



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Uçucu Kül: Pol., Çinko, Bakır ve Krom Ads. Kull.

Yüksek Lisans Tezi

Nilay Üstün

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI**

Yer No (DDC): R 361-488

Kayıt No :..... 3466

Geldiği Yer :..... F.B.U.F

Tarih :..... 09.03.07

Fiyat :..... 3.95

Fatura No :.....

Ayniyat No :..... 1-1

Ek :.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. UÇUCU KÜLLER	3
2.1 Uçucu Küllerin Kimyasal ve Minerolojik Yapısı	5
2.2 Uçucu Küllerin Fiziksel Özellikleri	9
2.3 Uçucu Küllerin Kullanım Alanları	9
3. PELETLEME	11
3.1 Peletleme Hammaddeleri	11
3.1.1 Cevher	11
3.1.2 Bağlayıcılar	11
3.1.3 Bentonit	12
3.1.3.1 Sodyum Bentoniti	12
3.1.3.2 Kalsiyum Bentoniti	12
3.2 Peletleme İşlemi	14
3.2.1 Harmanlama	14
3.2.2 Yaş Pelet Üretimi	14
3.2.3 Pişirme İşlemleri	15
4. SU KİRLİLİĞİ	16
4.1 Suyun Kirliliği ve Önemi	16
4.2 Atık Sular	17
4.2.1 Atık Suların Özellikleri, Sınıflandırılması ve Arıtılması	17
4.2.2 Ağır Metallerin Sudaki Toksik Etkileri	18
4.2.2.1 Elementlerin Fonksiyonları	18
4.2.2.2 Elementlerin Toksik Etkileri	19
4.2.2.3 Ağır Metallerin Toksik Etkileri	19
4.2.2.4 Metal Zehirlenmesine Etki Eden Faktörler	20
4.2.3 Atık Su Arıtma	21
5. BAZI AĞIR METALLER VE ÖZELLİKLERİ	23
5.1 Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	23
5.1.1 Su Kalite Kriterleri	24

5.1.2	Kromun Bileşikleri	24
5.1.3	Kromun Kullanım Alanları.....	25
5.1.4	Kromun Sulu Sistemleri ve Atıklardaki Durumu	25
5.1.5	Kromun Canlılar Üzerine Etkisi	26
5.1.6	Kromun Toksitesi	26
5.2	Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	27
5.2.1	Bakırın Bileşikleri.....	28
5.2.2	Bakırın Canlılar Üzerinde Etkisi	28
5.2.3	Bakırın Kullanım Alanları	28
5.2.4	Bakırın Sulu Sistemlerde ve Atık Sulardaki Varlığı	28
5.2.5	Bakırın Toksitesi.....	28
5.3	Çinkonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	29
5.3.1	Çinkonun Kullanım Alanları	30
5.4	Ağır Metallerin Türkiye ve Çeşitli Ülkelerdeki İçme Suyu Standartları.....	31
6.	ADSORPSİYON	32
6.1	Adsorpsiyona Giriş ve Adsorban Malzemelerin Yapısı	32
6.2	Adsorban Materyallerin Fiziksel Özellikleri	35
6.3	Adsorpsiyon İçin Denge Bağlantıları	36
6.4	Adsorpsiyon Hız Prosesleri	38
6.5	Adsorpsiyon İşlemleri.....	39
6.5.1	Kesikli Yöntem.....	39
6.5.2	Karıştırma ve Durulama	39
6.5.3	Viskoz Akışkan - Granül Adsorban Teması.....	39
6.5.4	Sabit Yataklar	40
6.5.5	Adsorbanlı Kolonun Kullanımı	40
6.5.6	Sürekli Ters Akım İşlemleri	40
6.6	Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması.....	41
6.7	Adsorpsiyon İzotermi	42
6.7.1	Langmuir İzotermi	42
6.7.2	Freundlich İzotermi	44
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	46
7.1	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Enstrümental Analiz Cihazları, Deneysel Sistem, Kimyasal Malzemeler ve Hammaddeler.....	46
7.1.1	Malzemelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Enstrümental Analiz Cihazları... 46	46
7.1.1.1	X-Işını Difraktometre Cihazı (XRD).....	46
7.1.1.2	Atomik Absorpsiyon Cihazı (AAS).....	46
7.2	Deneysel Sistem ve Kullanılan Hammaddeler	46
7.2.1	Uçucu Kül	46
7.2.2	Diğer Maddeler.....	48
7.3	Deneyin Yapılışı	48
7.3.1	Peletleme İşlemi.....	48
7.3.2	Adsorpsiyon Deneyleri	51
8.	DENEYSEL SONUÇLAR	53
8.1	Kullanılan Uçucu Külün Karakterizasyonu.....	53
8.1.1	Uçucu Külün XRD Diyagramı	53
8.2	Adsorpsiyon Deney Sonuçları	53

8.2.1	ZnCl ₂ ' nin Adsorpsiyon Deney Sonuçları	55
8.2.1.1	ZnCl ₂ ' nin 10g/l Pelet Kullanıldığında Elde Edilen Deney Sonuçları	55
8.2.1.2	ZnCl ₂ ' nin 20g/l Pelet Kullanıldığında Elde Edilen Deney Sonuçları	58
8.2.1.3	Farklı pH değerlerinde Zn (II) adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi	60
8.2.2	CuCl' nin Adsorpsiyon Deney Sonuçları	62
8.2.2.1	CuCl' nin 10g/l Pelet Kullanıldığında Elde Edilen Deney Sonuçları.....	62
8.2.2.2	CuCl' nin 20g/l Pelet Kullanıldığında Elde Edilen Deney Sonuçları.....	64
8.2.2.3	Farklı pH değerlerinde Cu(I) adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi	67
8.2.3	CrCl ₃ ' ün Adsorpsiyon Deney Sonuçları.....	68
8.2.3.1	CrCl ₃ ' ün 10g/l Pelet Kullanıldığında Elde Edilen Deney Sonuçlar	68
8.2.3.2	CrCl ₃ ' nin 20g/l Pelet Kullanıldığında Elde Edilen Deney Sonuçları	70
8.2.3.3	Farklı pH değerlerinde Cr (III) adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi	72
9.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	74
	KAYNAKLAR.....	76
	ÖZGEÇMİŞ.....	79

SİMGE LİSTESİ

C_e	Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)
K ve n	Freundlich izotermi sabitleri
Q ve b	Langmuir izotermi sabitleri
q_e	Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

