

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet KAYA

**KROM ATIĞINDAN VANADYUM PENTAOKSİTİN
AYRIŞTIRILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2022

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KROM ATIĞINDAN VANADYUM PENTAOKSİTİN
AYRIŞTIRILMASI**

Mehmet KAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu Tez .../.../2022 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği / Oyçokluğuile Kabul Edilmiştir.

.....
Dr. Öğr. Üyesi Burak AY Prof. Dr. Emel YILDIZ Doç. Dr. Başak DOĞRU MERT
DANIŞMAN ÜYE ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KROM ATIĞINDAN VANADYUM PENTAOKSİTİN
AYRIŞTIRILMASI**

Mehmet KAYA

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Burak AY
Yıl : 2022 Sayfa: 50
Jüri : Dr. Öğr. Üyesi Burak AY
: Prof. Dr. Emel YILDIZ
: Doç. Dr. Başak DOĞRU MERT

Gün geçtikçe dünyamızdaki yeraltı ve yerüstü kaynaklarının üretim alanlarında hızla tüketilmesi ve bunun sonucunda bazı hammaddelerin arzında sıkıntılar çıkması bilinen bir gerçektir. Üretimin her geçen gün arttığı günümüz dünyasında, işlenen kimyasallar ve madenler hammaddelerin hem maliyetlerini arttırmakta hem de doğaya büyük zararlar vermektedir. Bunun sonucunda ülkeler atık yönetimi ile, geri dönüşüm projeleri ve sıfır atık felsefesi ile katma değer sağlayacak politikalar geliştirmektedir. Bu çalışmada içerisinde Si, Cr ve V elementlerinden oluşmuş bileşiklerin bulunduğu atıktan vanadyum pentaoksit saf olarak elde edilmiştir. Elde edilen bileşiğin analizlerinde FT-IR, XRD, SEM-EDS ve ICP-OES analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda atıktan elde edilen vanadyum pentaoksitin %99.4 saflıkta olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Vanadyum pentaoksit, Atık Yönetimi, Sıfır Atık, Geri Dönüşüm

ABSTRACT
MSc. THESIS

SEPARATION OF VANADIUM PENTOXIDE FROM CHROMIUM WASTE

Mehmet KAYA

**CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor	: Assist. Prof. Burak AY Year:2022Pages: 50
Jury	: Assist. Prof. Burak AY : Prof. Dr. Emel YILDIZ : Assoc. Prof. Başak DOĞRU MERT

It is a well-known fact that the underground and surface resources in our world are being consumed rapidly in production areas, and as a result, there are problems in the supply of some raw materials. In today's world, where production is increasing day by day, processed chemicals and mines both increase the costs of raw materials and cause great damage to nature. As a result, countries develop policies that will provide added value with waste management, recycling projects and zero waste philosophy. In this study, pure vanadium pentoxide was obtained from the waste containing Si, Cr and V elements. In the analysis of the obtained compound, FT-IR, XRD, SEM-EDS and ICP-OES analyzes were performed. As a result of the analyzes made, it was determined that the vanadium pentoxide obtained from the waste was 99.4% pure.

Keywords: Vanadiumpentoxide, Waste Management, Zero Waste,Recycle

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Sanayi tesislerinin birçoğunda üretim kadar atık yönetimi ve atıkların bertaraf edilmeside önem arz etmektedir. Bazı sanayi kuruluşları, atıklarından maksimum derecede fayda sağlamak üzere Ar-Ge çalışmaları yapmaktadır. Bu sayedekendi üretim maliyetlerini düşürerek ülke ekonomisine dekatkılar sağlamaktadırlar. Ayrıca bu atıklar içindeki katma değeri yüksek kimyasalların ülkemizde üretilmediği göz önüne alındığında, bu kimyasalların tekrar geri kazanılıp kullanılması,ithalatın daha az yapılmasınıve rekabetçi ortamda üretim harcamalarının azalmasına neden olabilecektir. Bütün bunların yanı sıra bu atıkların değerlendirilmesi daha az çevre kirliliğine yol açabilecektir.

Vanadyum bileşikleri ülkemizde üretimi olmayan ithal edilen bir bileşiktir. Şırnak-Mardin asfaltit yataklarında ve Seydişehir boksitlerinde bulunur. Ancak üretim maliyeti ekonomik olmadığı için çıkarılmamaktadır. Dünyada en çok vanadyum rezervlerine Rusya (%49.6), Güney Afrika (% 29.8) ve Çin (%19.9) sahiptir.

Vanadyumun genel kullanım alanlarına bakıldığında, otomotiv parçaları, uzay araçları ve uçak sanayisinde kullanılmaktadır. Maleikanhidrit ve sülfürk asit üretiminde de katalizör olarak kullanılabilirliği yaygındır. Ayrıca seramik üretiminde ve çeşitli kimya endüstrilerinde kullanılmaktadır.Ülkemizde ise en çok demir çelik endüstrisinde kullanılmaktadır.

Hazırlanan bu tezde, krom atığında bulunan ve katma değeri yüksek olan vanadyum pentaoksitingeri kazanılıp kullanılması hedeflenmiştir.Bu kapsamda yapılan laboratuvar çalışmaları ve literatür taramaları sonucu elde edilen bilgiler ışığında farklı çöktürücü kimyasal tuzları ve farklı pH aralıklarında (pH= 1-11) çalışmalar yapılarak ayırma ve çöktürme işlemleri yapılmıştır. Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar ve tespit edilen hatalar ortaya konularak, atıktan başlayıp sın kısıma gelene kadar gerekli optimum koşullar belirlenmiştir.

Endüstride çeşitli alanlarda kullanımı bulunan V_2O_5 'in atıktan geri kazanılması hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemlidir. Literatür çalışmaları incelendiğinde çeşitli saflaştırma yöntemleri önerilmiş ancak bu çalışmalarda bulunan V_2O_5 dışındaki diğer bileşenler farklı olduğundan, her bir çalışmada farklı geri kazanım akış şemaları önerilmiştir. Dolayısıyla geri dönüşüm prosesi için atık içindeki bileşiklerin doğasına uygun bir yöntem belirlemek çok önemlidir. Bu amaçla içerisinde V, Cr, Ca, Si, Fe, Al ve Na gibi elementlerin bileşiklerinin bulunduğu atıktan çeşitli kimyasal işlemler uygulayarak vanadyum bileşiği önce amonyumu(NH_4VO_3) sonra oksiti(V_2O_5) halinde elde edilmiştir. Elde edilen V_2O_5 'in saflık ve karakterizasyon işlemlerinde çeşitli analitik yöntemler ve spektroskopik cihazlar kullanarak tayini yapılmıştır. V_2O_5 bileşiğinin kalitatif ve kantitatif analiz çalışmaları ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin karakterizasyon çalışmalarında FT-IR ve XRD kullanılarak referans örnek ile ve kütüphane taraması yapılarak belirlenmiştir. Örneğin yüzey morfolojisinin ve element bileşiminin belirlenmesi ise SEM-EDS cihazı kullanılarak tamamlanmıştır.

Yapılan analizler sonucunda atıktan elde edilen vanadyum pentaoksitin %99.4 saflıkta olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Lisans veYüksek Lisans eğitimim boyuncabana her konuda destek olan vefikirleriyle yolumu aydınlatan danışman Hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Burak AY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans Tez Jüri Üyeleri Sayın Prof. Dr. Emel YILDIZ ve Sayın Doç. Dr. Başak DOĞRU MERT'e tezime yaptıkları katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına katkı sağlayan Sayın Prof. Dr. Bilgehan Güzel,Öğr. Gör. Serkan KARACA ve Dr. Öğr. Üyesi Fatma ULUSAL'a teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren, her zorlukta yanımda olan ve destekleyen aileme şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	II
ABSTRACT.....	III
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	IV
TEŞEKKÜR.....	VI
İÇİNDEKİLER	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Vanadyum ve Kullanım Alanları	2
1.2 Krom ve Kullanım Alanları	4
1.3 Katalizör.....	4
1.4 Tenör, Cüruf.....	5
1.5 Sıfır Atık	6
1.5.1. Sıfır Atık Yönetimine Giriş	7
1.5.2. Tehlikeli ve Tehlikesiz Atık Kavramları	7
1.5.3. Sıfır Atık Yönetim Hiyerarşisi.....	11
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	13
3. MATERYAL VE METOD.....	21
3.1 Materyal	21
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	21
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	21
3.2 Metod	22
3.2.1. Atığın Homojenize Edilmesi.....	22
3.2.2. ICP-OES Analizleri	22
3.2.3. Atıktan Vanadyum Pentaoksitin Ayırıştırılması	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25

4.1 Krom Atığından Vanadyum Pentaoksitin Eldesi	25
4.2 V_2O_5 Bileşiğinin Saflığının Belirlenmesi	30
4.3 Yüksek saflıktaki V_2O_5 Bileşiğinin Karakterizasyonu	31
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	37
5.1 Sonuç.....	37
5.2 Öneriler	38
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	43
EKLER.....	45
EK 1 Referans V_2O_5 'e ait FT-IR Spektrumu	46
EK 2 Atıktan elde edilen V_2O_5 'e ait FT-IR Spektrumu	47
EK 3 V_2O_5 'e ait SEM görüntüleri	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Vanadyumun dünya rezervleri	3
Çizelge 1.2. Tehlikeli kabul edilen atıkların özellikleri (AYY, 2015).....	8
Çizelge 1.3. Geri kazanım işlemleri (AYY, 2015).....	11
Çizelge 4.1. Atıkta bulunan bileşiklerin çözünürlükleri	25
Çizelge 4.2. Atıkta bulunan elementlerin ICP-OES sonucu	26
Çizelge 4.3. Sulu çözeltideki elementlerin ICP-OES sonucu	27
Çizelge 4.4. Örneğe ait XRD kütüphane sonuçları ve kristal verileri.....	34

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Vanadyum metali (a) ve vanadyum pentaoksitin (b) görüntüsü.....	3
Şekil 1.2. Sıfır atık hiyerarşisi (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Sıfır Atık Uygulama Rehberi, 2013).....	12
Şekil 2.1. Taş kömürü örneğinden V_2O_5 'in eldesi için akış şeması.....	14
Şekil 2.2. Alkali atığın saflaştırılmasına ait akış şeması.....	15
Şekil 2.3. Amonyum tuzu ile hidrolize vanadyum çökeltme-saflaştırma işleminin akış şeması	16
Şekil 2.4. Saf olmayana V_2O_5 'e ait XRD eğrisi.....	16
Şekil 2.5. Örneğe ait SEM-EDS sonucu	17
Şekil 2.6. Uçucu kül için entegre süreç.....	18
Şekil 2.7. Krom tortusundan vanadyum liç prosesleri için akış şeması.....	19
Şekil 3.1. Atığın ilk hali (a) ve öğütmeden sonraki son hali (b)	22
Şekil 3.2. Vanadyum pentaoksit eldesi için proses akış şeması.....	24
Şekil 4.1. Atığın sıcak suda çözündürülmesi	26
Şekil 4.2 Katı kısım (a) ve çözeltiye geçen krom çözeltisi (b)	27
Şekil 4.3. pH=2.0-2.7 arasında çöken ham vanadyum çökeleği	28
Şekil 4.4. Ham vanadyum çökeleği (a) ve NaOH eklendiğinde çöken safsızlık (b).....	29
Şekil 4.5. Çöken NH_4VO_3 bileşiği (a) ve elde edilen saf V_2O_5 'e ait fotoğraf (b) ve yüksek çözünürlüklü mikroskop görüntüsü (c)	30
Şekil 4.6. Referans ve atıktan elde edilen saf V_2O_5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	32
Şekil 4.7. Oda sıcaklığında elde edilen V_2O_5 'e ait XRD eğrisi	33
Şekil 4.8. Saf V_2O_5 'e ait SEM görüntüleri.....	35
Şekil 4.9. Saf V_2O_5 'e ait SEM-EDS sonuçları.....	36

SİMGELER VE KISALTMALAR

ÇŞB	:Çevre ve Şehircilik Bakanlığı
RG	:Resmi Gazete
AYY	:Atık Yönetimi Yönetmeliği
SAY	:Sıfır Atık Yönetmeliği
DPT	:Devlet Planlama Teşkilatı
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
XRD	: X Işını Difraktometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
V	: Vanadyum
Cr	: Krom
%	: Yüzde
°C	: Santigrat Derece
ppm	: Milyonda Bir Birim

1. GİRİŞ

Jeopolitik olarak çok önemli bir konumda bulunan ülkemizin ticaret hacmi her gün biraz daha artmaktadır. Dünya nüfusunun sürekli artmasıyla birlikte insan ihtiyaçları artmakta ve çeşitlenmektedir. Ülkemizin farklı bölgelerinde yeni sanayi alanları ve üretim tesisleri kurulmaktadır. Üretimin artması ile bu kuruluşların atıkları meydana gelmekte ve bu atıklar zamanla çevresel problemler yaratmaktadır. Yapılan araştırmalara göre atıklardan dolayı oluşan çevre kirliliğinin arttığı, sınırlı miktarda olan doğal kaynaklarının tükendiği ve buna bağlı olarak doğal yaşam ve insan sağlığının kötü yönde etkilendiği görülmüştür. Çeşitli alanlarda faaliyet gösteren işyerlerindeki bazı atıkların tekrardan kullanılabilmesi ve özellikle de sanayi hammaddesi olarak kullanılabilmesi, çevre yaklaşımı ve çevre felsefesi açısından son derece önemlidir. Ayrıca atıkların kaynağında yönetimi ve geri kazanımı, atıkların zararlarının azaltılarak ekonomik açıdan fayda sağlamak aynı zamanda verimliliği arttırmak üretim tesisleri için artık bir zorunluluk haline gelmektedir.

