10, Wisd marka)
- ▶ Ultra saf su cihazı (ELGA marka)
- ▶ Analitik terazi (Shimadzu, 0,1 mg hassasiyette)
- ▶ Buzdolabı ve derin dondurucu (Vestel marka)
- ▶ Değişik büyüklüklerde pipet, beher, balon joje, mezür, enjektör, süzgeç kağıdı, santrifüj tüpü, vs. gibi malzemeler kullanılmıştır.
- ▶ Deneyde kullanılan kimyasal maddeler Merck marka olup hepsi de analitik saflıktadır.

#### 3.1. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Nicel analizde kullanılan kalibrasyon grafiklerini elde etmek için bilinen derişimlerde stok ve seyreltik çözeltiler hazırlandı. Her bir metal için standart çözeltiler hazırlandı ve AAS ile farklı metal içerikleri (Cr, Si, Ni, Pb, Cd, Fe, Zn, Al, Ti, Mn) analiz edildi. Metallerin standartları 1000mg/L standart NIST (National Institute of Standard and Technology, primer standart madde) stok çözeltilerdir. 1000 mg/L’ lik stok çözeltilerden uygun ara stok (50 mg/L) çözeltiler hazırlandı. Daha sonra bu ara stok çözeltilerden Ti için 1-25 mg/L; Zn için 2,5-10 mg/L; Si için 1-10 mg/L; Ni için 0,01-2 mg/L; Mn için 0,5-2,5 mg/L; Fe için 1-10 mg/L; Cr için 0,025-1 mg/L; Cd için 0,025-1 mg/L; Al için 0,05-1 mg/L; Pb için 0,01-2 mg/L aralığında standart çözeltiler hazırlandı.

### 3.2. Farklı Asit Karışımları ile Çözünürleştirme Çalışması

0,25 g olarak analitik hassas terazide tartılan numuneler 5 mL HCl; HNO<sub>3</sub>; HCl:HNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:3:2); HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1); HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2:1); HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3:1); HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3:2); HCl:HNO<sub>3</sub> (3:1); çözücüleri ile ultrasonik banyoda farklı sürelerde (5 dk; 10 dk; 20 dk; 30 dk; 60 dk) çözünürleştirilerek 8000 rpm'de 15 dk santrifüjlendi ve dekante edildi. Küçük partiküllerin çözeltilde kalmasını engellemek için süzgeç kağıdı ile süzme işlemi yapıldı. Hazırlanan çözeltilerin hacmi ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlandı ve AAS ile analiz edildi.

### 3.3. Morin Ligandı ile Ti Elementinin Geri Kazanım Çalışması

Uygun bir örnek hazırlama prosedürünün seçimi, atomik spektrometrik teknikleri kullanılarak elementlerin tayininde en kritik adımlardan biridir. Bu çalışmanın amacı, Ti metalinin FAAS ile tayin öncesi morin ligandı kullanılarak Triton X-100 emülsiyon maddesi ile emülsiyon-kırınım ekstraksiyon (EKE) temeline dayanan yeni bir numune hazırlama yöntemi geliştirmek ve galvaniz atık olan galvaniz külünde bulunan Ti elementinin önderştirilmesi için metot geliştirildi. EKE metodunu etkileyen ana değişkenler örnek çözeltilsinin pH'ı, ligand olarak kullanılan morin miktarı, yüzey aktif madde Triton X-100 miktarı, ekstraksiyon süresi, matriks iyon etkileri optimize edildi.

Reaksiyon verimi hesaplanırken;

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{Gerçek verim}}{\text{Teorik verim}} \times 100 \text{ eşitliği kullanıldı}$$

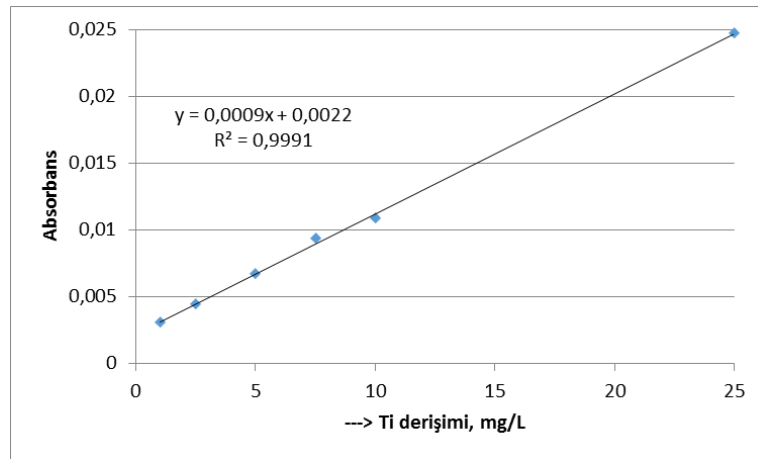
Zenginleştirme işlemi basamaklarına tabi tutulduktan sonra AAS'de okunan absorbans değerlerinden faydalanarak verimleri hesaplandı. Verilerden yola çıkarak grafik ve grafikler elde edilmiştir.

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

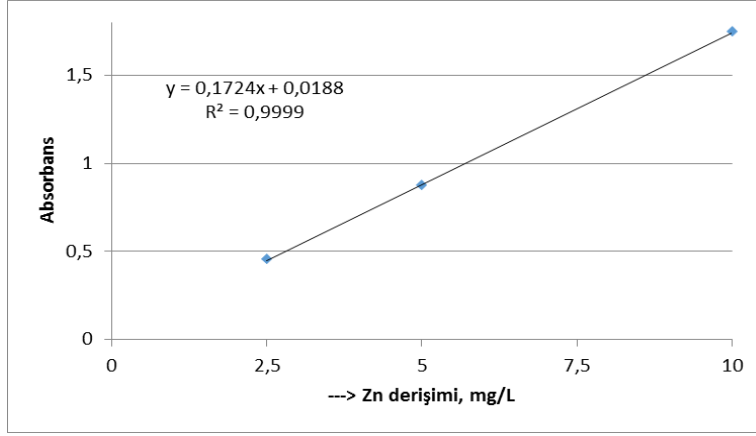
Çizelge 4.1. Ti ve diğer elementlerin ölçümü ile ilgili parametreler

Element	Dalga boyu (nm)	Yarık genişliği (nm)	Lamba akımı (mA)	Alev gazları akış hızı (L/dk)			Zemin düzeltmeleri
				Hava	Asetilen	N <sub>2</sub> O	
Ti	364,3	0,5	20,0	-	6,95	11,00	
Si	251,6	0,2	10,0	-	7,60	11,00	
Cr	357,9	0,2	7,0	-	6,80	10,00	
Al	309,3	0,5	10,0	-	6,80	10,00	
Zn	213,9	1,0	5,0	13,50	2,00	-	Döteryum lambası
Ni	352,5	0,2	4,0	13,50	2,00	-	
Mn	279,5	0,2	5,0	13,50	2,00	-	
Fe	372,0	0,2	5,0	13,50	2,00	-	
Cd	228,8	0,2	4,0	13,50	2,00	-	
Pb	283,3	0,5	10,0	13,50	2,00	-	