TARİT Türkiye Akademi Kurumu

TEAS Türkiye Endüstriyel ve Akademik Araştırma Şirketi

EN Türk Standartları

WHO Dünya Sağlık Örgütü

TKOB Türk Odakları Birliği

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorbsiyon Cihazı
ASTM	American Society for Testing and Materials
EU	Avrupa Birliği
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
TAEK	Türkiye Atom Enerjisi Kurumu
TEAŞ	Türkiye Elektrik İletim Üretim Anonim Şirketi
TS	Türk Standardı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-Işını Difraktometre Cihazı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Uçucu kül görüntüsü	3
Şekil 2.2	Uçucu külün SEM görüntüsü	5
Şekil 3.1	Bentonit türlerinin görüntüleri (a) Ca-Bentoniti, (b) Na-Bentoniti	13
Şekil 4.1	Su gereksiniminin karşılanması ile su kirliliği arasındaki ilişki	17
Şekil 5.1	Krom Cevheri, Kromit ($\text{FeO Cr}_2\text{O}_3$)	23
Şekil 5.2	Bakır Cevheri	27
Şekil 5.3	Çinko Cevheri, Sfalerit (ZnS)	29
Şekil 6.1	En basit adsorpsiyon izoterm şekilleri a) Verimli denge b) Verimsiz denge	37
Şekil 6.2	Fiziksel adsorpsiyon için deneysel izoterm tipleri	38
Şekil 6.3	Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbant miktarı	43
Şekil 7.1	Peletleme cihazı	49
Şekil 7.2	Besleme haznesinden gelen uçucu küllerle pelet oluşumu	49
Şekil 7.3	Elde edilen yaş pelet	50
Şekil 7.4	Pişmiş pelet	50
Şekil 7.5	Adsorpsiyon deneyinin yapılışı	52
Şekil 8.2	10 g/l pelet kullanıldığında sudaki çinkonun % uzaklaşması	56
Şekil 8.3	10 g/l pelet kullanıldığında çinkonun zamana göre sudaki derişimi	57
Şekil 8.5	20 g/l pelet kullanıldığında çinkonun zamana göre sudaki derişimi	60
Şekil 8.6	Farklı pH değerlerinde çinkonun adsorpsiyon izoterm eğrileri	61
Şekil 8.7	10 g/l pelet kullanıldığında sudaki bakırın % uzaklaşması	63
Şekil 8.8	10 g/l pelet kullanıldığında bakırın zamana göre sudaki derişimi	64
Şekil 8.9	20 g/l pelet kullanıldığında sudaki bakırın % uzaklaşması	65
Şekil 8.10	20 g/l pelet kullanıldığında bakırın zamana göre sudaki derişimi	66
Şekil 8.11	Farklı pH değerlerinde bakırın adsorpsiyon izoterm eğrileri	67
Şekil 8.12	10 g/l pelet kullanıldığında sudaki kromun % uzaklaşması	69
Şekil 8.13	10 g/l pelet kullanıldığında kromun zamana göre sudaki derişimi	70
Şekil 8.14	20 g/l pelet kullanıldığında sudaki kromun % uzaklaşması	71
Şekil 8.15	20 g/l pelet kullanıldığında kromun zamana göre sudaki derişimi	72
Şekil 8.16	Farklı pH değerlerinde kromun adsorpsiyon izoterm eğrileri	73

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Türk standartlarına göre uçucu küllerin kimyasal özellikleri.....	5
Çizelge 2.2 Türkiye'deki bazı uçucu küllerin kimyasal kompozisyonları	8
Çizelge 2.3 Türkiye'deki bazı uçucu küllerin mineralojik kompozisyonları	8
Çizelge 2.4 Uçucu küllerin fiziksel özellikleri	9
Çizelge 5.1 Türkiye ve çeşitli ülkelerde içme sularındaki maksimum konsantrasyonlar	31
Çizelge 6.1 Adsorpsiyon-absorpsiyon işlemlerinin sınıflandırılması	32
Çizelge 6.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar.....	41
Çizelge 7.1 Uçucu Külün Kimyasal Analizi	47
Çizelge 7.2 Uçucu Külün Fiziksel Özelliği	47
Çizelge 7.3 Deneilerde kullanılan Na-bentonitinin kimyasal analizi	48
Çizelge 8.1 Seyitömer uçucu külünün kimyasal analizi.....	53
Çizelge 8.2 Seyitömer uçucu külünün XRD pik değerleri	55
Çizelge 8.3 10 g/l pelet kullanıldığında sudan uzaklaşan çinkonun zamana göre % değerleri	56
Çizelge 8.4 10 g/l pelet kullanıldığında sudaki Zn derişimin zamana göre değişimi.....	57
Çizelge 8.5 20g/l pelet kullanıldığında sudan uzaklaşan çinkonun zamana göre % değerleri	58
Çizelge 8.6 20 g/l pelet kullanıldığında sudaki Zn derişimin zamana göre değişimi.....	59
Çizelge 8.7 Zn adsorpsiyonunda peletlerin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri	61
Çizelge 8.8 10g/l pelet kullanıldığında sudan uzaklaşan bakırın zamana göre % değerleri ...	62
Çizelge 8.9 10 g/l pelet kullanıldığında sudaki Cu derişimin zamana göre değişimi	63
Çizelge 8.10 20 g/l pelet kullanıldığında sudan uzaklaşan bakırın zamana göre % değerleri	65
Çizelge 8.11 20 g/l pelet kullanıldığında sudaki Cu derişimin zamana göre değişimi	66
Çizelge 8.12 Cu adsorpsiyonunda peletlerin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri	68
Çizelge 8.13 10g/l pelet kullanıldığında sudan uzaklaşan kromun zamana göre % değerleri	68
Çizelge 8.14 10 g/l pelet kullanıldığında sudaki Cr derişimin zamana göre değişimi	69
Çizelge 8.15 20g/l pelet kullanıldığında sudan uzaklaşan kromun zamana göre % değerleri	70
Çizelge 8.16 20 g/l pelet kullanıldığında sudaki Cr derişimin zamana göre değişimi	71
Çizelge 8.17 Cr adsorpsiyonunda peletlerin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	73

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana bilgisini ve tecrübesini en iyi şekilde sunan, başarısıyla ve kişiliğiyle kendime örnek aldığım, onunla çalıştığım için kendimi şanslı hissettiğim saygıdeğer hocam Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN' e,

Tez çalışmasının her aşamasında büyük emeği geçen, güler yüzüyle bana her zaman destek veren, beni benden çok düşünen ve bütün sorunlarımı sıklımadan dinleyen sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN' a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca birlikte olduğumuz, iyi ve kötü günümde yanımda olan sevgili arkadaşlarım Araş. Gör. Müge SARI, Araş. Gör. Aysel KANTÜRK, Mert TÜRKAL, Murat ESLEK ve Ferdi EROL' a,

Beni bugünlere getiren, her zaman güvenen ve inanan, sevgilerini ve anlayışlarını benden esirgemeyen, çok sevdiğim aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nilay ÜSTÜN

ÖZET

Uçucu kül termik santrallerde önemli bir atık olup, kullanılan kömürün yanması nedeniyle baca tarafından çekilen gazlarla birlikte yukarıya sürüklenen çok ince parçacıklar olarak tanımlanmaktadır. Türkiye'deki termik santrallerde yıllık toplam kömür ve linyit tüketimi yaklaşık 55 milyon ton olup 15 milyon ton civarında uçucu kül ortaya çıkmaktadır. Uçucu kül, ağırlıklı olarak yapı malzemelerinde kullanılmakta ve bu da belirli bir limit doğrultusunda gerçekleştiğinden kullanılmayan uçucu küller ciddi çevre problemleri oluşturmaktadır. Bu sebeple uçucu külün çeşitli alanlarda kullanılması ve değerlendirilmesi çok önemlidir.

Bu çalışmada atık sudan ağır metal (Cr, Cu ve Zn) gideriminde uçucu külün kullanılabilirliği incelenmiştir. Adsorpsiyonda önemli bir parametre olan yüzey alanı göz önünde bulundurularak uçucu küller peletlenerek pişirilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, farklı pH 'ın, uçucu kül pelet miktarının ağır metal adsorpsiyonu üzerindeki etkisi ve Freundlich izotermine uygunluğu incelenmiştir.