Üretim faaliyetleri sonucunda oluşan atıklar sınıflandırıldığında bazıları tehlikeli atıklar olarak nitelendirilmektedir. Bu atıkların oluşumundan itibaren bertaraf edilinceye kadar geçen süreçte ilgili mevzuatlara aykırı hareket edilğinde çevreye, çalışanlara ve toplum sağlığına zarar verebilmektedir. Böyle durumlarla karşılaşmamak için işletmelerin bir atık politikasının olması gerekmektedir. Bu atıkların bir çoğunda değerli kimyasallarda bulunabilmektedir. Gün geçtikçe bu atıklarla ilgili çalışmalar hızla çoğalmaktadır. Ülkemizde üretimi olmayan ve ithal olarak alınıp çeşitli sektörelr kullanılan vanadyum metali katma değeri olan değerli bir metaldir. Kullanıldığı sektörlerde genellikle katalizör amaçlı kullanılan bu metal ve bileşikleri geri kazanılabildiğinde hem ekonomik hem de çevresel açıdan katma değer sağlayabilecektir.

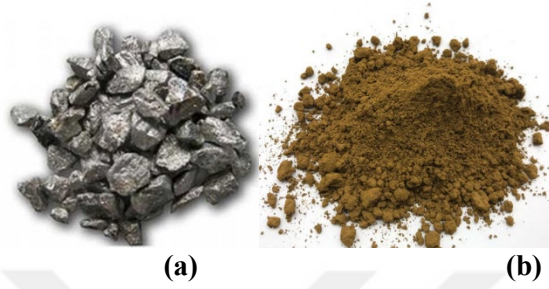
1.1 Vanadyum ve Kullanım Alanları

Simgesi V, atom numarası 23 ve mol kütlesi 50.942 g/mol olan gri renkli bir metaldir. 1831’de Nils Gilbert Selfström tarafından keşfedilmiştir. 65 farklı mineralin içerisinde bulunmaktadır. Erime sıcaklığı 1910 °C, kaynama sıcaklığı ise 3407 °C’dir. Bileşiklerde genellikle V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} ve V^{5+} değerliklerini almaktadır. Vanadyum minerallerinden bazıları şunlardır: Vanadinit($Pb_5(VO)_4Cl$), Patronit (VS_4), Deselemit($Pb(Zn,Cu).VO_4OH$), Karnotit ($KCa_2(UO_4)(VO_4).3H_2O$) ve Kosceelit (Vanadyum içeren muskovitdiye de bilinmektedir). Dünyada içeriğinde en fazla vanadyum bulunduran vanadyumlutitanomanyetit yataklarında vanadyumpentaoksittenörü genellikle %0.2-1.1 arasında farklılık göstermektedir. Vanadyumun dünyada 10075 ton civarında olduğu bilinmektedir (Çizelge 1). Büyük bir kısmı Rusya’da bulunurken, Güney Afrika ve Çin Vanadyum rezervleri bakımında zengin olan diğer ülkelerdir. (<https://tr.institut-seltene-erden.de/nadir-toprak-ve-metaller/stratejik-metaller-2/vanadyum/>).

Vanadyum en fazla çelik üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra otomotiv sektöründe, uzay araçları ve uçak üretiminde titanyum içeren alaşımlarda kullanılmaktadır. Ayrıca vanadyumun oksit bileşiği olan vanadyum pentaoksit, sülfürik asit ve maleikanhidrit üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır. Azda olsa seramik ve diğer kimyasalların üretiminde de kullanılmaktadır. Petrol sondajları borularında ve yüksek basınçlı gaz borularının yapımında vanadyumlu alaşımlar kullanılmaya başlanmıştır. Son yıllarda ise gözlük camlarında ve büyük binaların camlarında ultraviyole ışıklara karşı filtrasyonu ile A vitamini tabletlerin yapımında katalizör olarak kullanım alanı bulunmaktadır (DPT VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Raporu).

ABD’ de tüketilen vanadyumun % 88’ i çelik üretiminde, % 12’ si ise alaşımlarda ve farklı kimyasalların üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır. Sektör bazında bakıldığında ise, % 32’si ulaşım sektörü, %25’imake ve alet imalatı, %21’i inşaat ve konstruksiyon, % 22’lik kalan kısım

ise çeşitli sektörleri kapsamaktadır (Phillip, 1999). Vanadyum metali parlak ve gri bir görünüme sahipken vanadyum penta oksit sarı-kahverengi toz halinde bir bileşiktir (Şekil 1).



Şekil 1.1. Vanadyum metali (a) ve vanadyum pentaoksitin (b) görüntüsü

Çizelge 1.1. Vanadyumun dünya rezervleri

Ülkeler	Rezerv (Bin ton)	Oran (%)
<u>Afrika</u>		
Güney Afrika	3000	29.8
<u>Asya</u>		
Çin	2000	19.9
Hindistan	-	-
<u>Avrupa</u>		
Rusya	5000	49.6
<u>Kuzey Amerika</u>		
Kanada	-	-
ABD	45	0.4
<u>Güney Amerika</u>		
Şili	-	-
Peru	-	-
Venezuela	-	-
<u>Okyanusya</u>		
Avustralya	30	0.3
Toplam	10075	100

1.2 Krom ve Kullanım Alanları

Yer yüzündeki doğal bileşenlerden birisi olan krom, 1797’de Fransız Louis-Nicolas Vauquelin tarafından keşfedilmiştir. Simgesi Cr, atom numarası 24 ve mol kütlesi 51.996 g/mol olan krom parlak ve metalik bir görünüme sahiptir. Krom metalinin Cr^{2+} , Cr^{3+} ve Cr^{6+} yükseltgenme basamaklarına sahip türleri mevcuttur. Üretim maliyetinin en az olduğu minerali ise kromit cevheridir ($FeO.Cr_2O_3$).

Kromun en fazla kullanıldığı sektör metalurji sanayisidir. Paslanmaz çelik üretiminde kullanılan ferrokrom, dünyadaki üretimin %95’ini oluşturmaktadır. Isıya ve korozyona dayanıklı malzemelerin yapımında, döküm sanayisinde, uçak ve gemi yapımında, banyolarda ve mutfaklarda kullanılan metal malzemelerin üretiminde, silahların ve mermilerin üretiminde, metal kaplamalarda, deri tabaklamada, boya pigmentlerinde, seramiklerde, çeşitli sektörlerde katalizör olarak, konservelerin kutulanması gibi bir çok kullanım alanı mevcuttur. Krom içeren bazı alaşımlar da ısı değişimlerine dayanabilen, yüksek verimlere ulaşan türbün motorlarının üretiminde kullanılmaktadır.

Kromun insan sağlığı üzerine etkileri +6 değerlikli kromun +3 değerliğe indirgenmesiyle dahada azalmaktadır. Çünkü Cr^{6+} , Cr^{3+} ’e göre çok daha fazla toksik etkiye sahiptir. Krom maruziyetinde akciğer, mide ve bağırsak kanserleri ortaya çıkabilmektedir. İnsan vücudunda biriken krom fazla miktarda böbreklerde biriktiğinden renal bağlayıcı proteinler, tubuler antijenler ve β -2 mikroglobulinlerin miktarında artışların olabildiği çalışmalar mevcuttur (Wang T, 2011. Weeden RP, 1991.)

1.3 Katalizör

Katalizörkimyasal bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek hızına etki eden ve bu tepkimeden harcanmadan çıkan maddelerdir. Bir veya daha fazla reaktif ile kimyasal bağlar yapar ve tepkimenin döngüsüne etki eder.Ancak

tepkimenin dengesini etkileyecek ölçüde bir katkısı olmaz (Gates, 1992).Katalizörler; yapılarına, bileşenlerine ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılabilirler. Katalizörler heterojen ve homojen olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Her bir katalizör türünün tepkime türüne bağlı olarak avantaj ve dezavantajları olmakla birlikte ilgili tepkimede gösterdiği etkiye göre sınıflandırılması daha doğru bir yaklaşım olacaktır. Farklı üretim sektörlerinde katalizör olarak kullanımı bulunan vanadyum bileşiklerinin tekrar kullanılabileceği düşünüldüğünde, işletmelerde geri kazanılması hem ekonomik olarak katkı sağlayabilecek hem de çevre kirliliğinin azaltılmasına imkan sağlayacaktır.

1.4 Tenör, Cüruf

Tenör, işlenmemiş cevherdeki, konsantredeki veya bir atıktaki değerli elementlerin, minerallerin veya bileşiklerin yüzdesidir. Cüruf ise içerisinde safsızlıklar bulunan metallerin ergitilmesinden sonra yoğunluk farkından ötürü üst kısımda biriken metallere verilen addır. Bundan dolayı metal küfü de denilmektedir. Cüruflar canlı ve cansız yaşama zarar vermektedir. Bu zararı ortadan kaldırmak ve sanayide ikincil bir hammadde kaynağı olarak kullanmak doğal yaşamın devamlılığı açısından çok önemlidir.

Cüruf çeşitleri şunlardır:

- Metalurjik Cüruflar
- Yüksek Fırın Cürufları
- Çelikhane Cürufu
- Fosfor Cürufu
- Bakır Cürufu
- Pota Cürufu

1.5 Sıfır Atık

Sıfır atık; üretim, tüketim ve hizmet aşamalarında atık oluşumunun engellenmesi ve azaltılması, tekrar kullanımına öncelik verilmesi, oluşan atıkların ise kaynağından ayrı bir yerde toplanması ve geri dönüşüm veya geri kazanımının sağlanarak bertarafa edilecek atık miktarının azaltılması suretiyle doğa ve insan sağlığının ve tüm kaynakların korunmasını amaçlayan yaklaşım olarak tanımlanmaktadır(SAY,2019).

Sıfır atık israfın engellenmesini, kaynakların daha etkili kullanılmasını, oluşan atığın miktarının en aza indirgenmesini, etkin toplama sisteminin oluşturulmasını, atıkların geri dönüştürülmesini içerisine alan atık önleme anlayışı olarak tanımlanan bir hedeftir. Atıkların geri dönüşüm ve geri kazanım süreci içinde değerlendirilmeden bertarafı hem kaynak hem de enerji olarak ciddi kayıplar yaşanmasına neden olmaktadır. Son zamanlarda bütün dünyada olduğu gibi ülkemizde de sıfır atık uygulama çalışmaları yaygınlaşmaktadır.

Doğal kaynaklar, küresel ekonominin devamlılığını ve yaşam koşullarının artmasını desteklemektedir. Bu kaynaklar yakıtlar, mineraller ve metaller gibi ham maddeler ile birlikte gıda, toprak, su, hava, biyokütle ve ekosistemleri de içermektedir. Gelişen bir ekonomi, doğal kaynakların ve ham maddelerin sürekli olarak akışına ve var oluşuna bağlıdır. Kaynakların devamlılığı ve etkin bir şekilde yönetimi, günümüzde çok büyük bir öneme sahiptir. Son yüz yıldan günümüze kadar gelindiğinde, kişi başına enerji sarfıyatı üç katına, ham madde ihtiyacı iki katına, dünyadaki insan sayısı ise beş katına çıkmıştır. Bu durum tüketimin ve atık oranının artmasına bu da dolaylı olarak çevre kirliliğinin artmasına neden olmuştur.

Sanayi devrimi ile giderek artan teknolojik yeniliklerle birlikte artan nüfus ve şehirleşme, yaşam standartlarını ve tüketim alışkanlıklarının farklılaşmasına yol açmaktadır.Sonuç olarakta geçmiş yıllara göredaha fazla atığın oluşmasına neden olmuştur. Bu durum aynı zamanda, öncelikle doğal kaynakların azalması ve iklim değişikliği gibi konular olmak üzere tüm doğal yaşamı tehdit edecek düzeye varan

hava, su ve toprak kirliliğine neden olmaktadır. Sürdürülebilir kalkınma ilkeleri çerçevesinde atıkları kontrol altına almak, gelecek kuşaklara temiz, gelişmiş bir Türkiye ve yaşanabilir bir dünya oluşturmak için sıfır atık prensibi hedef alınmalı ve entegre bir yaklaşımla atıkların yönetimi sağlanmalıdır (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Sıfır Atık El Kitabı,2017).

1.5.1. Sıfır Atık Yönetimine Giriş

Atık yönetimi; atığın oluşumunun engellenmesi, kaynağında azaltılması, yeniden kullanılması, özelliğine ve çeşitlerine göre ayrılması, biriktirilmesi, toplanması, geçici depolanması, taşınması, ara depolanması, geri dönüşümü, enerji geri kazanımı dâhil geri kazanılması, bertarafı, bertaraf işlemleri sonrası izlenmesi, kontrolü ve denetimi faaliyetlerini içerir(AYY, 2015).

Sıfır Atık Sistemi kaynak kullanımının ve atık oluşumunun azaltılması, oluşan atığın doğaya olan zararını en aza indirgeyecek şekilde yönetilmesi ve ekonomiye tekrardan kazandırılması ilkesine dayanan bir atık yönetimi anlayışıdır.Sıfır atık sistemi, çevresel performansın geliştirilmesine katkı sağlamasının yanı sıra kurumlar için yeni bir değer oluşturmaktadır. Yapının toplum nezdinde değerini arttırırken, tüketim bilinci oluşturma ve sürdürülebilir ekonomiye yönlendirmesi sayesinde de harcamaların azaltılması noktasında rol oynayabilmektedir.