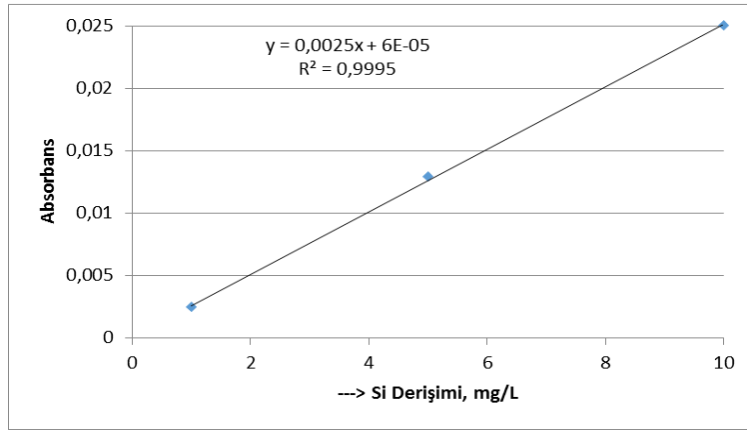
Standart çözeltilerin kalibrasyon grafikleri Şekil 4.1–Şekil 4.10 arasında verildi.



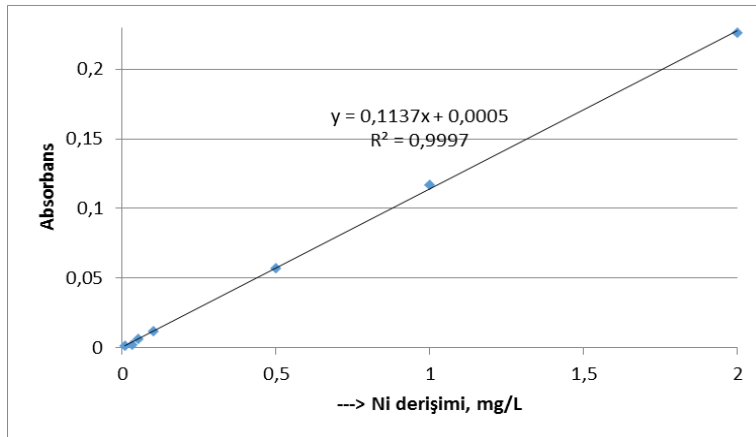
Şekil 4.1. AAS ile tayin edilen Ti derişimi-absorbans eğrisi



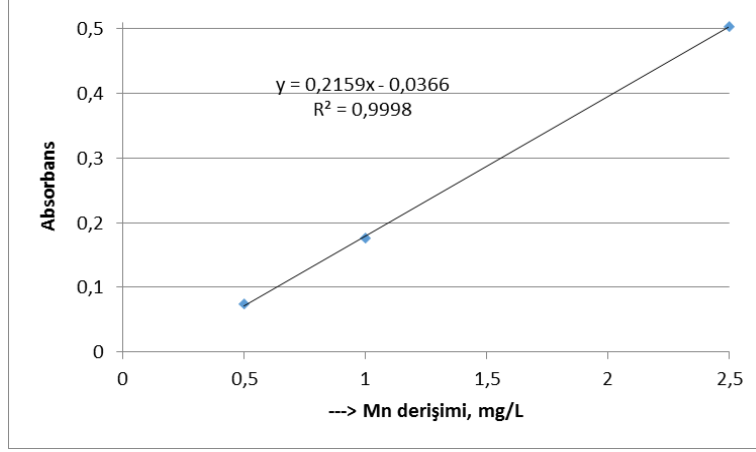
şekil 4.2. AAS ile tayin edilen Zn derişimi-absorbans eğrisi



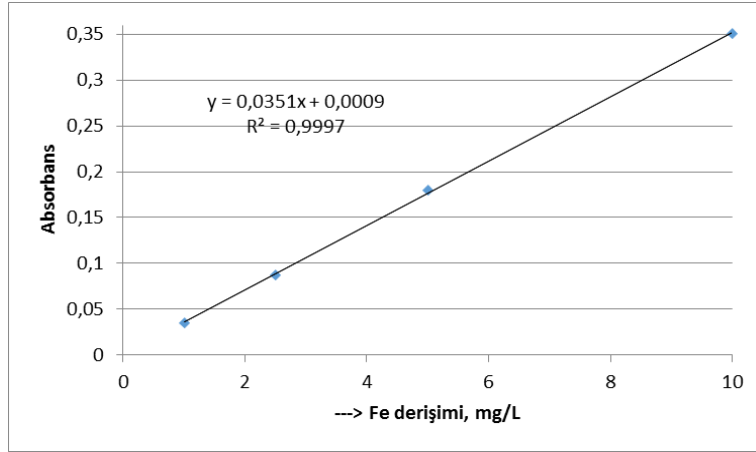
şekil 4.3. AAS ile tayin edilen Si derişimi-absorbans eğrisi



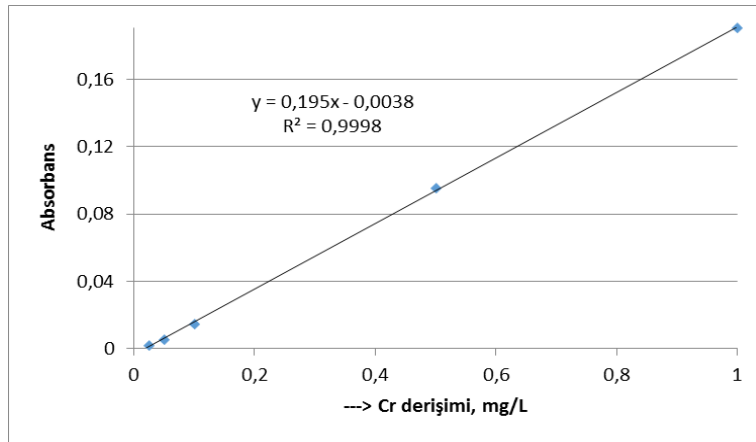
şekil 4.4. AAS ile tayin edilen Ni derişimi-absorbans eğrisi