Yapılan deneyler doğrultusunda uçucu kül peletlerinin ağır metal adsorpsiyonunda çok iyi sonuçlar verdiği ve pH değeri arttıkça adsorpsiyon veriminin de arttığı saptanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde uçucu kül peletlerinin iyi bir adsorban olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Uçucu kül, ağır metal, adsorpsiyon, peletleme

ABSTRACT

The fly ash produced from the burning of pulverized coal in a coal-fired boiler is a fine-grained, powdery particulate material that is carried off in the flue gas and usually collected from the flue gas by means of electrostatic precipitators, baghouses, or mechanical collection devices such as cyclones. The total coal and lignite consumption of the termic power plant in Türkiye is approximately 5 million tons/year and nearly 15 million tons/year of fly ash is produced annually. Fly ashes which are very important waste in thermal power plants caused very important environmental pollution. For this reason using and evaluation in various areas of fly ash is very important. Different applications should be considered.

In this study, usage of fly ash for heavy metal (Cr, Zn and Cu) adsorption from wastewater has been investigated. Pelletization makes fly ashes more porous and resistive. In experimental studies effect on the heavy metal adsorption of the pH effect, fly ash dosage and confirmation of Freundlich adsorption isotherm were examined.

Results showed that fly ash pellets exhibits ver good adsorption for zinc, copper and chrome from aqueous solution and pH value is very important and fly ash pellets are good adsorbent. Fly ash pellets can be used in construction sector after adsorption. Consequently, fly ash pellets evaluation can be done in various areas.

Keywords: Fly ash, heavy metal, adsorption, pelletization

1. GİRİŞ

Tüm dünyada yerleşik ve yaygın olarak kabul edilen toplumsal ve ekonomik parametrelere göre, ekonomik büyümenin ön şartı, daha fazla kaynak kullanarak üretmek ve daha fazla tüketmektir. Daha iyi yaşama arzusunun getirdiği tüketim alışkanlıklarının karşılanabilmesi için, başlangıçta sonsuz bir kaynak olarak düşünülen doğal kaynaklar, adeta talan edilircesine insanlığın hizmetine sunulmuştur. Buna karşılık üretim esnasında ve tüketim sonrasında meydana gelen atık maddeler, ekolojik dengeye zarar vereceği düşünülmeden doğaya rasgele bırakılmıştır. Ancak bu yaklaşım, üretim ve tüketimin her aşamasında oluşan katı, sıvı ve gaz atıkların neden olduğu, günümüzde global ölçeklere varan bir çevre krizi yaratmıştır. Artan nüfus, endüstrileşme ve bunlara bağımlı olarak hızlanan doğal kaynak tüketimi, gelişmişlik düzeyine bakılmaksızın dünyanın hemen her ülkesinde çevre kirliliği olgusunu ortaya çıkarmıştır.

2872 sayılı Çevre Kanunu'nun 2/c maddesine göre; "Çevre kirliliği terimi; insanların her türlü faaliyetleri sonucu, havada, suda toprakta meydana gelen olumsuz gelişmelerle ekolojik dengenin bozulması ve aynı faaliyetler sonucu ortaya çıkan koku, gürültü ve atıkların çevrede meydana getirdiği arzu edilmeyen sonuçları ifade eder". Türkiye hızlanan bir endüstrileşme süreci içindedir. Bu süreç içinde endüstrileşmeye paralel olarak kirlenme sorunlarının ortaya çıkması kaçınılmazdır. Endüstriyel kirlenme ise gerek karşılaşılan kirlenme sorunlarının çok ve çeşitli olması, gerekse doğanın korunması ve bu amaçla alınacak önlemlerin zorluğu yönünden en karmaşık kirlenme şeklini oluşturmaktadır (Ülküseven, 1993).

Sanayinin gelişmesi ve hızlı nüfus artışı çevre kirliliği problemini de beraberinde getirmiştir. Bu problemin çözümü için atıkların sistematik sınıflandırılması yapılmıştır. Kirleticilerin deşarj miktarları ve konsantrasyonları ile ilgili sınır değerlerinin, çevreyi en az etkileyecek şekilde belirlenmesinde çalışılmıştır. Diğer yandan birçok ülke kendi şartlarını da göz önüne alarak teknik ve yasal önlemler almaya başlamıştır.

Su, tüm canlıların yaşam koşullarını belirleyen temel öğelerdendir. Su kirliliği genel anlamda organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif maddelerin suya karışması şeklinde tarif edilebilir. Kirliliğin nedenleri olarak tarımsal faaliyetler, sanayileşme ve yerleşim merkezlerinden söz edilebilir. Endüstride kullanılan su miktarının diğer alanlardan daha fazla olduğunu istatistikler göstermektedir. Zehirli endüstri atıklarının denizlere, nehirlere ve göllere karışması suların önemli ölçüde kirlenmesine yol açmaktadır. Son yıllarda bu sorunla mücadele için su tasfiyesi konusunda tekniklerin geliştirilmesi sürmektedir (Yalçın, 1995).

Türkiye’de elektrik enerjisi, kömüre dayalı termik santrallerden ve hidroelektrik santrallerinden elde edilmektedir. Son yıllarda bunlara üçüncü olarak doğalgaz santralleri de katılmıştır. Düşük kalorili linyit kömürlerinin yakıldığı termik santrallerde, elektrik üretimi sırasında toz haldeki kömürün yanması sonucu baca gazları ile sürüklenen ve elektro filtreler yardımı ile tutularak atmosfere çıkışı önlenen mikron boyutunda kül tanecikleri meydana gelmektedir. Endüstriyel bir atık olan ve uçabilen bu küllere, uçucu kül adı verilmektedir.

Termik santrallerde enerji üretiminde yakıt olarak kullanılan pulverize kömür, atık olarak değişik karakterde küllerin ve cürufun ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Termik santrallerde en önemli atık malzeme olan uçucu kül, yanma nedeniyle baca tarafından çekilen gazlarla birlikte yukarıya sürüklenen çok ince kül parçacıkları olarak tanımlanır (Erdoğan, 1993).

Uçucu küllerin tane boyutu, kullanılan kömürün cinsine ve pulverizasyon durumuna (öğütme derecesine) bağlı olarak değişmektedir. Taşkömürü uçucu küllerinin tane boyutu, linyit kömürü uçucu küllerinin tane boyutundan daha küçüktür. Tane boyutuna etki eden ikinci faktör ise, toz toplama sistemi tipidir. Elektro filtreler çok ince uçucu külleri tutabildiği için, burada tutulan küllerin tane boyutu, siklonlarda tutulana göre daha küçüktür (Koç, 1997; Türker vd., 2003).

Dünyada oluşan uçucu külün %10’dan daha azı dolgu malzemesi, yol, baraj ve köprü yapımı, briket, tuğla ve çimento imalatı, atık su arıtımında koagulant ve adsorbant olarak kullanılmaktadır (Reed ve Arkadaşları, 1976).

Bu çalışmanın amacı, uçucu külü pelet haline getirip sulu çözeltilerden krom, çinko ve bakırın uzaklaştırılmasının farklı pH ve pelet miktarlarında incelenmesi ve uçucu külün adsorpsiyon kapasitesini belirlemektir.