1.5.2. Tehlikeli ve Tehlikesiz Atık Kavramları

Tehlikeli atık, kanserojen, toksik, patlayıcı, tutuşabilen, cildi zarar verebilme gibi özelliklerinden dolayı insan sağlığı ve tabiat bakımından risk oluşturan atıklara tehlikeli atık denir. Tehlikeli atıklar içerisinde insan sağlığı ve doğa için tehlikeli olan ve zarar verme potansiyeli olan maddeleri bulunduran, maden ve petrol üretiminden, tarımdan, endüstriden, evsel faaliyetlerden, arıtılmış veya arıtılmamış çamurlardan oluşan atıklardır (Çizelge 2).

Çizelge 1.2. Tehlikeli kabul edilen atıkların özellikleri (AYY, 2015)

Özellikler	Açıklamalar
H1 <i>Patlayıcı</i>	<i>Alev etkisi altında patlayabilen ya da dinitrobenzenden daha fazla şekilde şoklara ve sürtünmeye hassas olan maddeler ve müstahzarlar, kendi başına kimyasal reaksiyon yolu ile belli bir sıcaklık ve basınçta hızla gaz oluşmasına neden olabilecek madde veya atıklar</i>
H2 <i>Oksitleyici</i>	<i>Diğer maddelerle, özellikle de yanıcı maddelerle temas halinde iken yüksek oranda ekzotermik reaksiyonlar gösteren maddeler ve karışımlar</i>
H3-A <i>Yüksek oranda alevlenir</i>	<i>a) 21 °C'nin altında parlama noktasına sahip sıvı maddeler ve karışımlar (aşırı tutuşabilen sıvılar dâhil) b) Herhangi bir enerji kaynağı uygulaması olmaksızın ortam sıcaklığındaki hava ile temas ettiğinde ısınabilen ve sonuç olarak tutuşabilen maddeler ve karışımlar c) Bir ateşleme kaynağı ile kısa süre temas ettiğinde kolayca tutuşabilen ve ateşleme kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra yanmaya ve tükenmeye devam eden katı maddeler ve karışımlar ç) Normal basınçta, havada tutuşabilen gazlı maddeler ve karışımlar d) Su veya nemli hava ile temas ettiğinde, tehlikeli miktarda yüksek oranda yanıcı gazlara dönüşen maddeler ve karışımlar</i>
H3-B <i>Alevlenir</i>	<i>21 °C ye eşit veya daha yüksek ya da 55 °C'ye eşit ya da daha düşük parlama noktasına sahip olan sıvı maddeler ve karışımlar</i>
H4 <i>Tahriş edici</i>	<i>Deri ile ya da balgam membranı ile ani, uzun süreli ya da tekrar eden temaslar halinde yanığa sebebiyet verebilen, aşındırıcı olmayan maddeler ve karışımlar</i>
H5 <i>Zararlı</i>	<i>Solunduğu veya yenildiğinde ya da deriye nüfuz ettiğinde belirli bir sağlık riski içeren maddeler ve karışımlar</i>
H6 <i>Toksik</i>	<i>Solunduğunda veya yenildiğinde ya da deriye nüfuz ettiğinde, sağlık yönünden ciddi, akut veya kronik risk oluşturan ve hatta ölüme neden olan madde ve karışımlar</i>
H7 <i>Karsinojen</i>	<i>Solunduğunda veya yenildiğinde ya da deriye nüfuz ettiğinde, kansere yol açan veya etkisinin artmasına neden olan madde ve karışımlar</i>

<i>H8 Aşındırıcı</i>	<i>Temas halinde canlı dokuları tahrip eden madde ve karışımlar</i>
<i>H9 Enfeksiyon yapıcı</i>	<i>Varlığını sürdürebilen mikro organizmalar veya insan veya diğer canlı organizmalarda hastalığa neden olduğu bilinen veya inanılan toksinlerini içeren maddeler veya karışımlar</i>
<i>H10 Üreme sistemine toksik</i>	<i>Solunduğunda, yenildiğinde veya deriye nüfuz ettiğinde, doğuştan gelen kalıtsal olmayan sakatlıklara yol açan veya yol açma riskini artıran madde ve karışımlar</i>
<i>H12</i>	<i>Havayla, suyla veya bir asitle temas etmesi sonucu zehirli veya çok zehirli gazları serbest bırakan atıklar</i>
<i>H13 Hassaslaştırıcı</i>	<i>Cilde nüfuz ettiğinde ya da solunduğunda hiper-hassaslaştırma reaksiyonu oluşturabilen ve uzun süre maruz kalınması halinde karakteristik olumsuz etkilere sebep olabilen maddeler</i>
<i>H14 Ekotoksik</i>	<i>Çevrenin bir veya daha fazla kesimi üzerinde ani veya gecikmeli zararlı etkiler gösteren atıklar</i>
<i>H15</i>	<i>Bertarafı sonrasında herhangi bir yolla, yukarıda listelenen karakterlerden herhangi birine sahip başka bir madde (sızıntı suyu gibi) ortaya çıkabilecek atık</i>

Bir atığın tehlikeli olup olmadığına karar vermek için;

- Atığın içeriği,
- Atık içerisindeki bileşenlerin miktarı,
- Atık içerisindeki bileşenlerin kimyasal reaktifleri,
- Atığın fiziksel özellikleri,
- Atığın doğadaki etkileri ve kalıcı olma durumunun bilinmesi gerekir.

Belli başlı tehlikeli atık örnekleri şunlardır.

- Tehlikeli madde kirlenmiş ambalaj atıkları (Boya kutuları, kimyasal ambalajları, yağ kapları ve varilleri vb.),
- Tehlikeli maddelerle kirlenmiş bez, eldiven gibi atıklar,

- Boya ve vernik kalıntıları,
- Organik çözücüler,
- Kullanılmış piller ve aküler,
- Metallerin üretilmi esnasında oluşan metal artıkları ve yağ ile kirlenmiş atıklar (Yağlı metal talaşları, metal içerikli çamurlar vb.)
- Floresan lamba atıkları,
- Pestisit içeren atıklar,
- Asbest içeren atıkları,
- Filtre tozları,
- Metalik boya ve fosfat çamur atığı,
- Yağ ile kirlenmiş kablo atıkları.

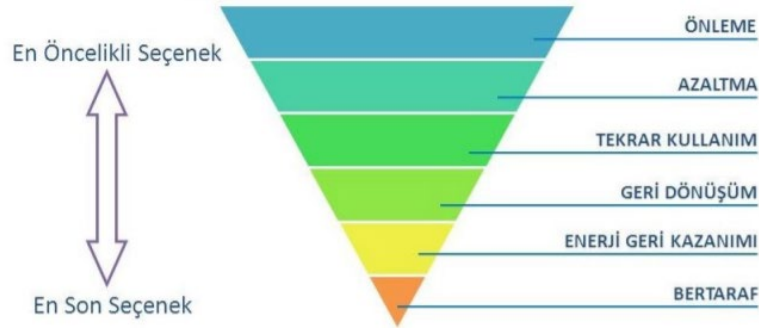
Kaliteli ve verimli bir atık yönetimi için, tehlikeli ve tehlikesiz atıkların kaynağında ayrıştırılması gerekmektedir. Bu ayrıştırma işlemi, atık yönetimi uygulanmasının ve mevzuatlara uygunluğunun sağlanması açısından önemlidir. Tehlikeli atıkların, içerdikleri tehlikelilik özelliklerinden dolayı doğayı ve halk sağlığını tehdit eden bir takım olumsuz riskleri içerdiğinden, bu atıkların tehlikesiz atıklara göre daha düzenli ve sistematik olarak yönetilmesi gerekmektedir (Christensen, 2010). Çeşitli sınıflardaki atıkların olduğu dünyamızda bugüne kadar yapılan çalışmalar sonucunda da farklı geri kazanım yolları oluşturulmuştur (Çizelge 3).

Çizelge 1.3. Geri kazanım işlemleri (AYY,2015)

Kod	Açıklama
R1	Enerji üretimi amacıyla başlıca yakıt olarak veya başka şekillerde kullanma
R2	Solvent (çözücü) ıslahı/yeniden üretimi
R3	Solvent olarak kullanılmayan organik maddelerin ıslahı/geri dönüşümü (kompost ve diğer biyolojik dönüşüm prosesleri dahil)
R4	Metallerin ve metal bileşiklerinin ıslahı/geri dönüşümü
R5	Diğer inorganik malzemelerin ıslahı/geri dönüşümü
R6	Asitlerin veya bazların yeniden üretimi
R7	Kirliliğin azaltılması için kullanılan parçaların (bileşenlerin) geri kazanımı
R8	Katalizör parçalarının (bileşenlerinin) geri kazanımı
R9	Yağların yeniden rafine edilmesi veya diğer yeniden kullanımları
R10	Ekolojik iyileştirme veya tarımcılık yararına sonuç verecek arazi ıslahı
R11	R1 ile R10 arasındaki işlemlerden elde edilecek atıkların kullanımı
R12	Atıkların R1 ile R11 arasındaki işlemlerden herhangi birine tabi tutulmak üzere değişimi
R13	R1 ile R12 arasında belirtilen işlemlerden herhangi birine tabi tutuluncaya kadar atıkların ara depolanması (atığın üretildiği alan içinde geçici depolama, toplama hariç)

1.5.3. Sıfır Atık Yönetim Hiyerarşisi

2008/98/EC sayılı Avrupa Parlamentosu ve Konsey Yönergesi'nin 4. fıkrasında atık yönetim hiyerarşisi yer almaktadır. Yönergede, üye ülkelerin atık yönetim politikalarında bu öncelik sırasına uymaları ve en iyi çevresel sonucu veren seçenekleri desteklemek için gerekli önlemleri almaları gerektiği ifade edilmiştir.



Şekil 1.2. Sıfır atık hiyerarşisi(Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Sıfır Atık Uygulama Rehberi,2013)

Şekil 2’de yer alan sıfır atık hiyerarşisinde, öncelikli düşünce atık oluşumunun engellenmesi ve bertarafa giden atık miktarının mümkün olduğunca en aza düşürülmesinin sağlanmasıdır. Bu doğrultuda sıfır atık yönetiminin ilk ayağını, atığın kaynağında oluşumunun engellenmesi ve atık miktarının azaltılması oluşturur. Bunu sırasıyla atıkların yeniden kullanılması, geri dönüşümü ve enerji elde edilmesi yoluyla geri kazanılması izler. Hiyerarşinin en alt basamağında ise geri kazanımı olmayan atıkların doğaya zarar verilmeksizin bertaraf edilmesi yer almaktadır. Ayrıca AYY’de atıkların oluşumundan bertarafına kadar doğa ve insan sağlığına zarar vermeden yönetiminin sağlanması hedeflenmiştir. Atık üretiminin engellenemediği durumlarda atıkların; tekrar kullanımı, geri dönüşümü ve ikincil hammadde elde etme amaçlı diğer işlemler ile geri kazanılması, enerji kaynağı olarak kullanılması veya bertaraf edilmesi AYY’nin amaçlarındandır.

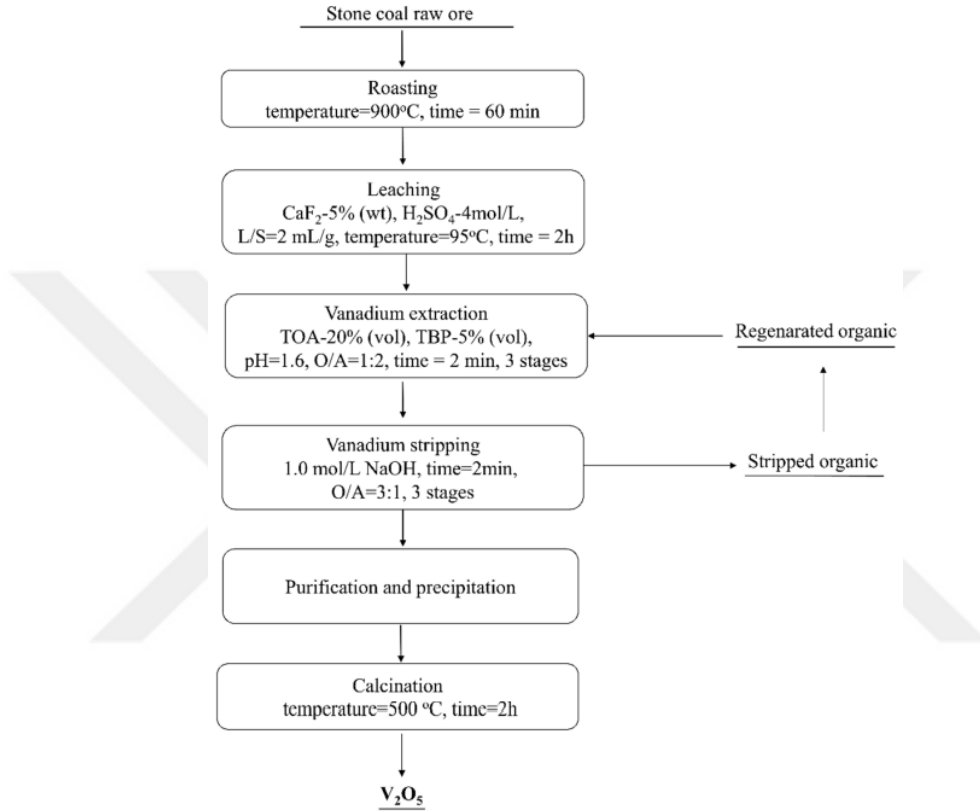
Bu çalışmanın amacı endüstride çeşitli alanlarda kullanımı bulunan katma değeri yüksek V_2O_5 ’in atıktan geri kazanılmasıdır. Bu amaçla içerisinde V, Cr, Ca, Si, Fe, Al ve Na gibi elementlerin bileşiklerinin bulunduğu bir atıktan çeşitli kimyasal işlemler uygulayarak vanadyum bileşiğini önce amonyumu halinde sonra oksiti halinde elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen saf V_2O_5 ’in saflık ve karakterizasyon işlemlerinde çeşitli analitik yöntemler ve spektroskopik cihazlar kullanarak yapı tayini yapılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmada, atık kül ve kullanılmış katalizörlerden vanadyumun H_2SO_4 ve NaOH liçi ile geri kazanılması amaçlanmıştır. Bu yöntemde vanadyum ile birlikte bir miktar da silikanın çözündüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca kullanılmış olan kimyasallardan ötürü yöntemin maliyet açısından uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. H_2SO_4 liçi yönteminde silikanın çözünmesinin nispeten az olduğu görülmüştür. Uygulanan bu yöntem sonucunda H_2SO_4 ile yapılan analizler sonrasında kullanılmış katalizörden en çok %69 vanadyum, atık küllerden ise %88 oranında vanadyumun geri dönüşümü sağlanmıştır. NaOH ile yapılan analizlerden sonra ise kullanılmış katalizörlerden en çok %91, atık küllerden ise %93 vanadyum elde edildiği görülmüştür (Öztürk, 2008).