Şekil 4.5. AAS ile tayin edilen Mn derişimi-absorbans eğrisi

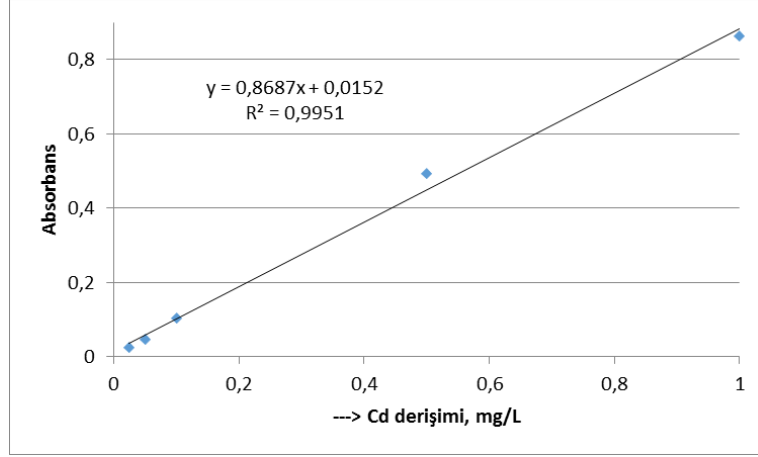


Şekil 4.6. AAS ile tayin edilen Fe derişimi-absorbans eğrisi

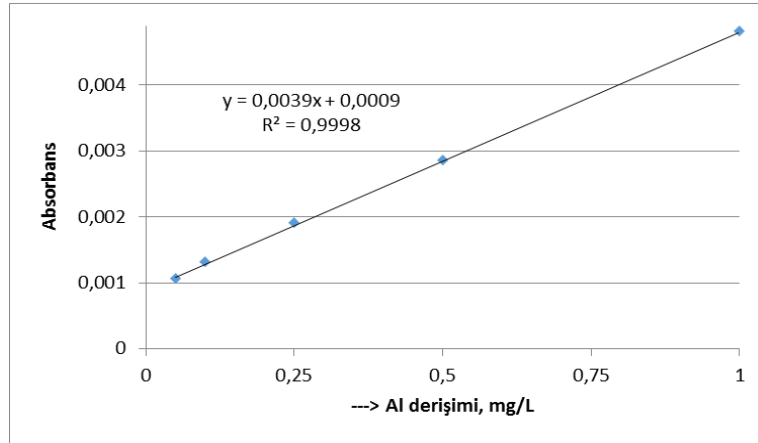


Şekil 4.7. AAS ile tayin edilen Cr derişimi-absorbans eğrisi

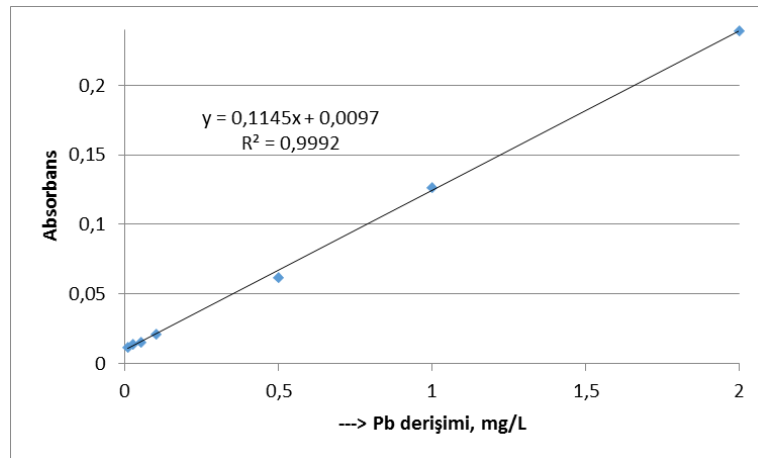




şekil 4.8. AAS ile tayin edilen Cd derişimi-absorbans eğrisi

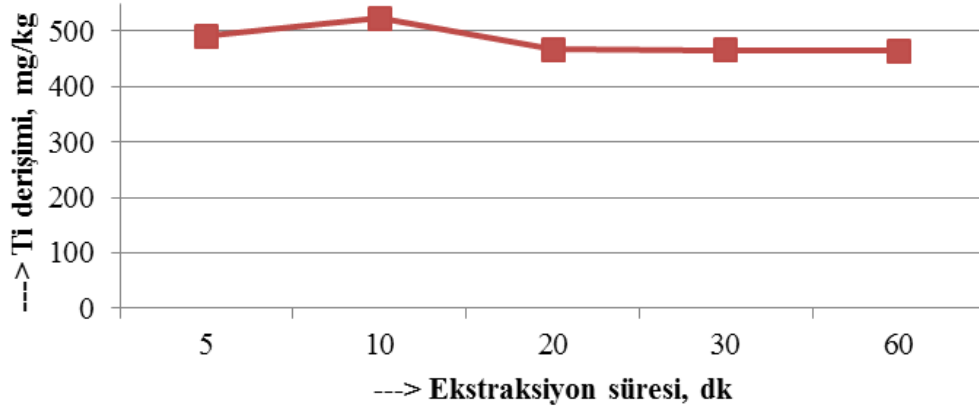


şekil 4.9. AAS ile tayin edilen Al derişimi-absorbans eğrisi



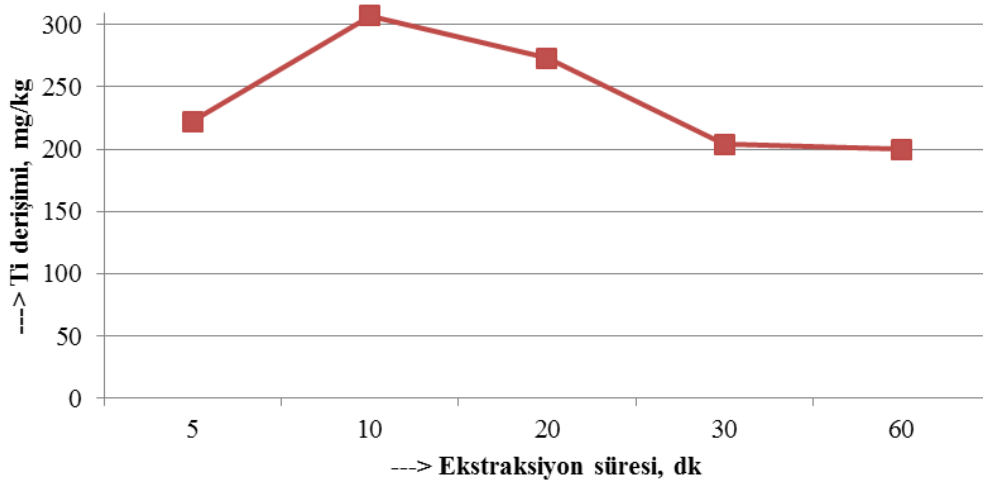
şekil 4.10. AAS ile tayin edilen Pb derişimi-absorbans eğrisi

HCl ile çözme işleminde elde edilen süreye karşı Ti derişimi eğrisi Şekil 4.11’de verilmiştir.