2. UÇUCU KÜLLER

Termik santrallerde enerji üretiminde yakıt olarak kullanılan pulverize kömür, atık olarak değişik karakterde küllerin ve cürufun ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Termik santrallerde en önemli atık malzeme olan uçucu kül, yanma nedeniyle baca tarafından çekilen gazlarla birlikte yukarıya sürüklenen çok ince parçacıklar olarak tanımlanır (Erdoğan, 1993).

TS 639 'a göre uçucu kül, toz halinde veya öğütülmüş taş kömürü veya linyit kömürünün yüksek sıcaklıklarda yanması sonucu oluşan ve baca gazları ile sürüklenen, silis ve alümine-silisli toz halinde bir yanma kalıntısı olarak tanımlanır (Özcan, 1997).

Uçucu kül terimi 1930'lu yıllarda elektrik enerjisi endüstrisinin yayılmasıyla ortaya çıkmış ve uçucu külün portland çimentosu içinde kullanımı yine bu tarihlerde başlamıştır. 1937 yılında R.E. Davis California Üniversitesi'nde uçucu küllü betonla ilgili araştırma sonuçlarını yayınlamış ve bu çalışma ilk şartnamelerin, test metotlarının ve uçucu kül kullanımının temelini oluşturmuştur (Özcan, 1997).



Şekil 2.1 Uçucu kül görüntüsü [1]

Hoover Barajı için U.S. Bureau of Reclamation tarafından yapılan araştırmaları takiben ABD'de uçucu külün hidroelektrik yapılarında kullanımı yaygınlaşmıştır. ASTM bu konudaki ilk standartlarını 1945'te yayınlamıştır (Malhotra, 1996).

1970'li yıllarda yaşanan enerji maliyetindeki hızlı artış sonucunda, elektrik santrallerinde daha fazla kömür kullanılmaya başlanmıştır. Bunun sonucunda uçucu kül üretiminde bir artış meydana gelerek, uçucu kül kullanımı tüm dünya genelinde kabul görmeye başlamıştır (Özcan, 1997).

1989'da dünyada uçucu kül üretimi 400 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Eski Sovyetler Birliği 90 milyon ton ile en büyük üreticidir. Dünyada diğer uçucu kül kaynakları Amerika Birleşik Devleti 80 milyon ton, Çin 60 milyon ton, Hindistan 45 milyon ton, Polonya 25 milyon ton, Almanya 20 milyon ton, Türkiye 15 milyon ton, İngiltere 15 milyon tondur (Malhotra, 1996).

2000 yılı verilerine göre dünyada uçucu kül miktarı yaklaşık 600 milyon tondur (Mirza vd., 2002).

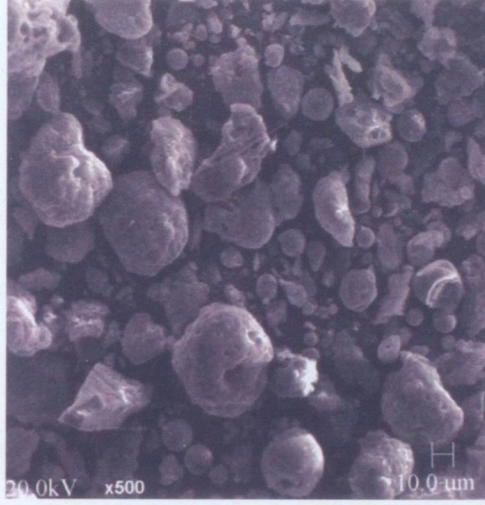
Uçucu küllerin betonda kullanımına yönelik araştırmalar Türkiye'de 1960'lı yıllarda başlamıştır. Türkiye Hazır Beton Birliği'nin verilerine göre 2006 yılında ülkemizde uçucu kül üretimi yaklaşık 15 milyon ton olmakla birlikte bunun 600 bin tonu betonda kullanılmaktadır. Özellikle Kahramanmaraş, Afşin-Elbistan Termik Santrali'nde oluşan uçucu küller hiç kullanılmadan çevreye atılmaktadır. Türkiye' de elde edilen uçucu küllerin %6 sı beton üretiminde olup diğer alanlarla birlikte genel kullanım %10' u geçmektedir.

Türkiye Atom Enerjisi Kurumunun (TAEK) yaptığı ölçümler sonucu bazı termik santrallerin uçucu küllerinde radyasyon düzeyi yüksek bulunmuş ve 1994 ortalarında TEAŞ (Türkiye Elektrik Anonim Şirketi) kül satışını durdurmuştur.

Bunun üzerine uçucu küllü ve külsüz betonlar üzerinde karşılaştırılmalı deneyler yaptırılmış ve 1994 sonlarında TAEK, sonuçlar arasında anlamlı fark bulunmadığı, diğer ülkelerin sonuçlarıyla aynı seviyelerde olduğu gerekçesiyle ve kullanılacak kül üzerine periyodik deney yaptırarak onay almak koşulu ile kül kullanımına izin vermiştir (Gökçe vd., 1996).

2.1 Uçucu Küllerin Kimyasal ve Minerolojik Yapısı

Uçucu kül, gözenekli veya dolu camsı küresel taneler ile yanmamış mineralleri içeren süngerimsi ve köşeli aglomera tanelerinden meydana gelmektedir (Koç, 1997).



Şekil 2.2 Uçucu külün SEM görüntüsü [2]

Uçucu külde, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , SO_3 , MgO , Na_2O ve K_2O gibi oksitlerin hemen hemen tamamına rastlanmaktadır. Eser miktarda titanyum, fosfor, berilyum ve mangan gibi bileşenler de bulunabilmektedir. Ancak, bunların küldeki yüzdeleri değişmektedir. Türk standartlarına göre uçucu küllerin kimyasal özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir (Türker vd.,2003).

Çizelge 2.1 Türk standartlarına göre uçucu küllerin kimyasal özellikleri (Tokyay, 1993)

Kimyasal Bileşik	Standart Sınırlar (%)
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	70
MgO	5
SO_3	5
Nem	3
Kızdırma Kaybı	10

Uçucu küllerin reaktiviteleri doğrudan doğruya mineralojik kompozisyonları ile ilgilidir. Ama

birçok uçucu kül standardında yalnızca oksit analizi sonuçları kullanılarak bu malzemelerin kullanılabilirliğinin belirlenmesi alışkanlık haline gelmiştir (Özcan, 1997).

Uçucu külün fiziksel özellikleri ve kimyasal kompozisyonu bazı faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Bu faktörler;

- Kömürün cinsi (taş kömürü, linyit),
- Öğütülme derecesi,
- Kazan tipi ve yakma verimi,
- Külün toplanma, taşıma ve stoklama yöntemleridir (Wasti, 1993).

Kimyasal yapılarına bağlı olarak uçucu küller 4 gruba ayrılır.

- Silikat-alümina esaslı uçucu kül: Bunlar taş kömürü uçucu külleridir. Yapılarının büyük kısmı kuvars (SiO_2) ve bir miktar alüminadan (Al_2O_3) oluşmaktadır.
- Silikat-kalsit esaslı uçucu kül: Yapısındaki ana oksitler, kuvars (SiO_2) ve kalsittir (CaCO_3).
- Sülfür-kalsit esaslı uçucu kül: Bu tip küller, genelde linyit kömüründen elde edilirler. Yapılarının büyük bölümü kükürt trioksit (SO_3) ve kalsitten (CaCO_3) meydana gelmiştir.
- Sınıflandırılmayan uçucu kül: Termik santrallerde yakma sisteminin homojen olmamasından dolayı belirli bir kimyasal yapıya sahip olmayan küldür. Bu sınıfa giren külün kimyasal yapısı sürekli değişebilmektedir (Koç, 1997).