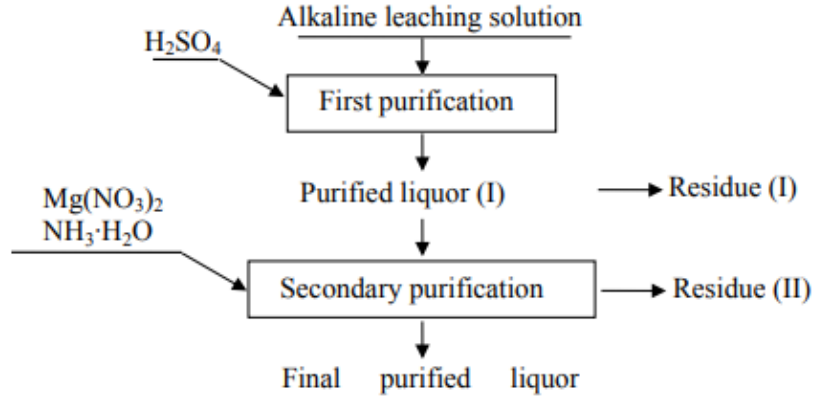
Tipik bir refrakter taş kömürü numunesinden yüksek saflıkta V_2O_5 'in geri kazanımı amaçlanmıştır. Başta kör kavurma, asit liçi, çözücü ekstrasyonu ve çöktürmelerin olduğu bir dizi piro hidrometalurjik yöntemler uygulanmıştır. Taş kömrünün kavrulması esnasındaki sıcaklık ve kavrulma süresi vanadyum liçi veriminde büyük öneme sahip olduğu görülmüştür. Asit liçi için H_2SO_4 kullanılması durumunda liç verimi, CaF_2 miktarının %5, H_2SO_4 konsantrasyonunun 4mol/L, sıvı/katı dengesinin 2:1 mL/g olduğu, liçin süresinin 2 saat ve süzme sıcaklığının $95^\circ C$ olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıç pH'ı 1.6, trioktilaminin konsantrasyonu %20, faz oranı (A/O) 2, reaksiyon süresinin 2 dakika olduğu koşullarda üç aşamalı olarak liç çözeltisi içerisinde vanadyumun %99.10'u elde edilmiştir. Çözücü fazından vanadyumu ayırmak için 1 mol/L NaOH kullanılmıştır. Arıtma ve çöktürmeden sonra vanadyum, amonyum metavanadat kristalleri şeklinde oluşabilmektedir. Amonyum metavanadat kristallerinin $550^\circ C$ 'de 2 saat termal bozunması sonrası %99.75 saflıktaki V_2O_5 elde edilmiştir. Bu aşamalardan sonra toplam vanadyum geri kazanımının %88'in üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Seçilen bu analiz yöntemlerinin, çalışma süresinin kısıtlılığı, yüksek

vanadyum verimive yüksek saflıkta ürün elde edilmesi gibi avantajlara sahip olduğu gözlenmiştir (Yang, ve ark., 2016).



Şekil 2.1. Taş kömürü örneğinden V_2O_5 'in eldesi için akış şeması

Isıl işlem uygulanmış taş kömürü numunesinin alkali liç çözeltisi özelliklerine bağlı olarak V_2O_5 'i çöktürmek amacıyla iki kademeli saf hale getirme, ekstraksiyon, ayırma ve NH_4NO_3 tekniği ortaya konmuştur. Bu teknikteki çökelmeye etki eden faktörlerin incelemesi yapılmış olup, vanadyumun bu teknikte birlikte alkali liç çözeltisinden etkili bir şekilde kazanıldığı görülmüştür. Elde edilen V_2O_5 'in saflığının %99.6 olduğu rapor edilmiştir (Long ve ark., 2014).

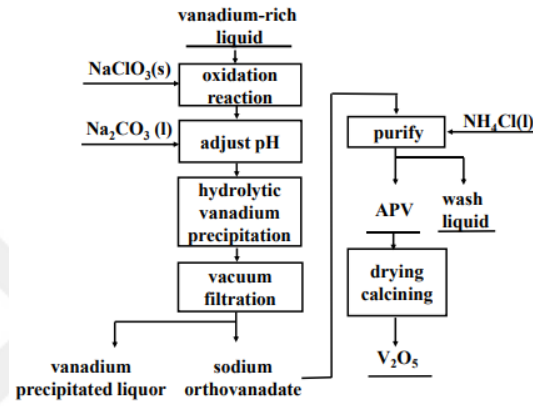


Şekil 2.2. Alkali atığın saflaştırılmasına ait akış şeması

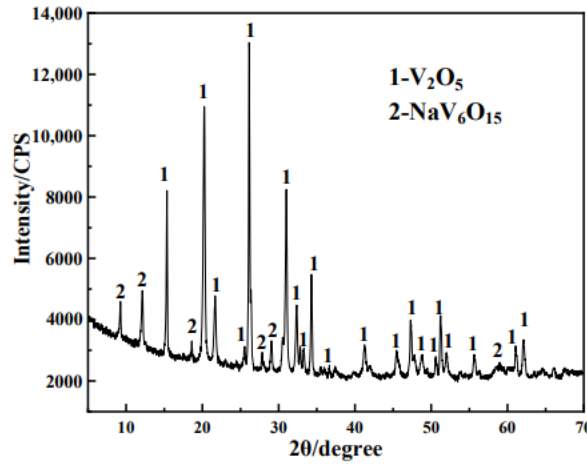
Bu çalışmada, yüksek saflıkta V_2O_5 elde etmek için yeni bir klorlama yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem için zararlı ve korozyona sebep olan klor (Cl_2) yerine susuz $AlCl_3$ tercih edilmiştir. Yöntem sıcaklığı $170\text{ }^{\circ}C$ 'den $160\text{ }^{\circ}C$ 'ye düşürülmüştür. Daha sonra sisteme $NaCl$ ilave edilerek, tepkimenin ara ürünü olan oksitriklorürün ($VOCl_3$) tepkime hızının ve saflığının iyileşmesi sağlanmıştır. Ayrıca hidroliz şartları da tartışılmıştır. $13.4 - 68.8\text{ g/L}$ V_2O_5 konsantrasyonu ve $0.8 - 1$ amonyum ekleme katsayısı koşulları altında çökme hızının $\%93.56$ 'ya ulaştığı görülmüştür. Optimum şartlarda $\%99.95$ saflıkta vanadyum penta oksit elde edilmiştir. Fe, Al, Si, K, Na, Zn, P ile birlikte diğer safsızlıklar en aza indirgenmiştir (Jiang ve ark., 2017).

Bu çalışmada az miktarda amonyum ile yüksek saflıkta vanadyum pentaoksit elde etmek için çevreye en az zarar veren bir yöntem önerilmiştir. Vanadyumun çöktürme verimi $\%99.23$ 'e ulaşırken aşağıda belirtilen koşullarda vanadyum pentaoksit $\%99.05$ saflığa ulaşmaktadır: 1.5 saatlik çöktürme zamanı, $98^{\circ}C$ çöktürme sıcaklığı, çöktürmenin başlama pH'ı 2, amonyum ekleme katsayısı 2, iki defa gerçekleşen saflaştırmanın süresi 5 dakika ve $65^{\circ}C$ sıcaklıkta saflaştırma yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda, vanadyum çöktürme ve vanadyumun

amonyum tuzu çöktürmesi yöntemi için amonyak ispiertosu kullanımıyla karşılaştırıldığında amonyağın tüketimi sırayla %79.90 ve %80 azaldığı ve saflığında % 0.70 ve %1.01 arttığı gözlemlenmiştir. Çökmüş $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve saflaştırılmış $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ hidroliz ürünleri X-ışını difraktometresi(XRD) ile karakterize edilmiştir(Linve ark., 2022).

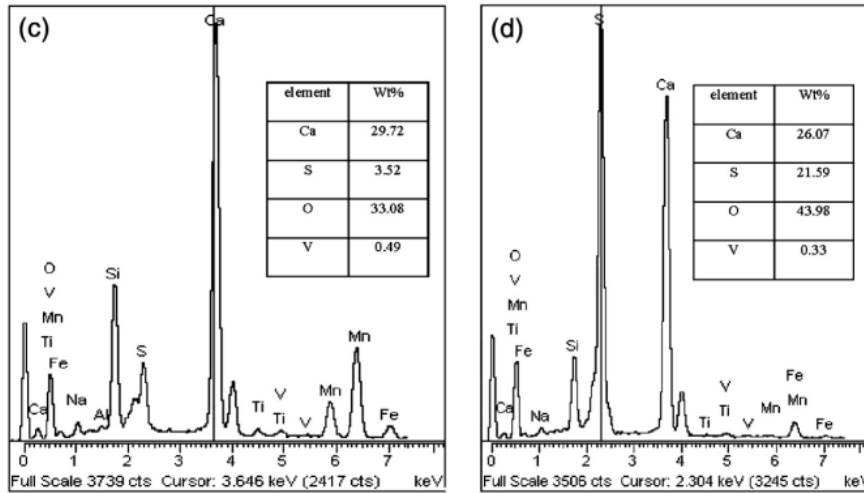


Şekil 2.3. Amonyum tuzu ile hidrolize vanadyum çöktürme-saflaştırma işleminin akış şeması



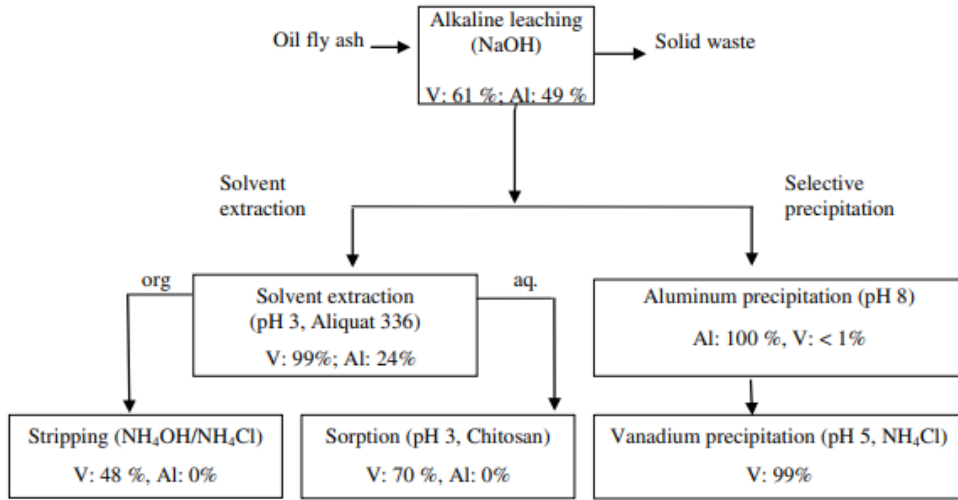
Şekil 2.4. Saf olmayan V_2O_5 'e ait XRD eğrisi

Bir çelik fabrikasındaki Linz-Donawitz (Bazik oksijen fırını) dönüştürücü cürufunun içerisinde bulunan vanadyumu elde etmek amacıyla bir alkalin kavurma-asit liç yöntemi denenmiştir ve çeşitli parametrelerin vanadyumun çözünmesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Maksimum vanadyum geri kazanımına, 70 °C’de, katı sıvı oranı 1/15, asit konsantrasyonunun 3M olduğu ve liç süresinin 150 dakika olduğu koşullarda ulaşılmıştır (%95). Vanadyumun H₂SO₄ ile çözünmesinde liç kinetiğinin iki aşamalı olduğu görülmüştür. İlk 15 dakikada ekstrakte edilen vanadyum miktarının artışı gözlemlenmiştir ve daha sonraki sürelerde artış miktarının azaldığı ve liçin yavaşladığı görülmüştür. Cürufun asit liçi kinetiğinin tanımlanması için SCM (küçülen çekirdek modeli) kullanılmıştır. Bu modelin denklemleri, vanadyumun liç başlangıcındaki miktarının sıfır olmadığı uzun süren liç aşamalarını temsilen değiştirilmiştir. Düşük sıcaklıklarda liç kinetiği, farklı süreler için kimyasal reaksiyonlarla kontrol altına alınabildiği anlaşılmıştır (Aarabi-Karasgani ve ark.,2010).