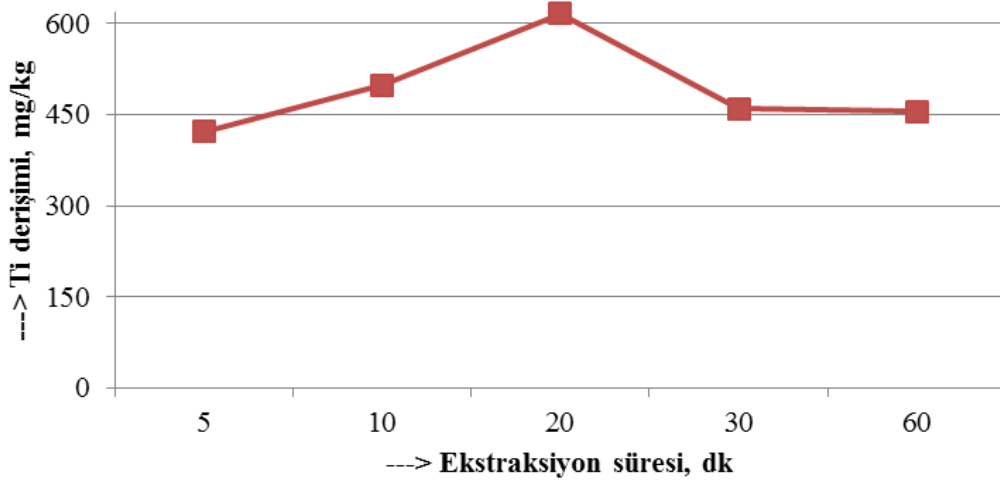
Şekil 4.11. HCl ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi

HNO<sub>3</sub> ile çözme işleminde elde edilen süreye karşı Ti derişimi eğrisi Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12. HNO<sub>3</sub> ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi

HCl:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:3:2) karışımı ile çözme işleminde elde edilen süreye karşı Ti derişimi eğrisi Şekil 4.13'te verilmiştir.



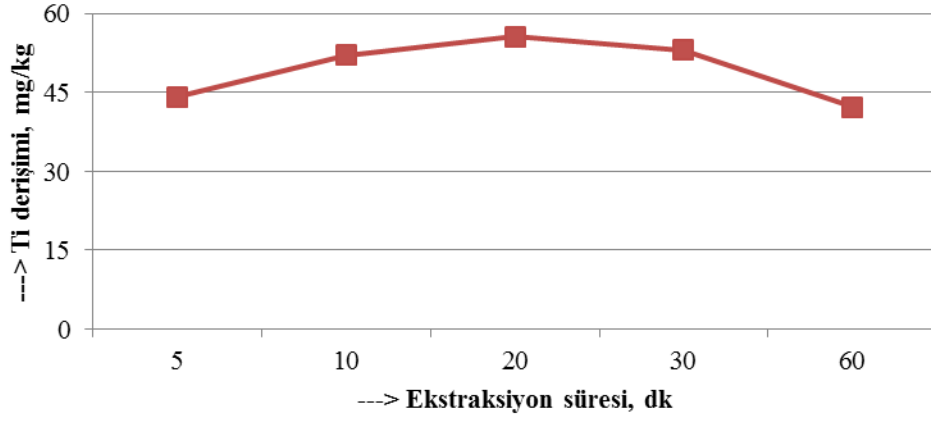
Şekil 4.13. HCl:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:3:2) ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi

HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) karışımı ile çözme işleminde elde edilen süreye karşı Ti derişimi eğrisi Şekil 4.14'te verilmiştir.



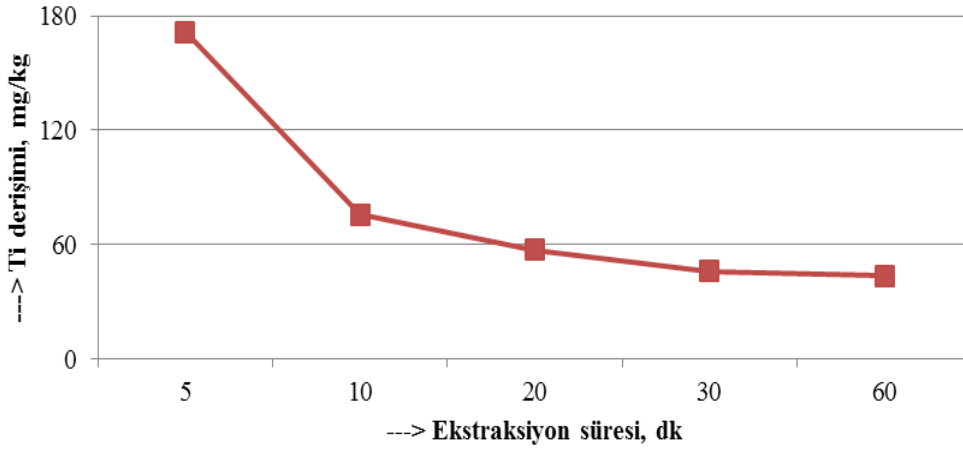
Şekil 4.14. HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi

HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2:1) karışımı ile çözme işleminde elde edilen süreye karşı Ti derişimi eğrisi Şekil 4.15'te verilmiştir.



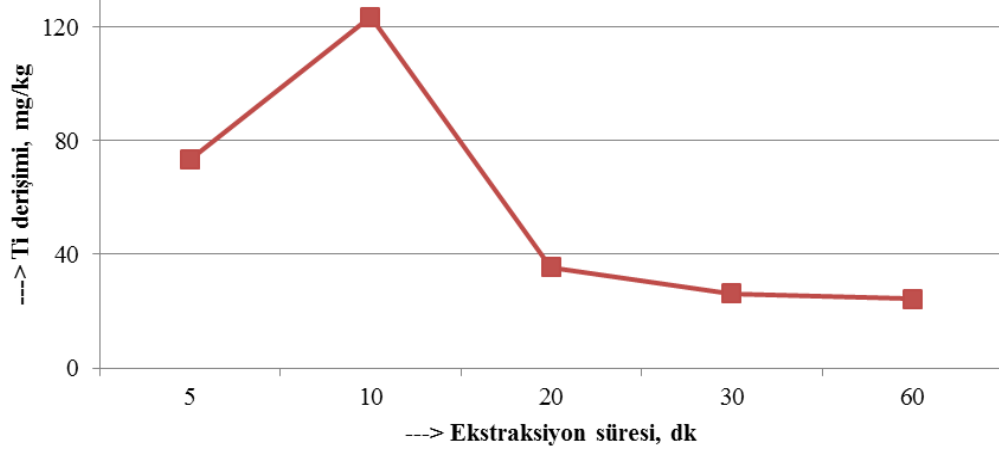
Şekil 4.15. HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2:1) ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi

HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3:1) karışımı ile çözme işleminde elde edilen süreye karşı Ti derişimi eğrisi Şekil 4.16'da verilmiştir.