Uçucu küllerde S+A+F ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) toplamının, genellikle % 70 değerinden fazla olduğu ve ASTM C 618'deki şartın sağlandığı görülmektedir. Kullanılan kömür cinsine bağlı olarak bazı uçucu küllerde önemli oranda CaO bulunmaktadır. CaO miktarı % 10'un altında olan uçucu küller, düşük kireçli veya düşük kalsiyumlu, % 10'un üstünde olanlar ise yüksek kireçli veya yüksek kalsiyumlu uçucu kül olarak adlandırılmaktadır. ASTM C 618'e göre uçucu küller, S+A+F toplamı % 70'in üzerinde ise F sınıfı uçucu kül, S+A+F toplamı % 50'nin üzerinde ise C sınıfı uçucu kül olarak gruplandırılmaktadır (ASTM C 618, 1991). Türkiye'de elde edilen bazı uçucu küllerin kimyasal kompozisyonları, TS 639 ve ASTM C 618 sınır değerleri ile birlikte Çizelge 2.2' de verilmiştir (Tokyay, 1998). Afşin-Elbistan uçucu kül'ü dışında diğerlerinin genel olarak TS 639'da belirtilen sınır değerlere uygun olduğu, ASTM C 618'e göre ise Afşin-Elbistan uçucu külünün C sınıfı, diğer uçucu küllerin F

sınıfı olduğu görülmektedir (TS 639, 1975; Şimşek 2001).

Uçucu küllerin puzolanik özellikleri, kimyasal bileşiminden daha çok mineralojik yapıları ile ilişkilidir. Düşük kireçli uçucu küllerin ana aktif bileşeni, silis ve aluminadan oluşan amorf ya da camsı fazdır. Bu tip uçucu küller, rutubetli ortamda sönmüş kireç (CaOH_2) ile reaksiyona girdikleri için puzolanik özelliğe sahiptirler (Tokyay, 1993). Yüksek kireçli uçucu küllerin ise, hem puzolanik özellik gösterirler hem de sahip oldukları serbest kireç, trikalsiyum alüminat, amorf silis ve alumina vb. sebebiyle kendi başlarına bir miktar bağlayıcı özelliğe sahip olabilirler [4]. Tipik bir F sınıfı uçucu küllün SEM' deki görüntüsü Şekil 2.1'de gösterilmiştir [2]. Görüldüğü gibi uçucu küll tanecikleri, yuvarlak bir şekle sahiptir. Düşük kireçli uçucu küllerdeki camsı faz miktarı, yüksek kireçli uçucu küllerden daha fazladır. Düşük kireçli uçucu küllerde mineral faz olarak; camsı faz, mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), hematit (Fe_2O_3), manyetit (Fe_2O_4), kuvarz (SiO_2) vb. var iken yüksek kireçli uçucu küllerde sayılanlara ek olarak serbest kireç (CaO), anhidrit (CaSO_4), trikalsiyum alüminat ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), plajiyoklaz, gehlenit, feldspat gibi kalsiyum silikatlar bulunmaktadır (Tokyay, 1992). Türkiye'deki bazı uçucu küllerin mineralojik kompozisyonları Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Türkiye'deki bazı uçucu küllerin mineralojik kompozisyonları (Tokyay, 1992)

Mineral	Düşük Kireçli					
	Arslan	Çanakkale	Seydişehir	Soma	Tuzluca	Taşköy
Silisyum	1.0	16.1	1.2	4.0	4.8	4.0
Kalsiyum	1.0	10.0	5.0	1.1	10.0	10.0
Alüminyum	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Demir	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Anhidrit	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Serbest Kireç	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Plajiyoklaz	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Gehlenit	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Feldspat	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Hematit	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Manyetit	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Mullit	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Kuvarz	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Camsı Faz	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Çizelge 2.2 Türkiye'deki bazı uçucu küllerin kimyasal kompozisyonları (Tokyay, 1998)

Bileşim sınırları (%)	Afşin-Elbistan	Çatalağzı	Tunçbilek	Çayırhan	TS 639 sınırları	ASTM C 618 sınırları	
						F	C
SiO ₂	27.40	56.80	58.59	49.13	-	-	-
Al ₂ O ₃	12.80	24.10	21.89	15.04	-	-	-
Fe ₂ O ₃	5.50	6.80	9.31	8.25	-	-	-
S+A+F	45.70	87.70	89.79	72.42	>70	>70	>50
CaO	47.00	1.40	4.43	13.20	-	-	-
MgO	2.50	2.40	1.41	4.76	<5	<5	<5
Na ₂ O	(N+K) 0.30	(N+K) 3.00	0.24	2.20	-	<1.5	<1.5
K ₂ O	-	-	1.81	1.76	-	-	-
SO ₃	6.20	2.90	0.41	3.84	<5	<5	<5
K.K	2.40	0.60	1.39	0.72	<10	<12	<6

Çizelge 2.3 Türkiye'deki bazı uçucu küllerin mineralojik kompozisyonları (Tokyay, 1998)

Mineral (%)	Uçucu kül					
	Afşin-Elbistan	Çatalağzı	Seyitömer	Soma	Tunçbilek	Yatağan
Mullit	1.0	18.1	1.2	4.3	8.8	6.0
Kuvartz	4.5	10.9	5.6	5.1	13.9	22.4
Manyetit	0.8	0.2	2.5	0.6	4.1	2.9
Hematit	4.0	0.1	6.0	2.0	3.0	7.0
Anhidrit	12.2	-	9.3	7.4	-	-
Serbest CaO	18.6	0.7	5.5	9.8	0.9	1.0
Plajiyoklaz	~28	-	~15	~20	-	~25
Camsı ve amorf faz	~30	~70	~50	~50	~70	~35

2.2 Uçucu Küllerin Fiziksel Özellikleri

Uçucu külün fiziksel özellikleri, genel olarak termik santralde yakılan kömürün özelliklerine ve yanma sistemine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Uçucu kül, genellikle gri renktedir ve rengi, içindeki yanmamış karbon miktarı arttıkça daha koyu bir hal almaktadır. Uçucu kül, % 60-90 camsı bileşen içeren çok ince taneciklerden meydana gelmektedir. Uçucu külün tane şekli, yuvarlaktır ve çapları, 1-200 μm arasında değişir. Taneciklerin yaklaşık % 75'inin çapı 45 μm ' den, % 50'den çoğu ise 20 μm ' den daha küçüktür. Uçucu külün yoğunluğu, 2.2-2.7 g/cm^3 dolayındadır. Uçucu külün özgül yüzeyi, çimento inceliğine yakın olup öğütme yapılmadan kullanılabileceğini göstermektedir. Uçucu küllerin fiziksel özellikleri Çizelge 2.4'de özetlenmiştir (Erdoğan, 1993).