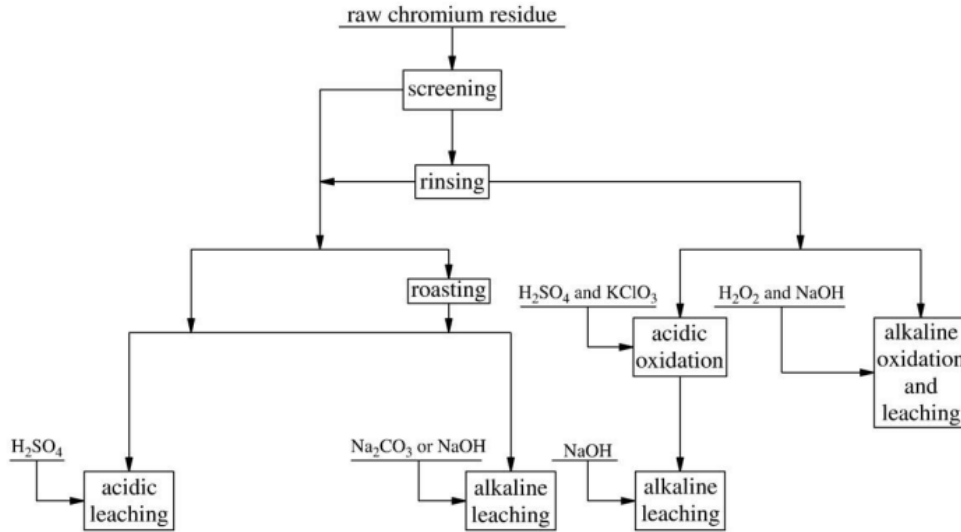
Şekil 2.5. Örneğe ait SEM-EDS sonucu

Enerji santrallerindeki uçucu küllerin doğada bertaraf edilmesiyle oluşan çevre kirliliğini en aza indirmek ve bu uçucu külleri tekrar değerlendirmek için, vanadyumun ayrıştırılması ve diğer metallerin uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Sülfürik asitle karşılaştırıldığında süzme işlemi daha az verimli olmasına karşın, diğer geçiş metalleriyle kıyaslandığında daha seçimli olduğundan vanadyum liçi için NaOH tercih edilmiştir. Uygulamada bir diğer adım olarak çözücü ekstraksiyonuna göre çöktürme işlemi seçilmiştir. Çünkü vanadyum açısından seçici olması ve vanadatın sızıntı suyundan saf olarak amonyum vanadat elde edilebilmektedir. Çözücü ekstraksiyonunda yüklü organik fazın ayrıştırılmasının verimsiz bir işlem olduğu görülmüştür. Çöktürme işlemi iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Birincisi pH 8’de alüminyum çöktürme işlemidir. İkincisi ise vanadyumu çöktürmek için pH 5’te amonyum klorür ilave edilerek ayırma işlemleri gerçekleştirilmiştir (Navarro ark., 2007).



Şekil 2.6. Uçucu kül için entegre süreç

Bu çalışmada, bir atık su arıtma tesisindeki %4.8 V_2O_5 ve %30.2 Cr içeren bir krom kalıntısından vanadyumun pentaoksitin saflaştırılması amaçlanmıştır. Bu tortudan vanadyumun H_2SO_4 , NaOH veya Na_2CO_3 kullanılarak süzülmesi denenmiştir. Durulama ve ardından kavurma gibi farklı ön işlemler uygulayarak vanadyum ekstraksiyonu üzerindeki etkileri açısından incelenmiştir. Suyu durulamanın vanadyumun alkali liçini arttırdığı, ancak asidik liçi geliştirmediği gözlenmiştir. V_2O_5 'in liç verimliliği, kavrulmuş kalıntı H_2SO_4 ile süzülmesinde veriminin iyi olduğu gözlenmiş, ancak kalıntı 800 °C'de kavrulduğunda Cl_2 , HCl ve SO_2 gibi bazı gazlı kirleticiler üretildiği belirtilmiştir. Karışım %2 $KClO_3$ ile durulanıp oksitlendikten sonra, % 30 NaOH ile 2:1 sıvı-katı oranı ile karıştırılan bir balonda 95 °C'de 1 saat süreyle liç edilmiş ve %85 oranında V_2O_5 elde edilmiştir (Yangve ark., 2010).



Şekil 2.7. Krom tortusundan vanadyum liç prosesleri için akış şeması



3. MATERYAL VE METOD

3.1 Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- HCl
- HNO₃
- H₂SO₄
- NH₃
- Ca(OH)₂
- NaOH
- NH₄Cl
- Na₂CO₃

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- **Etüv:** Elektromag M 420 P
- **Hassas Terazı:** Metter Toledo
- **pH Metre:**Inolab WTW
- **Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı:** Ika RCT Basic
- **Yüksek Sıcaklık Fırını:** Carbolite Gero CWF 1200 (30-3000°C)
- **Mikroskop:** Leica EZ4 hd mikroskop.
- **ICP-OES:** Agilent Technologies 5100
- **FT-IR:**Thermo Nicolet IS 5 ATR Infrared
- **XRD:** PANalytical EMPYREAN XRD
- **SEM-EDS:** FEI Quanta 650 Field Emission SEM

3.2 Metod

3.2.1. Atığın Homojenize Edilmesi

Analiz sonuçlarındaki hataları en aza indirmek için kimyasal işlemlere başlamadan önce elde edilen atığın homojenize işlemleri yapılmıştır. Şekil 3.1’de atığın ilk görünümünden de görüldüğü üzere farklı boyutlarda katılardan oluşmakta ve bütünü yansıtmamaktadır. Bu nedenle işlemlerden hemen önce atık havanda öğütülerek belli bir boyuta getirilmiştir ve böylece homojen olması için karıştırılmıştır.



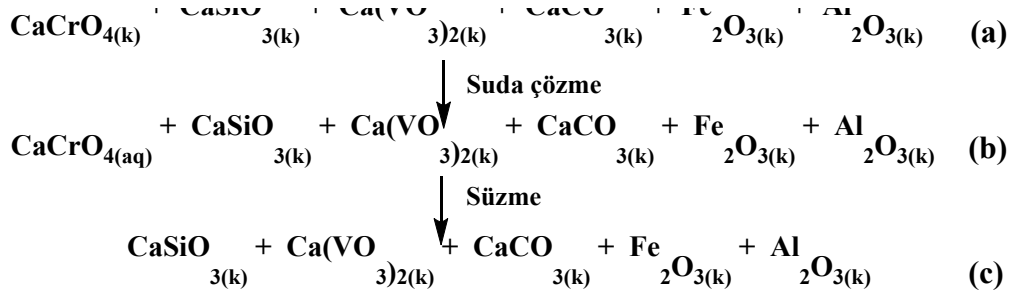
Şekil 3.1. Atığın ilk hali(a)ve öğütmeden sonraki son hali(b)

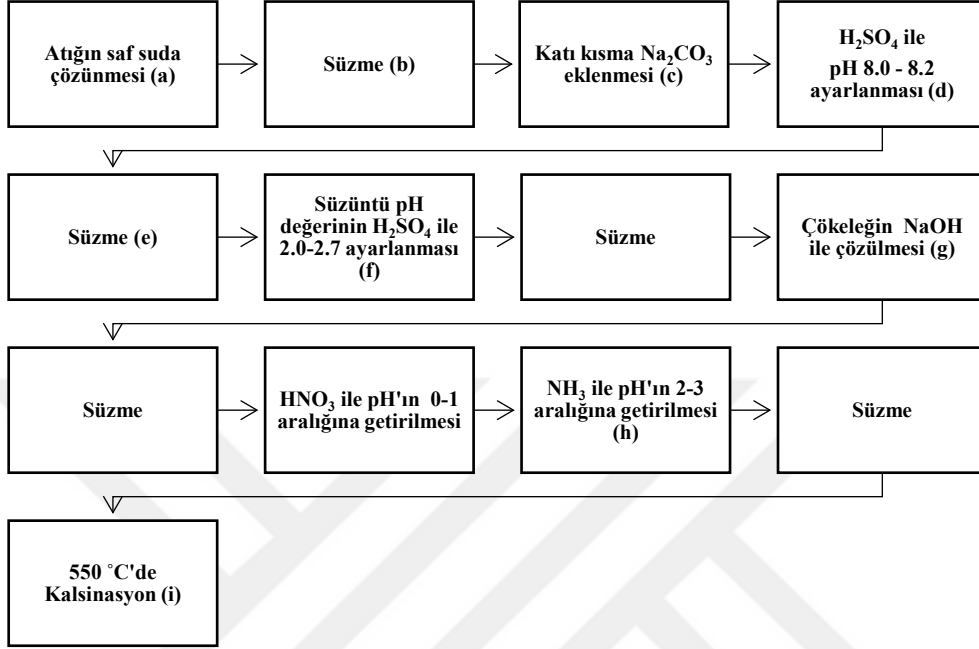
3.2.2. ICP-OES Analizleri

Atık içerisinde bulunan elementlerin kalitatif ve kantitatif analizlerini yapmak için farklı basamaklardaki kimyasal işlemlerden sonra ICP-OES analizleri gerçekleştirilmiştir. 0.5-1.0 gram aralıklarında alınan katı örnekler için kral suyu kullanılarak parçalama işlemleri yapılmıştır. Gerekli seyreltmeler yapılarak cihazda okumalar üç paralel olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Sıvı örnekler için ise örnek derişimine bağlı olarak direkt veya gerekli seyreltmeler yapılarak analizler tamamlanmıştır. Analizlerden önce ilgili elementlerin standart çözeltilerinden hazırlanmış ve kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur. Daha sonra her bir aşamadaki element miktarları analiz edilmiştir.

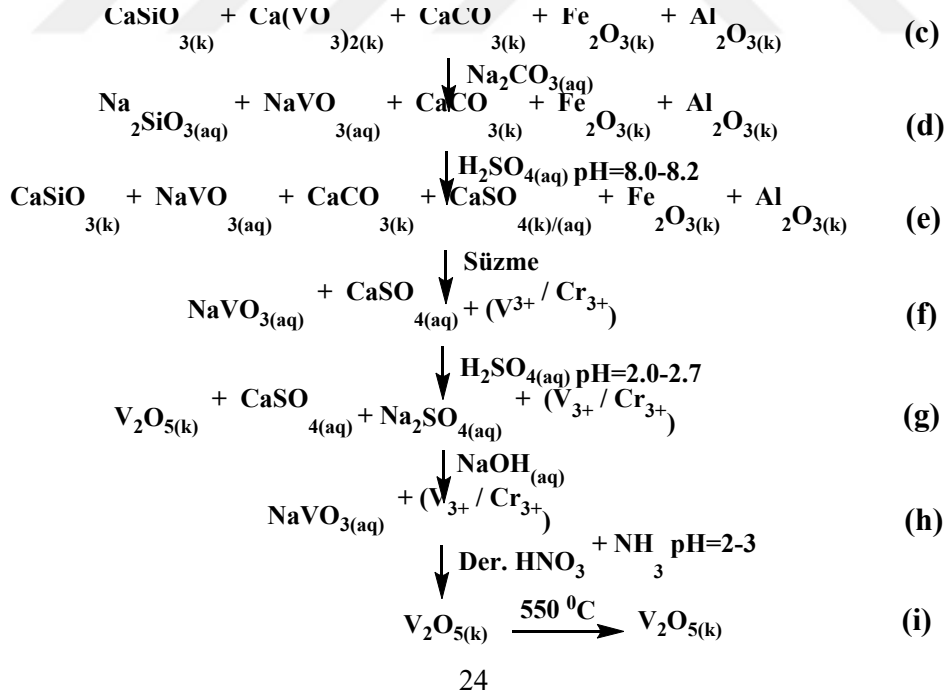
3.2.3. Atıktan Vanadyum Pentaoksitin Ayrıştırılması

Vanadyum pentaoksitin elde edilmesi sırasında kullanılan akış şeması Şekil 3.2.'de verilmiştir. Bu akış şeması göz önüne alınarak öğütülen atıktan 50 g alınarak yeterli miktarda saf su eklendi ve 80-100 °C sıcaklıklarında ısıtıldı ve atık içinde çözünebilir kısımların çözünmesi sağlandı. Daha sonra karışım süzüldü. Katı kısım alınarak üzerine stokiometrik oranda Na_2CO_3 çözeltisi eklendi ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti pH'ı 8.0-8.2 aralığına gelene kadar ortama der. H_2SO_4 eklendi ve karıştırmaya devam edildi. Ardından karışım süzüldü ve katı kısım uzaklaştırıldı. Süzüntüye pH değeri 2.0-2.7 olana kadar der. H_2SO_4 eklendi. Daha sonra vanadyum çökeleği oluşuncaya kadar ısıtıcıda 70-80 °C'de ısıtıldı ve oda sıcaklığına kadar gelmesi için bekletildi. Oda sıcaklığına gelen karışımın oluşan koyu kahverengi katı süzüldü ve kurumaya bırakıldı. Vanadyum çökeleği üzerine yaklaşık 1 M NaOH eklenerek çözünmesi sağlandı ve içindeki saflıksızlıklar alınarak süzüldü. Süzüntüye der. HNO_3 çözeltisi eklenerek pH 2-3 aralığına getirildi. pH değeri 2'nin altında kalması durumunda ve NH_4VO_3 oluşturmak amacıyla der. NH_3 eklenerek pH 2-3 aralığına getirildi. pH değerinin optimize edilmesi sonucunda NH_4VO_3 çöktü. Karışım vakumda süzülerek katı kısım alındı ve porselen kapsüle aktararak 550 °C'de 2 saat boyunca kalsine edildi. V_2O_5 olduğu düşünülen kahverengi/sarı renkli katıya FT-IR, XRD, SEM-EDS ölçümleri yapılarak karakterize edildi.