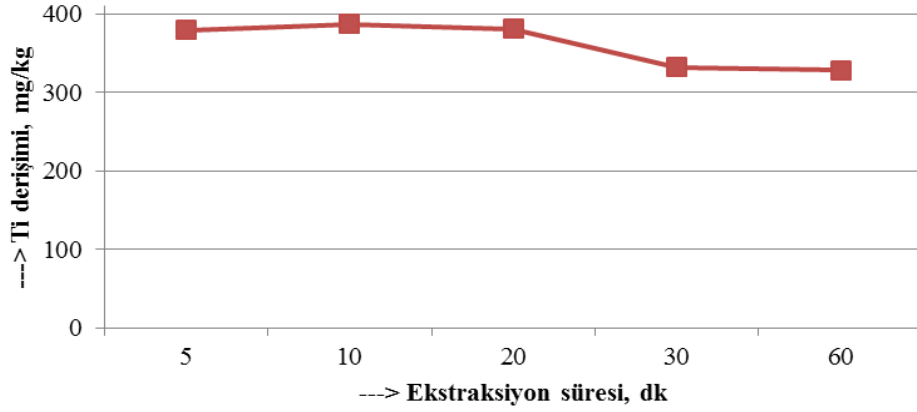
Şekil 4.16. HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3:1) ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi

HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3:2) karışımı ile çözme işleminde elde edilen süreye karşı Ti derişimi eğrisi Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17. HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3:2) ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi

HNO<sub>3</sub>:HCl (1:3) (kral suyu) karışımı ile çözme işleminde elde edilen süreye karşı Ti derişimi eğrisi Şekil 4.18’de verilmiştir.

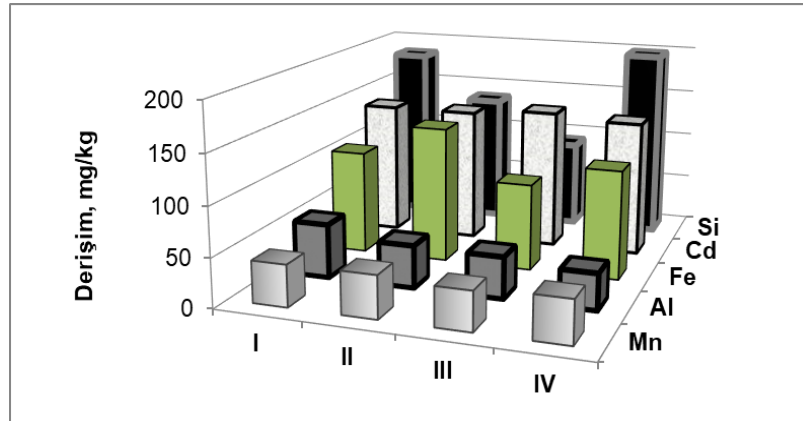


Şekil 4.18. HNO<sub>3</sub>:HCl (1:3) ile çözme işleminde ekstraksiyon süresi Ti derişimi eğrisi

HCl+HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:3:2); HCl; HNO<sub>3</sub>; HNO<sub>3</sub>+HCl (1:3) karışımları ile çözünürleştirme işleminden sonra FAAS’de analizi yapılan Ti, Zn, Si, Ni, Mn, Fe, Cd, Al ve Pb sonuçları Çizelge 4.2’de ve Şekil 4.19’da da ekonomik değeri yüksek olan ve galvaniz külü içerisindeki Si, Cd, Fe, Al, Mn derişimleri eğrisi de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Galvaniz külündeki bazı metallerin içeriklerinin FAAS ile analizi (mg/kg)

	HCl+HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1:3:2)	HCl	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> +HCl (1:3)
Ti	609 ± 52	519 ± 45	320 ± 22	384 ± 36
Zn	2418 ± 17	2401 ± 25	2417 ± 26	2430 ± 28
Si	183 ± 13	135 ± 12	90,2 ± 11,7	197 ± 31
Ni	2,03 ± 0,21	2,58 ± 0,27	2,37 ± 0,25	1,70 ± 0,18
Mn	42,5 ± 2,2	43,2 ± 2,0	39,6 ± 2,5	43,4 ± 4,1
Fe	107 ± 10	140 ± 12	89,4 ± 7,2	112 ± 11
Cr	2,94 ± 0,22	3,28 ± 0,33	2,39 ± 0,25	2,24 ± 0,28
Cd	139 ± 10	139 ± 10	145 ± 6	140 ± 8
Al	55,0 ± 5,3	43,2 ± 4,3	42,2 ± 3,9	36,6 ± 2,7
Pb	2562 ± 80	2484 ± 129	1588 ± 84	2480 ± 92

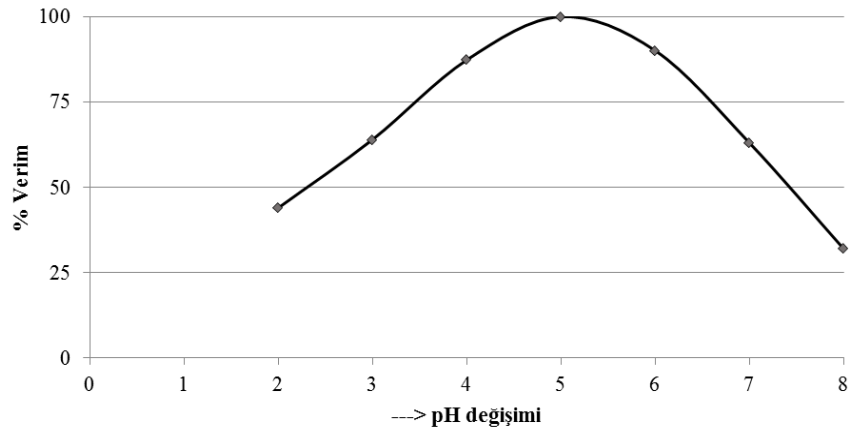


Şekil 4.19. FAAS ile analiz edilen galvaniz külü içerisindeki Si, Cd, Fe, Al, Mn derişimleri eğrisi (I.HCl+HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:3:2); II.HCl; III.HNO<sub>3</sub>; IV.HCl+HNO<sub>3</sub> (3:1))