Çizelge 2.4 Uçucu küllerin fiziksel özellikleri (Erdoğan, 1993)

Çap (μm)	Şekil	Renk	Yoğunluk (g/cm^3)	İncelik
1- 200	Yuvarlak	Gri	2.2-2.7	~ Çimento inceliğinde

Uçucu küllerin tane boyutu, kullanılan kömürün cinsine ve pulverizasyon durumuna (öğütme derecesine) bağlı olarak değişmektedir. Taşkömürü uçucu küllerinin tane boyutu, linyit kömürü uçucu küllerinin tane boyutundan daha küçüktür. Tane boyutuna etki eden ikinci faktör ise, toz toplama sistemi tipidir. Elektro filtreler çok ince uçucu külleri tutabildiği için, burada tutulan küllerin tane boyutu, siklonlarda tutulandan daha küçüktür (Koç, 1997; Türker vd., 2003).

2.3 Uçucu Küllerin Kullanım Alanları

Bütün Dünyada bir yılda üretilen toplam uçucu küllerin ancak % 25'den daha azı değerlendirilmektedir. Bununla birlikte Almanya, Hollanda ve Belçika'da üretilen toplam uçucu kül'ün % 95'den fazlası, İngiltere'de ise yaklaşık % 50'si kullanılmaktadır. Diğer taraftan büyük miktarlarda uçucu kül üretilen A.B.D. ve Çin'de sırasıyla yaklaşık % 32 ve % 40 oranında uçucu kül kullanıldığı görülmektedir (Bhattacharjee, 2002). 1990 yılı verilerine göre Türkiye'de uçucu kül kullanım oranı, % 10'u geçmemektedir. Son yıllara ait yeni veriler ise elde edilememiştir.

3. PELETLEME

Peletleme, ince boyutlu demir cevheri veya genellikle konsantrelerin, uygun bir bağlayıcı ve gerekli su katkısı ile özel cihazlarda, belirli boyutlarda yaş küreler haline getirilmesi, ardından dayanıklılık kazandırmak amacıyla 1200-1300 °C sıcaklıklarda pişirilmesi işlemini kapsayan bir aglomerasyon yöntemidir (Turan, 1997).

Peletler sert ve küresel hammaddelerdir. Yüksek fırında kullanılabilmesi için aşağıdaki özellikleri taşımaları gerekir (Sastry vd., 2003):

- Peletler; toz, kırıntı ve ince kısımdan arındırılmış, uygun tane boyunda olmalıdır.
- Taşıma ve stoklama sırasında meydana gelebilecek darbelere dayanıklı olmalıdır.
- Yüksek fırında ısınmaya ve çeşitli reaksiyonlara dayanıklı olmalıdır.
- Zamansız ufalanma ve parçalanma göstermemelidir.

3.1 Peletleme Hammaddeleri

3.1.1 Cevher

Peletlenecek cevher fiziksel kimyasal bazı özelliklere sahip olmalıdır. Yapısına göre %60 Fe içerikli cevherler peletlenebilmektedir, ancak dünyada genellikle %65'ten daha fazla Fe içeren cevherler peletlenmektedir. Ham peletin üretilmesinde en önemli etkenlerden biri cevherin özgül yüzey alanıdır. Cevherin yapısına göre bu değer 1500 g/cm² civarında olabilir. Peletlemede beslenen malzemeler, hazırlanış şekline göre, kuru tanelerin yığını veya yaş filtre keki olabilirler. Cevherler bazen kuru öğütülerek bazen da yaş sistemde öğütülerek hazırlanırlar. Daha çok konsantreler filtre keki olarak elde edilirler. Düşük ya da yüksek orandaki nem peletlemeyi olumsuz etkiler (Şeşen, 1990).

3.1.2 Bağlayıcılar

Ham peletlerin hazırlanması, aglomerasyonun önemli bir basamağı olup hazırlık aşamasında bağlayıcı kullanımı gerektirir. Ham pelet yapısının oluşumunda bağlayıcı kullanım oranı filtre kekinin nemi ile doğru orantılıdır. Özellikle topakların büyüme hızı nem ile kontrol edilir. Bu nedenle bağlayıcı olarak kullanılan maddeler suyun akışkanlığını azaltacak nitelikte olmalı, peletlenecek malzemenin yapısal özelliklerini bozmamalı, peletleme işlemindeki diğer bölümlere uyum sağlamalıdır. Ayrıca peletlemede kullanılacak malzemenin seçiminde kolayca ve yeterli miktarda bulunabilmesi ve ekonomik olması en önemli etkenlerdir.

Bağlayıcı maddeler üç ana grupta toplanabilir:

1. İnorganik bağlayıcılar
2. Organik bağlayıcılar
3. Bentonit

İnorganik bağlayıcıların tersine, organik bağlayıcıların içinde bulunan bazı maddeler, peletleme işleminin ısısal bölümlerinde yok olmakta, ürün peletlerin yapısında bulunmamaktadır. Dünyada gerek bulunabilirliği gerekse ucuz olması nedeniyle bağlayıcı olarak bentonit kullanımı çok yaygındır. Bentonitin kullanılabilirliği genelde su emme yeteneğinden ileri gelmektedir. Bentonitin katılması ile hem suyun kalış süresi uzatılır hem de ek bağlayıcı kuvvetler elde edilir (Yıldız, 1990; Kawatra ve Ripke, 2002; Yoo ve Jo, 2003).

3.1.3 Bentonit

Başlangıçta Wyoming'de (USA) Ford – Benton yakınlarında bulunmuştur. Kolloidal özellik gösteren, plastisitesi yüksek bir kil çeşididir. Amerika'da Bentonit adı altında tanınmıştır. Bentonit volkanik külün yerinde ayrışmasıyla oluşan ve büyük ölçüde montmorillonit kil mineralinden oluşan su emip şişen toprağımsı bir madendir.

Kil mineralinin bir çeşidi olan bentonitin genel kimyasal formülü;

$(\text{Na,Ca})(\text{Al,Mg})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_6.n\text{H}_2\text{O}$ 'dur.

3.1.3.1 Sodyum Bentoniti

Genelde ağırlıklı olarak sondaj, döküm ve demir konsantrelerinin peletlenmesi gibi işlemlerde kullanılır.

3.1.3.2 Kalsiyum Bentoniti

Özellikle ağartma toprağı olarak işlenir ve kullanılır. Kalsiyum bentoniti su ile teması kendi hacminin 2-3 katı kadar şişer ancak bu oran sodyum bentonitinde 8-10 kata kadar ulaşabilmektedir. Rengi beyaz, gri, sarı, pembe, yeşil olabilir. Yoğunluğu $2,6 \text{ gr/cm}^3$ 'dür. İyonlaşma kapasitesi yüksektir [1].



(a)



(b)

Şekil 3.1 Bentonit türlerinin görüntüleri (a) Ca-Bentoniti, (b) Na-Bentoniti [3]

Bir kil çeşidi olan bentonit dünyada bir çok sanayi dalında kullanılmaktadır. Bunlar;

- Sondajlarda sondaj çamurunu jelleştirme,
- Döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanması,
- Demir cevheri konsantresinin peletlenmesinde, birleştirici ve bağlayıcı olarak,
- İnşaat mühendisliğinde temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığı elde etmede,
- Hayvan yemi yapımı,
- Yemelik sıvı yağların ağartılması,
- Şarap ve meyve sularının berraklaştırılması,
- İlaç, kağıt, lastik sanayinde dolgu maddesi olarak kullanımı,
- Çimento sanayinde, seramik sanayinde dolgu maddesi olarak kullanımı,
- Evcil hayvanların altlarına yayılacak atıkların kolay temizlenmesi,
- Petrol rafinasyonu,
- Atık suların temizlenmesi,
- Boya sanayinde ve yangın söndürücüler,
- Gübre yapımında ve toprak ıslahıdır.