Şekil3.2. Vanadyum pentaoksit eldesi için proses akış şeması



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Krom Atığından Vanadyum Pentaoksitin Eldesi

Ayırma ve saflaştırma işlemlerine başlamadan önce atık içinde bulunan % nem miktarı belirlenmiş ve yaklaşık %45 oranında nem ihtiva ettiği gözlenmiştir. Atık içerisinde bulunan CaCrO_4 , CaCO_3 , CaSiO_3 ve $\text{Ca(VO}_3)_2$ bileşiklerinin çözünürlük değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde bileşiklerden sadece CaCrO_4 bileşiğinin su içerisinde iyi çözündüğü diğer bileşiklerin ise ya hiç çözünmediği ya da eser miktarlarda çözündüğü literatür ile desteklenmiştir. Çözünürlük değerleri belirlenen bileşiklerin atık içinde bulunan miktarlarını belirlemek için ICP-OES analizi yapılmıştır (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.1. Atıkta bulunan bileşiklerin çözünürlükleri

Bileşik	Sudaki Çözünürlüğü (g/100 mL)	
CaSiO_3	0.01 (20 °C)	-
CaCO_3	0.0013 (25 °C)	-
$\text{Ca(VO}_3)_2$	-	-
CaCrO_4	2.25 (20 °C)	18.2 (40 °C)

ICP-OES sonuçlarına incelendiğinde atık içerisinde Na, Cr, Si, V, Ca, Al ve Fe elementlerinin bulunduğu gözlenmiştir. Fazla miktarda bulunan sodyumun önceki basamaklarda eklenen Na_2CO_3 bileşiğinden kaynaklandığı demir ve alüminyumun ise atığın bulunduğu alandaki cevherlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Saflaştırılması düşünülen katma değeri yüksek vanadyumun atık içinde yaklaşık % 4-5 oranında olduğu analiz sonuçları ile desteklenmiştir. Bu aşamadan sonra Şekil 3.2’de belirtilen akış şeması takip edilerek ayırma ve saflaştırma işlemlerine başlanmıştır. Her bir aşamada süzüntü ve katı kısma ICP-OES analizi yapılarak basamaklar takip edilmiştir.

Çizelge 4.2. Atıkta bulunan elementlerin ICP-OES sonucu

Element	ppm (mg/L)	Yüzde (%)
Na	252260	44.05
Cr	41176	7.19
Si	2313	0.40
V	25044	4.37
Ca	228206	39.85
Al	14598	2.55
Fe	9017	1.57

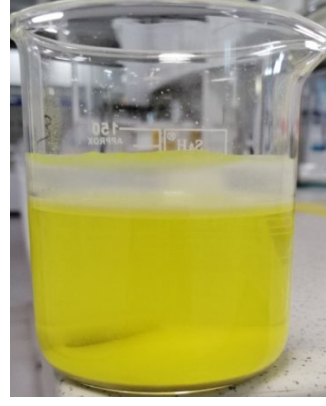
Şekil 3.1 (b)'de öğütülmüş olan atık alınarak üzerine saf su eklenip 80-100 °C sıcaklığına kadar ısıtılmıştır (Şekil 4.1). CaCrO_4 , CaCO_3 , CaSiO_3 ve $\text{Ca(VO}_3)_2$ bileşiklerinin sudaki çözünürlüklerinden de görüldüğü üzere yalnızca CaCrO_4 bileşiğinin sıcak sudaki çözünürlüğü yüksektir. Diğer bileşikler ise çözünmeden ya da eser miktarlarda çözünerek sulu kısma geçebilecektir. Sıcak çözelti süzildükten sonra kalan katı kısım (Şekil 4.2 (a)) birkaç defa sıcak saf su ile yıkanıldıktan sonra krom çözeltisinin sulu çözeltiye geçtiği gözlenmiştir (Şekil 4.2 (b)). Daha sonra hem katı kısma hem de sulu çözelti kısımlarına ICP-OES analizi yapılmıştır (Çizelge 4.3). Sulu kısma ait ICP-OES sonuçlarında kromun büyük kısmının alındığı ancak katı kısımda da az miktarda olsa krom kalıntıları olduğu gözlenmiştir. Benzer şekilde sodyum ve kalsiyum farklı oranlarda sulu kısma geçtiği analiz sonucunda gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Atığın sıcak suda çözündürülmesi



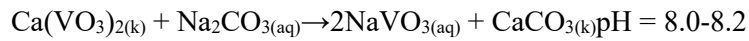
(a)



(b)

Şekil 4.2 Katı kısım (a) ve çözeltiye geçen krom çözeltisi (b)

Katı kısımda ise büyük oranda $\text{CaCO}_{3(k)}$, $\text{CaSiO}_{3(k)}$ ve $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2(k)$ bileşiklerinin bulunduğu görülmüştür. Karışımındaki vanadyum bileşiğini diğer bileşiklerden ayırmak için hem pH değeri hem de iyon değişimi etkilidir. Bu nedenle öncelikle katı karışım üzerine stokiyometrik oranda olacak şekilde $\text{Na}_2\text{CO}_{3(aq)}$ çözeltisi eklendiğinde aşağıdaki tepkime meydana gelmiştir. Katı kısımda ise $\text{CaSiO}_{3(k)}$, $\text{CaCO}_{3(k)}$ ve eklenen sülfürik asitten oluşan $\text{CaSO}_{4(k)}$ bulunmaktadır.



Çizelge 4.3. Sulu çözeltideki elementlerin ICP-OES sonucu

Element	Katı Kısım ppm (mg/L)	Sulu Kısım ppm (mg/L)
Na	2334	250301
Cr	3716	58389
Si	2191	25
V	23082	40
Ca	51117	156208
Al	24401	615
Fe	9017	-

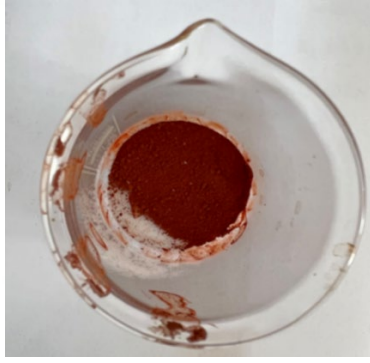
Sulu kısma geçen NaVO_3 çözeltisine ait ICP-OES sonucunda çözeltide 21287 ppm vanadyum olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ katısına eklenen Na_2CO_3 çözeltisinin der. H_2SO_4 ile pH değerinin 8.0-8.2 değerine getirilmesi sonucunda $\text{NaVO}_{3(\text{aq})}$ oluşturarak çözünür forma geçtiğini ispatlamaktadır. Bu aşamadan sonra çözeltideki vanadyumun çöktürülmesi kısmına geçilmiştir. Bu amaçla çözeltiye der. H_2SO_4 eklenerek pH değeri 2.0-2.7 arasına getirilmiş ve 70-80 °C’de ısıtılmıştır. Bu pH değerinde çökme meydana gelerek ham vanadyum çökeleği meydana gelmiştir. Oluşan katı süzülerek çökelek ayrılmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. pH=2.0-2.7 arasında çöken ham vanadyum çökeleği

Süzülen katı (Şekil 4.4 (a)) kurutulduktan sonra üzerine 1 M NaOH çözeltisi eklenerek ham vanadyum çökeleğinin çözünmesi sağlanmıştır ve içindeki safsızlıklar alınarak süzölmüştür (Şekil 4.4 (b)). Bu kısımda ham vanadyum çökeleğinin daha saf hale getirilmesi amaçlanmıştır. Şekil 4.4 (b)’deki kısma bakıldığında örneğin ham halde olduğu ispatlanmıştır. Yeşil renkli katıya ICP-OES analizi yapıldığında içerisinde 983 ppm krom (Cr^{3+}) ve 1344 ppm vanadyum (V^{3+}) olduğu gözlenmiştir. Katının renginden anlaşıldığı üzere burada kalitatif ve kantitatif analizi yapılan elementlerin 3+ formlarıdır. Ortama eklenen asitlerden dolayı farklı yükseltgenme basamaklarına sahip olan vanadyum ve krom

indirgenmiş ve safsızlık olarak karışımda bulunmuştur. NaOH çözeltisi ile çözündürülen vanadyum çökeleği çözeltisinin pH değeri 9-10 civarlarına gelmektedir. Çözelti üzerine der. HNO_3 eklenerek pH değerinin 2-3 aralığına getirilmesi amaçlanmıştır. Çünkü yapılan optimizasyon çalışmalarında çökme bu pH değerinde meydana gelmektedir. Ancak eklenen asit derişik olduğu için bir damla eklendiğinde bile pH değeri 0-1 değerine bir anda düşmektedir. Seyreltik asit kullanılması durumunda ise çökmeler gözlenmediği için derişik asit kullanılmıştır. Eklenen birkaç damla asit sonrasında pH değeri 0-1 aralığına gelmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.4. Ham vanadyum çökeleği (a) ve NaOH eklendiğinde çöken safsızlık (b)

Çökmenin meydana geleceği pH değeri olan 2-3 aralığına getirmek ve NH_4VO_3 'ı çöktürmek için der. NH_3 kullanılmıştır. Optimum pH değerine ulaşıldığında çökme meydana gelmemiştir. Ancak çözelti 70-80 °C sıcaklığında bir süre ısıtıldığında aniden çökmeler meydana gelmiş ve NH_4VO_3 şeklinde çöktürülmüştür (Şekil 4.5 (a)). Karışım vakumda süzülüp katı kısım porselen kapsüle alınmış ve NH_4VO_3 bileşiğinden saf V_2O_5 elde etmek üzere 550 °C'de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında elde edilen saf V_2O_5 'e ait fotoğraf görüntüsü ve yüksek çözünürlüklü mikroskop görüntüleri Şekil 4.5 (b) ve

(c)'de görülmektedir. Kalsinasyon sonrasında elde edilen saf V_2O_5 bileşiğini karakterize etmek için FT-IR, XRD, SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Ayrıca örneğin saflığını belirlemek içinde ICP-OES analizleri yapılarak saflığı belirlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.5. Çöken NH_4VO_3 bileşiği (a) ve elde edilen saf V_2O_5 'e ait fotoğraf (b) ve yüksek çözünürlüklü mikroskop görüntüsü (c)

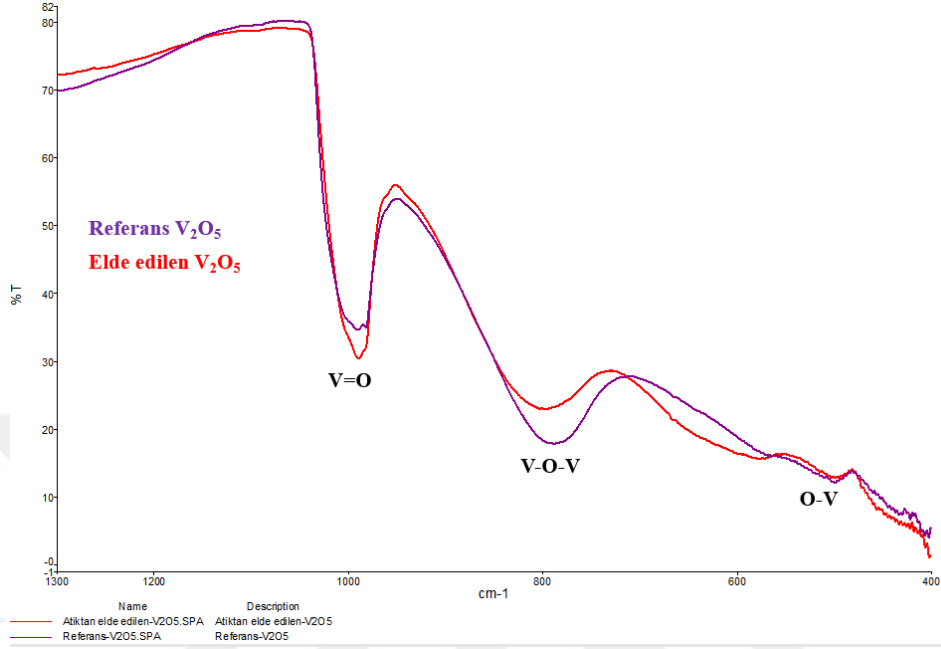
4.2 V_2O_5 Bileşiğinin Saflığının Belirlenmesi

Şekil 4.5 (b ve c)' de görülen ve saf olduğu düşünülen V_2O_5 bileşiğinin saflığını belirlemek için katı kısma ICP-OES analizi yapılmış ve örnekte vanadyum, silisyum ve krom analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarına bakıldığında belirli bir miktar örnekte 90.02 ppm vanadyum, 0.25 ppm silisyum ve 0.30 ppm krom olduğu gözlenmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere elde edilen katının

büyük oranı vanadyumdan oluşmakta ve içinde eser miktarda silisyum ve krom içerdiği belirlenmiştir. % saflığına bakıldığında elde edilen V_2O_5 bileşiğinin saflığı % 99.4 olarak hesaplanmıştır.