## *Morin ligandı Ti geri kazanım çalışması*

### pH Etkisi

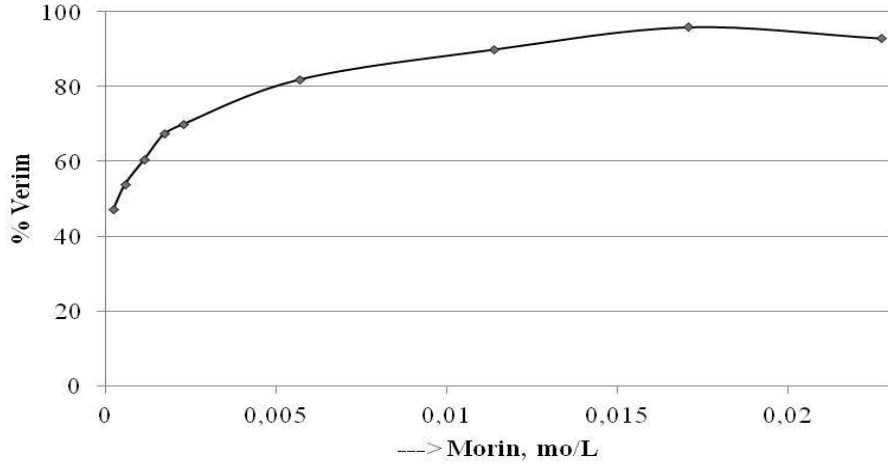
pH değeri, metal şelat etkileşiminde ve sonraki ekstraksiyon aşamalarında önemli bir rol oynar. pH'ı 2-8 aralarında seçilen yedi ayrı pH değerine ayarlanarak 20 dk sonundaki adsorplanan Ti miktarının pH ile değişimi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.20'de verilmiştir. Uygun pH aralığının belirlenmesi için kullanılan morin ligandı ve Triton X-100 üzerine Ti içeren model çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ları seyreltik NaOH/HCl ile istenilen değerlere ayarlanmıştır. Şekil 4.20' de görüldüğü gibi Ti için pH 5,00'da en iyi geri kazanım etkisi elde edilmiştir. Bu nedenle optimizasyon çalışmalarında kullanılan model çözeltinin pH'ı 5,00 olarak ayarlanmıştır.



Şekil 4.20. En uygun pH aralığının belirlenmesi.(Koşullar: 1,15 mg/L Ti standardı; Morin miktarı 0,017 M; %0,002 Triton X-100; süre 20 dk; pH aralığı 2-8).

### Ligand Miktarının Geri Kazanıma Etkisi

Metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı açısından kullanılan ligand miktarı oldukça önem arz etmektedir. Şekil 4.21'de de görüldüğü gibi 0,023; 0,017; 0,011; 0,0057; 0,0023; 0,0017; 0,0011; 0,00057; 0,00023 mol/L morin ligandı kullanılarak geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Bu değerlere bağlı olarak Ti % 96,0 geri kazanımı ile morin ligandı için 0,017 mol/L optimum değer olarak bulunmuştur.

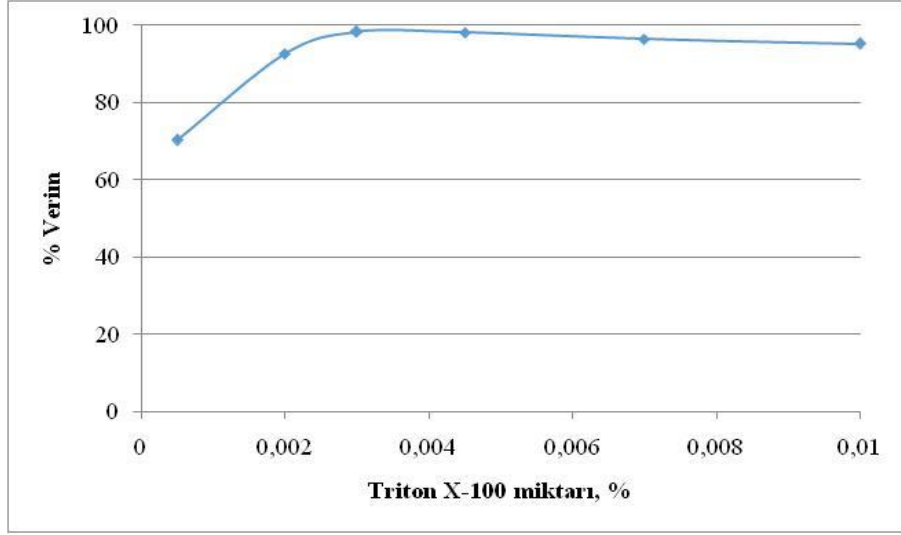


Şekil 4.21. En uygun morin ligandı miktarının belirlenmesi. (pH =5; 1,15 mg/L Ti standardı; %0,002 Triton X-100; (morin miktarı: 0,023; 0,017; 0,011; 0,0057; 0,0023; 0,0017; 0,0011; 0,00057; 0,00023 mol/L))

#### Geri Kazanıma Triton X-100 Miktarının Etkisi

Başarılı bir emülsiyon kırınım noktası ekstraksiyonu için, kullanılacak yüzey aktif maddenin faz hacim oranını en aza indirerek ekstraksiyon verimliliğini en üst düzeye çıkaracak şey olacaktır. Yüzey aktif madde derişiminin ekstraksiyon verimine etkisi % 0,0005-0,01 aralığında incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.22’de gösterilmektedir. Triton X-100’ün %0,003 (v/v) derişiminde galvaniz atıktan Ti’nin etkili bir şekilde ekstrakte edildiği kanıtlanmıştır. Triton X-100 konsantrasyonunun % 0,0045’in üzerine çıkmasıyla birlikte, genel analit hacimlerindeki artış ve yüzey aktif madde fazının viskozitesinden dolayı sinyallerde azalma görülmüştür. Ti için kullanılan optimum yüzey aktif madde konsantrasyonu, mümkün olan en yüksek ekstraksiyon verimliliği ile birlikte optimum koşulda % 0,003 Triton X-100 olarak çalışılmasına karar verilmiştir ve diğer optimizasyon çalışması için Triton X-100 miktarı % 0,003 Ti optimum değer olarak alınmıştır.

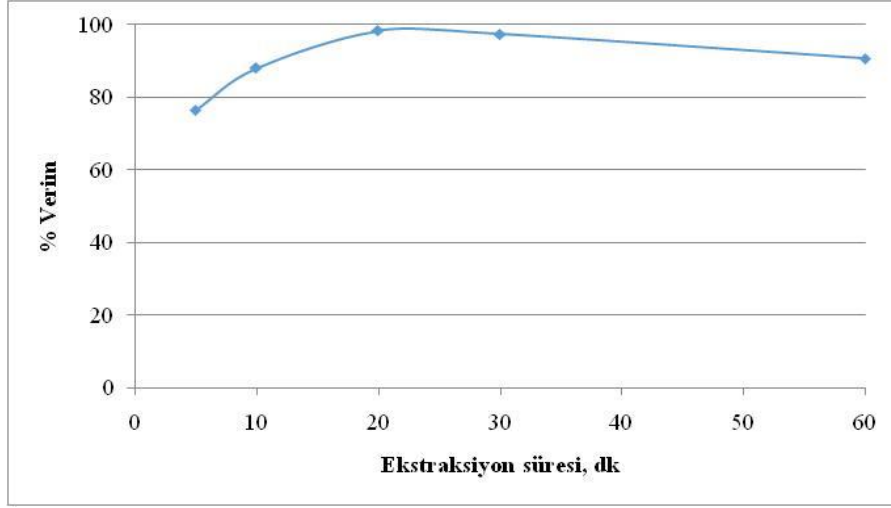




Şekil 4.22. En uygun Triton X-100 miktarının belirlenmesi. (pH =5; 1,15 mg/L Ti standardı; 0,017 mol/L Morin; (Triton X-100 miktarları; 0,01; 0,007; 0,0045; 0,003; 0,002;0,0005))