Türkiye’de ise bentonitin en çok tüketildiği alanlar sondaj, peletleme ve döküm sanayileridir. Ayrıca yağların ağartılmasında kullanıldığı gibi temizlik maddeleri yapımında ve kağıt sanayinde de kullanılmaktadır. Bentonit ham, öğütülmüş yığın, torbalanmış ve aktifleştirilmiş halde satılmaktadır. Ülkemizde özellikle 1960’lardan itibaren bentonit tüketimi giderek artmıştır. Türkiye’de faaliyet gösteren bentonit firmalarının yaklaşık yılda 300×10^3 ton bir öğütme kapasiteleri vardır. Yıllık bentonit üretimimiz 600×10^3 ton civarındadır [4].

3.2 Peletleme İşlemi

Peletleme işlemi üç aşamada gerçekleştirilmektedir. Bunlar;

- Harmanlama
- Uygun bir cihazda (örneğin peletleme diskinde) malzemeye su ve bağlayıcı maddeler (bentonit, dolomit gibi) ilave edilerek yaş peletlerin üretilmesi,
- Yaş peletlerin uygun bir sıcaklıkta pişirilmesi (termik sertleştirilmesi)

Peletleme, ilk bakışta sinter gibi topaklama metodu olarak görülürse de sintere nazaran birçok metalürjik üstünlükleri vardır. Bunların başlıcaları şunlardır:

- a) Peletlerde demir (Fe) yüzdesi yüksek ve cüruf yapıcı maddeler azdır.
- b) Peletler içinde demirin oksitlenmesi fazla, yani Fe_2O_3 hakimdir.
- c) Cüruf yapıcı maddeler, pelet içinde homojen dağılma olduğundan, peletle, yüksek sıcaklıktaki bir fırında hızlı bir ergime sağlamaktadır.
- d) Peletler küresel biçimli ve birbirine yakın boyutlu olduklarından, yüksek sıcaklıklı bir fırında daha iyi bir gaz geçirgenliği ve daha düzgün bir gaz dağılışı sağlamaktadırlar.
- e) Sintere nazaran, peletlerin görünür yoğunluğu daha yüksektir (sinterinki 1,5-1,8, peletlerinki ise 2,0-2,4'tür). Dolayısıyla yüksek fırında, birim hacim başına %10-30 kadar daha fazla demir (Fe) içeren bir yükleme yapılabilmektedir.

Peletleme işlemi ile yüksek demir (Fe) içeren ve aynı zamanda boyut dağılımı dar limitler içerisinde kalan yüksek bir fırın hammaddesi meydana getirilmektedir. Pelet kullanan yüksek fırınlarda cüruf miktarı azalmakta, kok üretiminde tasarruf sağlanmakta ve pik üretimi kapasitesi de artmaktadır (Meyer, 1973) .

3.2.1 Harmanlama

Peletlemenin birinci kademesi karıştırma işlemidir. Karıştırma işleminde filtre keki bağlayıcı ve katkı maddeleri gerekli oranlarda en iyi şekilde karıştırılır. Peletlemede bant konveyörlü ve kanatlı olmak üzere iki tip karıştırıcı kullanılmaktadır.

3.2.2 Yaş Pelet Üretimi

Peletleme işleminde beslenen malzemeler, hazırlanış şekillerine göre kuru tanelerin yığını veya filtre keki olabilirler. Cevherler bazen kuru öğütülerek bazen de yaş sistemde öğütülerek

hazırlanırlar. Daha çok konsantreler filtre keki olarak elde edilirler.

Eğer kuru cevher parçacığı su ile temas ederse, parçacığın yüzeyi ıslanır. Cevher parçacığı su filmi ile kaplanır. Islanmış parçacıklar diğerlerine değdiğinde, su filminin yüzey gerilimi nedeniyle, sıvı köprüler oluşur. Parçacıkların yuvarlanma ünitesinin içindeki hareketi ve su damlacıklarının birleşmesi sonucunda, cevher taneleri birleşerek topaklanma oluşur.

3.2.3 Pişirme İşlemleri

Pişirme makinelerinde hava akışı malzeme akışına ters yöndedir. Peletlenmeden elde edilen yaş peletler bir veya birkaç bölmeli kurutma bölgesinde önce yüzey neminden, sonra kılcal sulardan arıtılır. 350-400 °C'de hidratlar bozularak hem peletin yapısını terk eder, daha yüksek sıcaklıklarda karbonat sülfat bileşikleri bozular, sülfür ortamdan uzaklaşır ve oksitlenme başlar, 1250-1350 °C'de manyetit cevheri gerekli direnci kazanır. Hematit cevherinin peletlenmesi, manyetite göre değişiklik gösterir. Hematitten üretilen pelet, direncini kristal büyümesinden ve yeniden kristalleşmeden kazanır (Ball vd., 1973, Tuğrul, N.,2005).

4. SU KİRLİLİĞİ

Yeryüzündeki sular güneşin sağladığı enerji ile bir döngü içinde bulunur. Bu döngüye “Hidrolojik Çevrim” adı verilir. İnsanlar, yaşamsal ve ekonomik gereksinimleri için, suyu bu döngüden alırlar ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye iade ederler. Bu işlemler sırasında suya karışan maddeler suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin değiştirerek “su kirliliği” olarak adlandırılan olguyu ortaya çıkarırlar. Artan nüfus ve gelişen endüstrileşme sonucunda yoğunlaşan su kullanımı, su kirliliğinin hızlandıran bir etken olarak karşımıza çıkar. Bu nedenle mevcut su potansiyelimizin bilinmesinde yarar vardır (Yalçın,1995).

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde (S.K.K.Y)’de ise “Su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik yönlerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının suya boşaltılması” şeklinde tanımlanmıştır (Özer,2000).

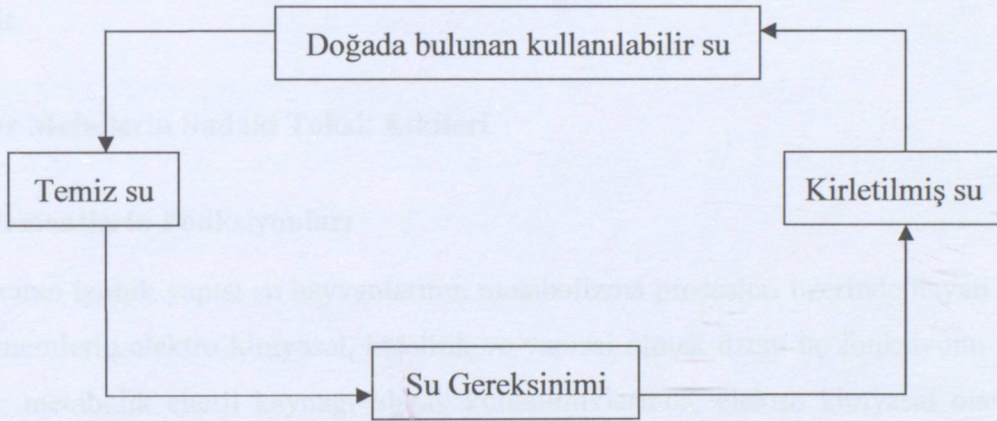
4.1 Suyun Kirliliği ve Önemi

Yeryüzündeki serbest su, dünya yüzeyinde 1100 m. kalınlığında homojen bir tabaka oluşturacak kadardır. Bu açıdan bakıldığında, yeryüzündeki suyun tüm insanlığın gereksinimlerini karşılayacak kadar çok olduğu ve dolayısıyla tükenmez bir kaynak oluşturduğu düşünülebilir. Ancak toplam su miktarının %97.6’si denizlerdeki tuzlu sudur ve bu sular insanların gereksinimlerini karşılamak açısından uygun niteliğe sahip değildir. Karalardaki toplam su miktarı yeryüzündeki suların %2.4’ünü oluşturmaktadır (Alpar,1967).