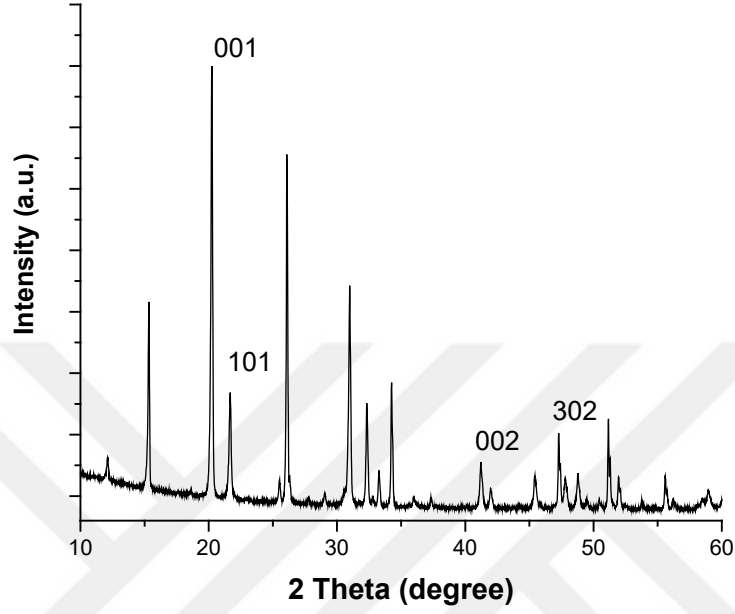
4.3 Yüksek saflıktaki V_2O_5 Bileşiğinin Karakterizasyonu

Elde edilen saf V_2O_5 bileşiğini karakterize etmek için FT-IR, XRD, SEM-EDS analizleri yapılmıştır. V_2O_5 bileşiğinin karakterizasyonunda öncelikle fonksiyonel grubunun belirlenmesi için FT-IR analizi yapılmıştır. Bunun için referans V_2O_5 bileşiği ile karşılaştırılmıştır. Spektrumların karşılaştırılmış hali Şekil 4.6'da görülmektedir. Ayrıca ham datalar EK 1 ve EK 2 kısmında verilmiştir. Atıktan elde edilen saf V_2O_5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde parmak izi bölgesinde yapıda bulunan V=O gerilme titreşimi 992 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Simetrik V-O-V titreşimi 796 cm^{-1} 'de görülmektedir. Son olarak vanadyum pentaoksit'e ait asimetrik O-V gerilme titreşimi ise 501 cm^{-1} 'de görülmektedir (O'Dwyer ve ark., 2007). Elde edilen FT-IR spektrumu hem referans V_2O_5 ile hem de literatür ile desteklenmiştir.



Şekil 4.6. Referans ve atıktan elde edilen saf V_2O_5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu

Örneğin tanımlamak için XRD analizi yapılmıştır. Örneğe ait XRD eğrisi Şekil 4.7’de görülmektedir. θ değeri $10-60^\circ$ arasında yapılan ölçümde vanadyum pentaoksit kristal yapısında bulunan spesifik kristal konumları belirlenmiştir. $\theta=20^\circ, 25^\circ, 41^\circ$ ve 48° ’de görülen pikler sırasıyla ortorombik kristal sistemine sahip V_2O_5 ’in 001, 101, 002 ve 302 düzlemlerine ait spesifik eğrilerdir. Bu sayısal değerlerin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir (Londono-Calderon ve ark., 2010).



Şekil 4.7. Oda sıcaklığında elde edilen V_2O_5 'e ait XRD eğrisi

Analizi yapılan örneğin XRD kütüphanesinde taraması yapılmış 98-009-9808 referans koduna göre saf V_2O_5 olduğu belirlenmiştir. Örneğe ait kristalografik parametreler Çizelge 4.4'de verilmiştir.

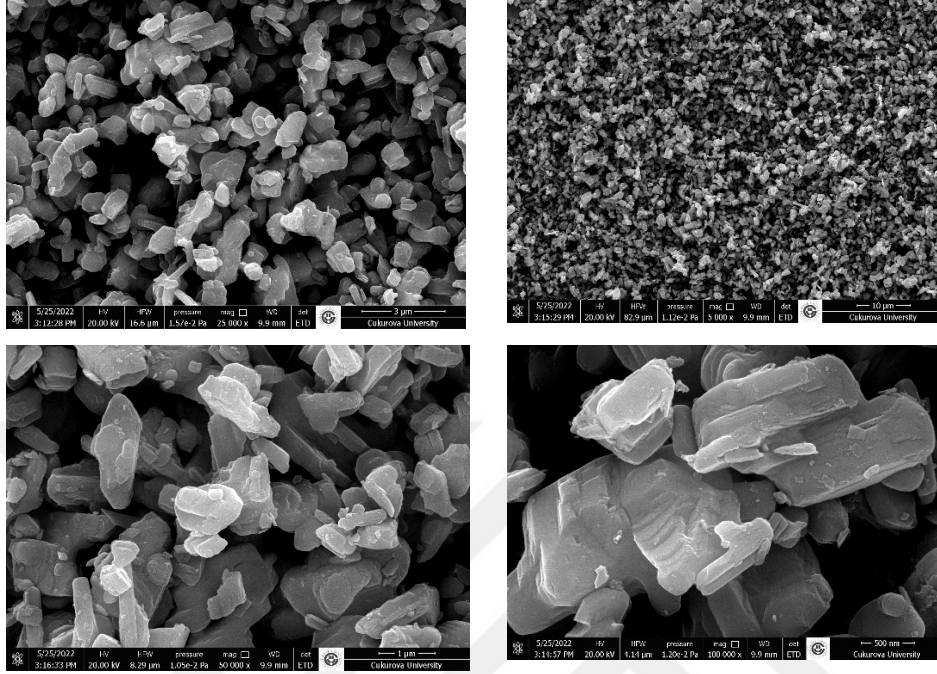
Çizelge 4.4. Örneğe ait XRD kütüphane sonuçları ve kristal verileri

Date: 5/26/2022 Time: 11:02:21 AM

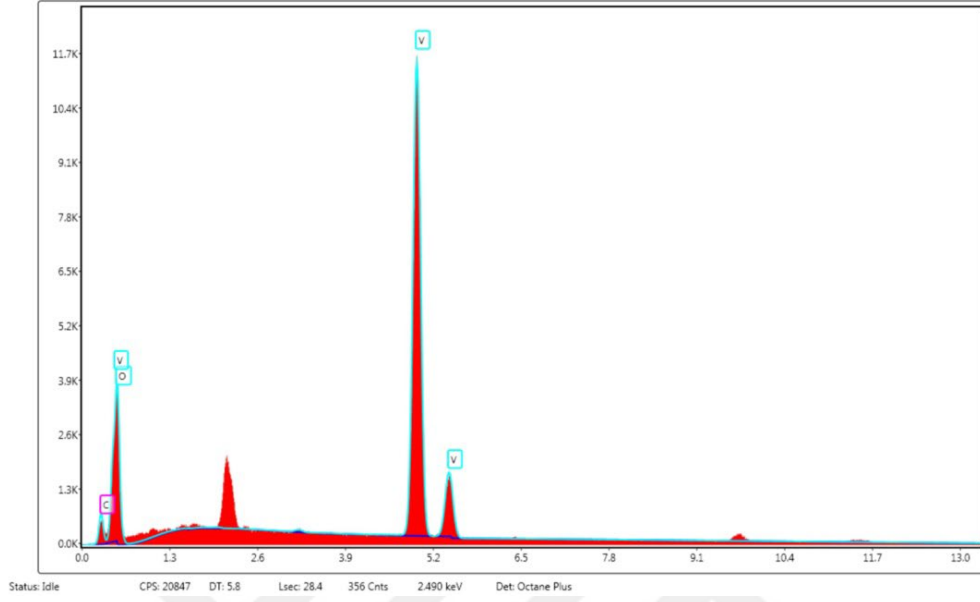
File: HighScore Plus - V2O5

<u>Name and formula</u>	
Reference code:	98-009-9808
Compound name:	Vanadium Oxide
Common name:	Vanadium Oxide
Chemical formula:	O ₅ V ₂
<u>Crystallographic parameters</u>	
Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	P m m n
Space group number:	59
a (Å):	3.5670
b (Å):	11.5220
c (Å):	4.3750
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	3.36
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	179.81
Z:	2.00
RIR:	2.25

Ortorombik kristal sistemine sahip örneğin Pmmn uzay grubunda olduğu, a, b ve c kenarlarının açılarının sırasıyla 3.5670°, 11.5220° ve 4.3750° olarak belirlenmiştir. V_2O_5 'in yüzey morfolojisini ve saflığını belirlemek için SEM-EDS analizi yapılmıştır. Örneğe ait SEM görüntüsü Şekil 4.8'de görülmektedir. Detaylı SEM görüntüleri EK 3'de verilmiştir. Yüzey morfolojisi incelendiğinde düzenli ve küresel bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Farklı tanecik boyutlarına sahip görüntülerde kalıp şeklinde küçük tanelerin olduğu görüntülerden anlaşılmaktadır.

Şekil 4.8. Saf V_2O_5 'e ait SEM görüntüleri

SEM-EDS analizi sonucunda ise örnek içindeki element dağılımı belirlenmiştir (Şekil 4.9). EDS analiz sonuçları incelendiğinde örneğin V, O ve C elementlerinden oluştuğu görülmektedir. Bu sonuç hem V_2O_5 'i karakterize etmede hem de saflığını desteklemede faydalı bir analiz olmuştur.



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
C K	6.49	15.67	179.5
O K	24.96	45.27	377.72
V K	68.56	39.06	5425.36

Şekil 4.9. Saf V_2O_5 'e ait SEM-EDS sonuçları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuç

Bu çalışmada ülkemizde üretim maliyetleri yüksek olduğundan çıkarılmayan ve ithal edilen, özellikle ülkemizde demir çelik endüstrisinde tüketimi olan V_2O_5 bileşiğinin atıktan geri kazanımı gerçekleştirilmiştir.

Bu kapsamda kullanılan atık içindeki bileşiklere bağlı olarak geri kazanım için bir akış şeması önerilmiştir.

V_2O_5 bileşiğinin karakterizasyonu, saflık yüzdesinin belirlenmesi ile kalitatif ve kantitatif analizleri için FT-IR, XRD, SEM-EDS ve ICP-OES cihazları kullanılarak belirlenmiştir.

Literatür çalışmalarında V_2O_5 geri kazanımında çoğunlukla H_2SO_4 tercih edilmiştir. Ancak tez kapsamında kullanılan atık içerisindeki türlerden kaynaklı olarak çökme meydana gelmemiştir. Bu nedenle çalışmada V_2O_5 elde edilmesinde pH değişimlerini yapmak için H_2SO_4 kullanıldığında meydana gelen çökmeler ayırma işlemlerinde problemler yaratmıştır. Bunun yerine HNO_3 kullanıldığında çökme meydana gelmediği için bu atık türü içerisinde H_2SO_4 'ten daha etkili olduğu belirlenmiştir.

FT-IR, XRD ve SEM-EDS analizleri ile V_2O_5 'in tanımlamaları yapılmıştır. Bu sonuçlar referans V_2O_5 'e ait infrared spektrumu ile kıyaslanmış ve aynı spektrum elde edilmiştir. Örneğin XRD sonucu kütüphane taraması yapılarak tespit edilmiştir. SEM görüntüleri alınarak yüzey morfolojisi incelenmiş ve EDS sonucu ile örnek içindeki element bileşimleri belirlenerek karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

ICP-OES ile yapılan analiz sonuçlarına göre başlangıçtaki atık içerisinde bulunan vanadyumun yaklaşık %84-85'i geri kazanılmıştır.

Benzer şekilde ICP-OES analizi sonucunda örneğin %99.4 saflığında elde edildiği belirlenmiştir.

5.2 Öneriler

Tez çalışması boyunca farklı zamanlarda farklı alanlardan alınan atıklara ICP-OES analizleri yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde özellikle krom miktarları değişkenlik göstermiştir. Fakat vanadyum miktarının farklı zamanlarda yapılan analizlerde yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Bu sonuç cevherde bulunan vanadyumun bir çok alanda benzer miktarlarda, kromun ise farklı miktarlarda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu tip bir atıkta özellikle krom üzerine yapılacak çalışmalarda sabit ve eşit dağılımlı bir örnek üzerinde çalışmanın daha net sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

Atık içerisinde bulunan vanadyumun yaklaşık %84-85 kadarı geri kazanılabilmektedir. Özellikle Şekil 4.5 (a)'da çöktürme işlemi yapılmış ve sulu kısım üzerine bir işlem yapılmamıştır. Sulu kısma benzer işlemler uygulandığında daha fazla miktarlarda NH_4VO_3 'ün çökmesi sağlanacak dolayısıyla kalsinasyon sonrasında daha fazla oranda V_2O_5 elde edilebilecektir.

Şekil 4.4 (b)'deki yeşil katı içerisindeki V^{3+} 'ün V^{5+} 'e yükseltgenmesi ile de V_2O_5 elde edilebilir ve tez kapsamında ulaşılan oran olan %84-85 değerlerinin üzerinde vanadyumun geri kazanılması sağlanabilir. Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda aynı atık üzerinde vanadyumun maksimum oranda geri kazanılması üzerine çalışmalar yapılabilir.

V_2O_5 'in ülkemizde en fazla demir çelik endüstrisinde kullanıldığı düşünüldüğünde, bu sektörde bu tip değerli metallerin geri kazanımı için faydalı bir proses olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Bu sayede hem tesislere hem de ülke ekonomisine katkılar sağlayabilecektir.