#### Gerı Kazanıma Sürenin Etkisi

Uygun karıştırma süresinin belirlenmesi için oda sıcaklığında çalışmalar yapılmıştır. Ekstraksiyon verimliliğinin ekstraksiyon süresine karşı, 5-60 dakikalık süre aralığı incelenmiştir. Bulunan değerlerden % verim hesaplanmış ve karıştırma süresine karşı % verim grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.23'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Ti için en iyi karıştırma süresinin 20 dk olduğu ve bundan sonraki optimizasyon çalışmalarında da bunun kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.23. Ekstraksiyon süresinin reaksiyon verimine etkisi grafiği. (pH =5; 1,15 mg/L Ti standardı; 0,017 mol/L Morin; %0,003 Triton X-100; Süre taraması (5; 10; 20; 30; 60 dakika))

#### Geri Kazanıma Matriks İyonlarının Etkisi

Geri kazanıma matriks iyonlarının etkisini incelemek için galvaniz külü için SAE ekstraksiyonunda optimum miktarda çözünürleştirilen Ti için en yüksek derişim sonucunu veren asit karışımı ve süre kullanılarak (HCl:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:3:2) karışımı ile 20. dakikada maksimum çözme) çözünürleştirme işlemi yapıldı. Çözünürleştirilen numunedeki Ti geri kazanımı için EKE'da bulunan optimum koşullar uygulanarak FAAS ile analizi yapıldı. Ti için elde edilen geri kazanım verim sonucu %83 olarak bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü 45 kat olarak belirlenmiştir.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ti kolaylıkla işlenebilen, korozyon direnci yüksek, çelikten daha sağlam ve hafif olmasından dolayı plastik endüstrisi, elektrik uygulamaları, havacılık sektöründe (uçak gövdesi yapımında, jet motorlarında, füzelerde), biyomedikal uygulamalarda, yanma geciktiriciler, yalıtım malzemeleri, kauçuk, deri ve tekstil sanayileri, gibi daha birçok alanda aranılan ve kullanılan bir malzemedir.

Metallerdeki korozyonu engellemek amacıyla yüzeye yapılan çinko kaplama yöntemine galvaniz denilmektedir. Galvanizleme işleminde, metalik kaplama için yaygın olarak çinko ve nikel kullanılırken; kadmiyum, bakır, tunç, kalay, krom, altın, pirinç ve gümüş metalleri de kullanılmaktadır. Bu çalışmada çinko üretimi amacıyla kullanılan ve atık olarak değerlendirilen galvaniz külü, yani yüksek oranda çinko içeren kül kullanılmaktadır. Galvanizleme işlemi sonrasında çıkan atık kül değerli metalleri içerebildiğinden bu atığın değerlendirilmesi gerektiği öngörülmektedir.

Bu amaçla,

- Galvanizleme işleminde kullanılan atık küldeki toplam Ti'un analizi için alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) kullanılarak metod validasyonu ve optimizasyonunun yapılması,
- Numunelerin analize hazırlanması aşamasında hızlı ve etkili olan ses dalgaları destekli sıvı ekstraksiyonu (Sonication-Assisted Liquid Extraction, SAE) cihazı (süre optimizasyonu yapılarak) kullanılması,
- Kül örneklerini analize hazırlamak için farklı çözücü karışımları denenmesi ve en iyi çözücü/çözücü karışımının belirlenmesi,
- Bu atıklarda bulunması muhtemel çeşitli metallerin Ti, Zn, Si, Mn, Pb, Fe, Cr, Cd, Al ve Ni elementlerinin tayini,
- Ti'un geri kazanımı için morin ligandı kullanılarak ön deriştirme işlemi yapılması,
- Bulunan optimum sonuçların gerçek örneklere uygulanması çalışılmıştır.

Ti'un analizi için alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) kullanılarak metod validasyonu ve optimizasyonunun yapılmıştır. Optimize edilen metod galvaniz atığı külündeki Ti tayini için kullanılmıştır. Ayrıca bu atıklarda Zn, Si, Ni, Mn, Fe, Cr, Cd, Al ve Pb elementlerinin tayini de yapılmıştır. Numunelerin analize hazırlanması aşamasında hızlı ve etkili olan SAE cihazı (süre optimizasyonu yapılarak) kullanılmıştır. Kül örneklerini analize hazırlamak için farklı çözücü karışımları (HCl, HNO<sub>3</sub>, HCl:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:3:2), HCl:HNO<sub>3</sub> (3:1)) ve ultrasonik banyoda çözünürleştirme zamanı (5 dk; 10 dk; 20 dk; 30 dk; 60 dk) denenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Ti için HCl:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:3:2) karışımı ile 20. dakikada maksimum çözme işlemi gerçekleştiği belirlenmiştir.

Ti'nin geri kazanımı için morin ligandı ve yüzey aktif madde (Triton X-100) kullanılarak önderiştirme işlemi yapılmıştır. Bulunan optimum sonuçlar gerçek örneklere uygulanmıştır. SAE kullanılırken numuneler 50 mL'lik falkon santrifüj tüpleri kullanılarak hazırlandı, çünkü geniş kaplarda çalışıldığında gelen dalganın hızı numune ile etkileşirken azalmaya neden olacaktı ve böylece çözünürleştirme işlemi istenilen düzeyde olmayacaktı. Bu nedenlerle yapılan çalışmada, metallerin (Cr, Si, Ni, Pb, Cd, Fe, Zn, Al, Ti, Mn) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için farklı asit/asit karışımları kullanılarak ses dalgaları-destekli sıvı ekstraksiyonu (SAE) ile çözünürleştirme ve ayrıca titanyumun morin ligandı-yüzey aktif madde ile emülsiyon kırınım noktası ekstraksiyonu (EKE) kullanılarak bir ayırma/önderiştirme metodu geliştirilmiştir. Ti iyonları, morin ile kompleksi haline getirilmiş, sonra yüzey aktif madde olan Triton X-100 eklenerek, ses dalgaları-destekli sıvı ekstraksiyonu (SAE) ile etkileştirilmiştir. Amaçlanan yöntemin doğruluğuna ve kesinliğine etki eden pH, ligand miktarı, yüzey aktif madde miktarı, süre gibi değişkenler optimize edilmiş ve FAAS ile tayin edilmiştir. Optimize edilen yöntem galvaniz atığına uygulanmıştır.

pH, ligand miktarı, yüzey aktif madde miktarı, süre gibi değişkenler metal-şelat etkileşiminde ve ekstraksiyon aşamalarında önemli bir rol oynamaktadır. Ti tayini için PH 5,00, 0.017 mol/L morin, %0.003 Triton X-100 ve 20 dk ekstraksiyon süresi optimum koşullar olarak belirlendi. Optimum geri kazanım değerleri %96-99 aralığında değişirken, bağıl standart sapma değerleri % 10'dan düşük bulundu. Zenginleştirme faktörü ve gerçek örneklerdeki geri kazanım değeri sırasıyla 45 ve %83 olarak bulundu. Yapılan çalışmada kullanılan galvaniz atık külünde bulunan oksit bileşiklerinin de adsorban gibi davrandığı düşünülmektedir.

Tek başına metal, metal-morin kompleksi ve morin ligandının galvaniz atık üzerine adsorpsiyon uygulaması ile karışım içeren çözeltiler için oldukça başarılı sonuçlar (%83 verim) alınmıştır. Kullanılan galvaniz külü adsorban maddesi olarak da kullanılabilirliği kanıtlanmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar galvaniz atıkları ile çalışılan ortamdaki ağır metallere özgü çevresel risk analizi çalışmalarına katkı sağlayabilir.



## KAYNAKLAR


- [1] **Donachie, M. J.** (2000). *Titanium: A Technical Guide*, 2nd Edition, ASM International, 381.
- [2] **Ogden, H. R., Clifford, A. H.** (1961). *Rare Metals. Handbook*, Reinhold Publishing Corporation, Chapman&Hall Ltd., London, UK., pp. 559-579.
- [3] **Url-1**<<https://www.britannica.com/technology/titanium-processing/The-metal-and-its-alloys>>, erişim tarihi 31.03.2020.
- [4] **Burke, R. A.** (2013). *Hazardous Materials Chemistry for Emergency Responders*, CRC Press, pp.51-516.
- [5] **Url-2**<<https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/titanyum>>, erişim tarihi 31.03.2020.
- [6] **Url-3**<<http://www.rsc.org/periodic-table/element/22/titanium>>, erişim tarihi 31.03.2020.
- [7] **Mark, J. J., Waqar, A.** (2007). *Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices*. New York: Springer, USA, p.p. 35-47.
- [8] **DPT Raporu**, (2001). *DPT İhtisas Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri I (asbest-grafit-kalsit-fluorit-titanyum) Çalışma Grubu Raporu*, DPT:2618-ÖİK:629, 91, Ankara.
- [9] **İçdem C.** (2007). *Saf Titanyum ve Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V, Ti<sub>6</sub>Al<sub>7</sub>Nb Alaşımalarının Akışkan Yatak Otamında Termal Oksidasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Gobel, M., Haannappel, V. A. C., Stroosnijder, M. F.** (2001). On the Determination of diffusion coefficient of oxygen in one-phase Ti ( $\alpha$ -Ti) and two phase ( $\alpha$ -and  $\beta$ -Ti) by micro-hardness measurements, *Oxidation of Metals*, **55**, 137-151.
- [11] **Kroll, W. J.** (1940). The production of ductile titanium. *Trans. Electrochem. Soc.*, **78**, 35-47
- [12] **Martin, P. L., Lipsitt, H. A., Nuhfer, N. T., Williams, J. C.** (1980) *Titanium '80*, Vol. 2, Proc. 4th Int Conf on Titanium, Kyoto, Japan, Ed: K. Kimura and O. Izumi, Met Soc. AIME, Warrendale, Pa., p. 1245.
- [13] **Fray, D. J.** (2008). Novel methods for the production of titanium. *International Materials Reviews*, **53**(6), 317-325.
- [14] **Ginatta, M. V., Orsello, G.** (1986) Plant for the electrolytic production of reactive metals in molten salt baths. *US Patent Number* 4,670,121.



- [15] **Ginatta, M. V., Orsello, G.** (1991) Method and cell for the electrolytic production of a polyvalent metal. *US Patent Number* 5,015,342.
- [16] **Ginatta, M. V.** (2004). *Ti-2003 science and technology*, (ed. G. Lutjering and J. Albrecht), 237-244; Weinheim, Wiley-VCH.
- [17] **Shibli, S. M. A., Meena, B. N., Remya, R.** (2015). A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process. *Surface & Coatings Technol.*, **262**, 210- 215.
- [18] **Dvorak, P., Jandova, J.** (2005). Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash. *Hydrometallurgy*, **77**, 29-33.
- [19] **Ahmer, C., Maaß, P., Peißker, P.** (2011). *Handbook of Hot-dip Galvanization*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim
- [20] **Delvasto, P., Casal-Ramos, J. A., González-Jordán, O., Durán-Rodríguez, N. C., Domínguez-Vargas, J. R., Moncada, P.** (2012). Caracterización de residuos sólidos procedentes de dos procesos distintos de galvanizado en caliente por inmersión. *Revista De Metalurgia*, **48(1)**, 33-44.
- [21] **Trpcevska, J., Holkova, B., Briancin, J., Koralova, K., Piroskova J.** (2015). The pyrometallurgical recovery of zinc from the coarse-grained fraction of zinc ash by centrifugal force, *Int. J. Miner. Process.* **143**, 25-33.
- [22] **Url4**<[https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/editordosya/Galvaniz\\_Kaplama\\_Kilavu\\_zu.pdf](https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/editordosya/Galvaniz_Kaplama_Kilavu_zu.pdf)>, erişim tarihi 13.06.2020.
- [23] **Petry, C. F., Capeletti, L. B., Stedile, F. C., dos Santos, J. H. Z., Pozebon, D.** (2006). Determination of Titanium and Vanadium in Ziegler-Natta Catalysts by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Analytical, Sciences, The Japan Society for Analytical Chemistry*, **22**, 855-859.
- [24] **Mirzaei, M. Naeini A. K.** (2013). Determination of trace amounts of titanium by flame atomic absorption spectrometry after cloud Point extraction, *Journal of Analytical Chemistry*, **68(7)**, 595-599.
- [25] **Capote, F. P., de Castro M. D. L.** (2007). Ultrasonication for analytical chemistry. *Anal Bional Chem*, **387**, 249-257.
- [26] **Santos, H. M., Lodeiro, C., Capelo-Martinez, J. L.** (2009). *The Power of Ultrasound, Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: ISBN: 978-3-527-31934.
- [27] **Harris, D. C.** (2015) *Quantitative Chemical Analysis* (8th edition) Çeviri Editörü: Ali Rehber Türker. Basım Yılı. 2015. Baskı Sayısı. 8, Palme Yayın Dağıtım, Ankara.

## ÖZGEÇMİŞ

<b>Kişisel Bilgiler</b>	
Adı Soyadı	Buse DAĞCI İSMAİLLER
Doğum Yeri	Pınarhisar/Kırklareli
Doğum Tarihi	11.08.1989
Uyruğu	T.C.
Telefon	05493693939
E-Posta Adresi	busedagci_@hotmail.com
Web Adresi	



<b>Eğitim Bilgileri</b>	
<b>Lisans</b>	
Üniversite	Atatürk Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2015