KAYNAKLAR

- Aarabi-Karasgani, M., Rashchi, F., Mostoufi, N., Vahidi E., 2010. Leaching of Vanadium From LD Converter Slag Using Sulfuric Acid, Hydrometallurgy, 102, 14-21.
- Atık Yönetimi Yönetmeliği (AYY), Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, T.C. Resmi Gazete, 2015, 2 Nisan, Sayı: 29314.
- Christensen, T.H., 2010. Introduction to Waste Management (T.H. Christensen editör). Solid Waste Technology & Management, John Wiley & Sons, Chichester, s.3-16.
- Crowson, P., 1999. Minerals Handbook. Statistics and Analysis of the World Minerals Industry, Vanadium (pp. 407-413), Published by Mining Journals Book Ltd., London.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Sıfır Atık Uygulama Rehberi, 2013.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Sıfır Atık El Kitabı, 2017.
- Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Antimuan, Tungsten, Nikel, Vanadyum, Molibden, Kalay ve Manganez Raporları.
- Gates, B.C., 1992. Catalytic Chemistry, John Wiley & Sons Inc., New York.
- <https://tr.institut-seltene-erden.de/nadir-toprak-ve-metaller/stratejik-metaller-2/vanadyum/>
- <https://tr.institut-seltene-erden.de/stratejik-metallerin-mevcut-fiyatlar%C4%B1/>
- Jiang, D., Zhang, H.L., Xu H., Zhang, Y., 2017. Chlorination And Purification of Vanadium Pentoxide With Anhydrous Aluminum Chloride, Journal of Alloys and Compounds, 709, 505-510.
- Lin, G., Huang, J., Zhang, Y., Hu, P., 2022. A Sustainable Technique To Prepare High-Purity Vanadium Pentoxide Via Purification With Low Ammonium Consumption, Materials, 15, 1945-1960.

- Londono-Calderon, C.L., Vargas-Hernandez, C., Jurado J.F., 2010. Desorption influence of water on structural, electrical properties and molecular order of vanadium pentoxide xerogel films, *Revista Mexicana De Física*, 56 (5), 411-415.
- Long, S., Feng, Q., Zhang, G., He, D., 2014. Recovery of Vanadium From Alkaline Leaching Solution From Roasted Stone Coal, *Science Asia*, 40, 69-72.
- Navarro, R., Guzman, J., Saucedo, I., Revilla, J., Guibal, E., 2007. Vanadium Recovery From Oil Fly Ash By Leaching, Precipitation And Solvent Extraction Processes, *Waste Management*, 27, 3, 425-438.
- O'Dwyer, C., Lavayen, V., Newcomb, S. B., Santa Ana, M. A., Benavente, E., González, G., And Sotomayor Torres, C. M., 2007. Vanadate Conformation Variations in Vanadium Pentoxide Nanostructures, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (8) 29-35.
- Öztürk A.T. 2008. Vanadyum ve Nikelin Atık Kül ve Kullanılmış Endüstriyel Katalizörlerden Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 170s.
- Sıfır Atık Yönetmeliği (SAY), Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 12 Temmuz 2019.
- Wang, T., Jia, G., Zhang, J., Ma, Y., Feng, W., Liu, L., et al. 2011. Renal impairment caused by chronic occupational chromate exposure, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 84:393-401.
- Wedeen, R.P, Qian, L., 1991. Chromium-induced kidney disease., *Environmental Health Perspectives*, 92, 71-74.
- Yang, K., Zhang, X., Tian, X., Yang, Y., Chen, Y., 2010. Leaching of vanadium from chromium residue, *Hydrometallurgy*, 103, 7-11.

Yang, X., Zhang, Y., Bao, S., 2016. Preparation of High Purity V_2O_5 From a Typical Low-Grade Refractory Stone Coal Using a Pyro-Hydrometallurgical Process, Minerals, 6, 69-82.





ÖZGEÇMİŞ

Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 2013 yılında mezun oldu. 2018 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında lisansüstü eğitimine başladı. Ülkem OSGB’de, İdea Yapı Kimyasallarında, Mersin Büyükşehir Belediyesinde çalıştı. 2016 yılından itibaren Şişecam Kimyasalları Soda A.Ş’de Laborant olarak görev yapmaktadır.

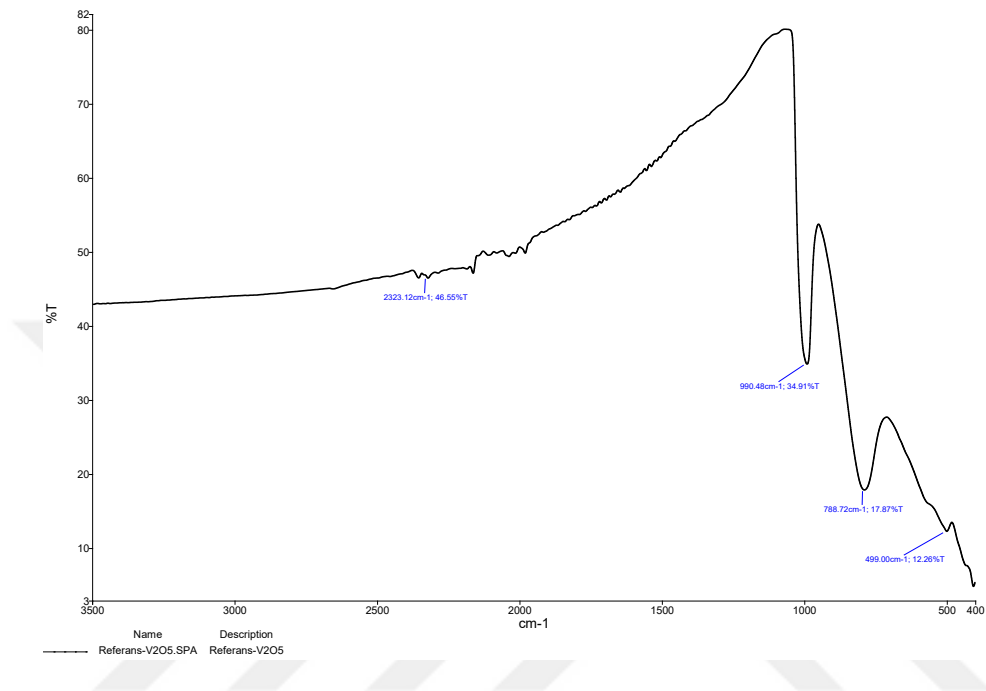




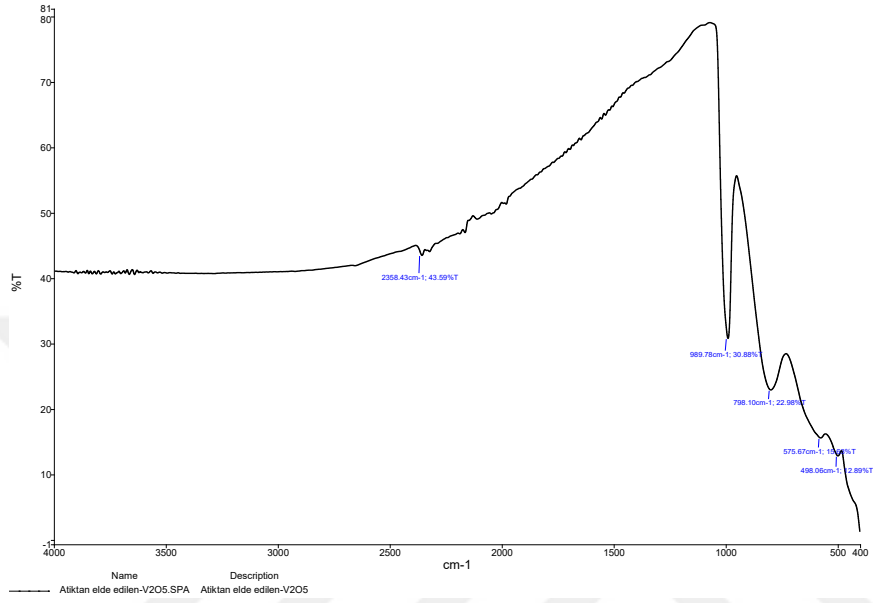


EKLER

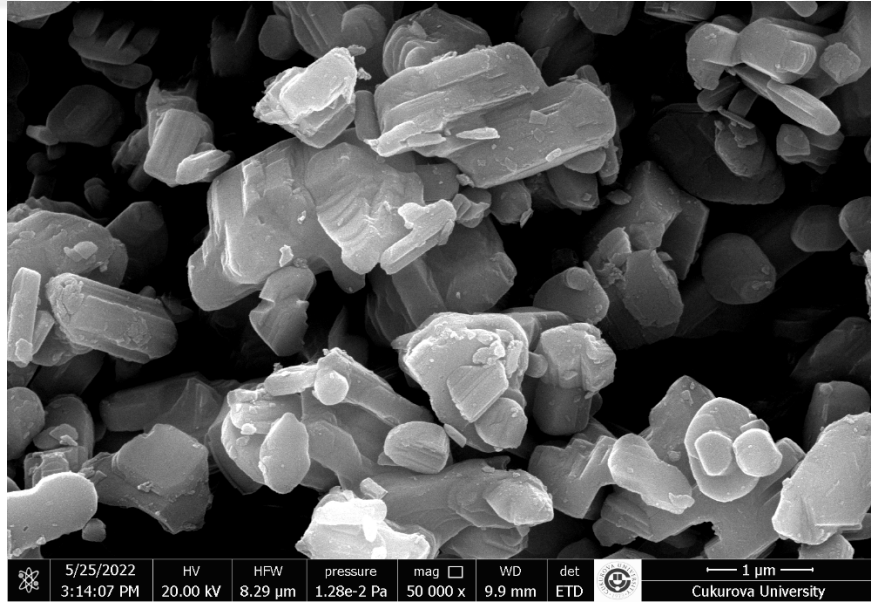
EK 1 Referans V_2O_5 'e ait FT-IR Spektrumu



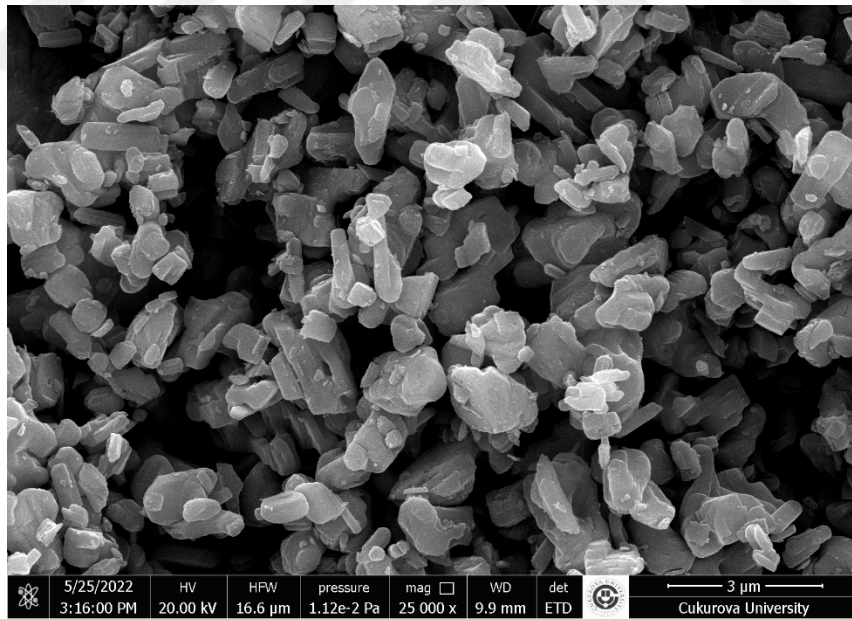
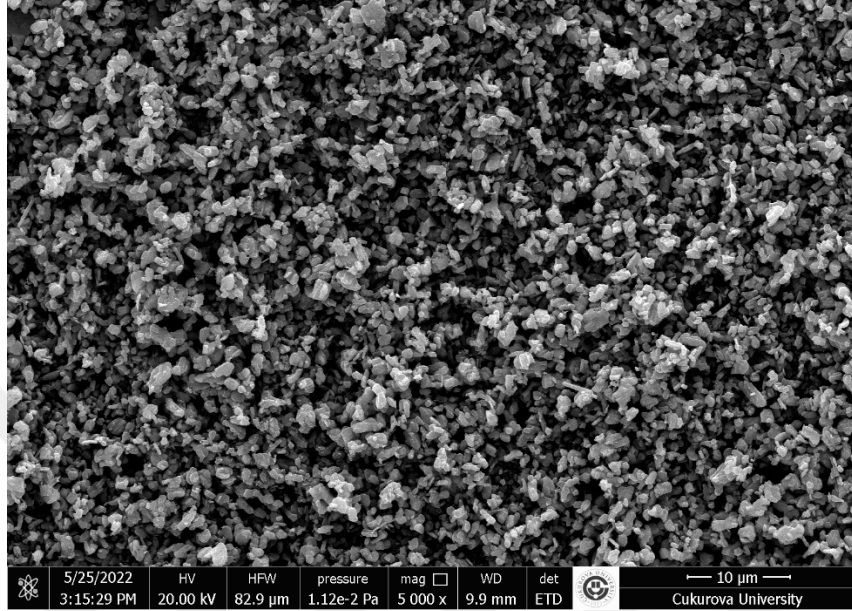
EK 2 Atıktan elde edilen V_2O_5 'e ait FT-IR Spektrumu



EK 3 V_2O_5 'e ait SEM görüntüleri



EK 3 V₂O₅'e ait SEM görüntüleri



EK 3 V_2O_5 'e ait SEM görüntüleri