Karalarda ki suyun ancak %10 kadarı kullanılabilir tatlı su potansiyelini oluşturmaktadır. Bu miktar yeryüzündeki toplam su miktarının %0.3’ü kadardır. Günümüzde insanlığın toplam su gereksinmesi yılda 5500 km³ olarak hesaplanmaktadır. Bu gereksinme yeryüzündeki tüm akarsularda bir anda bulunan suyun üç katı olmakla beraber, yer altı suyu ile birlikte karşılanabileceği anlaşılmaktadır. Bu sonuç gelecekte artacak olan su gereksinmesinin karşılanmasının giderek daha büyük boyutlarda sorunlar yaratacağını ortaya koymaktadır (Alpar, 1967).

Susuz yaşam mümkün değildir. İnsan gıda almadan haftalarca yaşayabilir, fakat su içmeden ancak birkaç gün yaşamını sürdürebilir. Bu yüzden içme ve kullanma suyu sürekli ve güvenilir bir şekilde temin edilebilmelidir.

Bilindiği gibi insanların, içme, kullanma, endüstri ve tarımsal sulama gibi gereksinimlerini karşıladıktan sonra su çeşitli nitelik değişikliklerine (kirlenmeye) uğramaktadır. Bunun da ötesinde, kullanımından sonra su tekrar doğaya geri verilmekte ve böylece insan topluluklarının gereksinimlerini karşılamak için şiddetle ihtiyaç duydukları ve niceliksel açıdan kısıtlı oldukları önemle vurgulanan su kaynakları kirletilerek bunların kullanılabilir özellikleri yok olmakta, niteliksel açıdan çok olumsuz sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Görüldüğü gibi çeşitli kullanımlar sırasında su tüketilmektedir. Kısa zaman süreleri içinde yeryüzündeki toplam su kütlesi sabittir. Ancak suyun kullanılması genellikle bir nitelik değişikliğini beraberinde getirmektedir. Bu döngü Şekil 4.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Su gereksiniminin karşılanması ile su kirliliği arasındaki ilişki (Özer, 2000)

4.2 Atık Sular

4.2.1 Atık Suların Özellikleri, Sınıflandırılması ve Arıtılması

Endüstride ve kentlerde kullanıldıktan sonra atılan suya atık su denir. Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir (Ülküseven, 1993).

Sular, fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik kirlilik gösterebilir. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, saflık vs.) fiziksel kirliliğe neden olurken, ağır metaller ve

inorganik atıklar atık sularda kimyasal kirlilik yapar.

Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir (Ülküseven,1993)

1)Bozulmadan kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez.

Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

2) Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.

3) Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan cıva, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir.

4.2.2 Ağır Metallerin Sudaki Toksik Etkileri

4.2.2.1 Elementlerin Fonksiyonları

Kültür suyunun iyonik yapısı su hayvanlarının metabolizma prosesleri üzerinde hayati bir rol oynar. Elementlerin elektro kimyasal, katalitik ve yapısal olmak üzere üç fonksiyonu vardır. Elementler, metabolik enerji kaynağı olarak kullanıldıklarında, elektro kimyasal olarak rol oynarlar. Bütün temel elementler enzim aktivatörleri olarak davranırlar ve biyokimyasal reaksiyonları ayarlamaya yardım ederler, işte o zaman katalitik olarak rol oynarlar. Protein ve aminoasitler gibi maddelerin sentezinde pek çok element gereklidir. Bu ise elementlerin yapısal fonksiyonudur ve element son ürünün vazgeçilmez bileşenidir. Bilinen elementlerin çoğu tabii sularda bulunurlar. Pek çoğunun ölçülebilir etkileri yoktur ve büyük bir olasılıkla çok önemli değildirler.

Verilen bir X elementinin sudaki canlılar için önemi şu faktörlere bağlıdır:

- Eğer X elementi yoksa organizma büyüyemez ya da hayat çevrimini tamamlayamaz.
- Başka bir element X in yerini alamaz.
- X, organizmanın metabolik fonksiyonlarını direkt olarak etkiler.

Elementler hayvanlara, basit difüzyon ve aktif olarak alma şeklinde iki mekanizma ile girer.

Difüzyon olayında bir iyon sudaki yüksek konsantrasyonlu bölgeden hareket ederek daha seyreltik olan hücre sıvısına geçer. Aktif olarak alınmada ise, organizmada bir elementin konsantrasyonu düşünce o element sudan seçimli olarak ekstrakte edilir. Bu olay, sıcaklık

değişimine sıkı sıkıya bağlıdır ve 10 °C' lik bir sıcaklık artışı absorpsiyonu %100 azaltır. Aktif olarak alma, mevcut oksijene de bağlıdır.

4.2.2.2 Elementlerin Toksik Etkileri

Pek azı dışında, saf tuz çözeltileri su hayvanları için toksittir. Deniz suyundaki elementler, ancak iyonlar arası rekabetin tek bir iyonun zehirli etkisini ortadan kaldırdığı dengeli kombinasyonlarda besleyici ve hayatı devam ettirici özelliktedirler. Çok değerli iyonlar iki veya tek değerli iyonlardan daha kolay alınırlar. Bu hem katyon hem de anyonlar için geçerlidir. Bir hücre içindeki adsorpsiyon rekabeti aynı özellikteki iyonlar arasında görülür. Örneğin gerçek bir rekabet K^{+} ve Rb^{+} , Ca^{+2} ve Sr^{+2} gibi iyonlarda görülür. Bu gibi durumlarda ortamdaki bir iyonun fazlalığı diğer iyonun alınmasını azaltır.

4.2.2.3 Ağır Metallerin Toksik Etkileri

Cu, Cr, Pb, Hg, Zn gibi ağır metaller suda çok az miktarlarda bulunurlar. Bunların hepsi su hayvanları için toksittir. Çoğu 1 ppm sınırında öldürücüdür.

Çinko normal miktarlarda bazı enzimatik fonksiyonlar için gereklidir ve birçok proteinlerde yapı elementi olarak bulunur. Bakır bazı enzimlerde bulunur ve pek çok omurgasızın kan proteininde solunum pigmenti halinde mevcuttur.

Çinko ve bakır özellikle deniz balıklarındaki protozonlardan meydana gelen hastalıkların tedavisinde kullanılır. Burada metalin toksit etkileri bir süre sonra $CaCO_3$ ile çökelmeyle giderilir. Çinko ve bakır balıklarda aşırı salgılanmaya neden olur ve balıklara zararlı olan bazı organizmaları öldürürler.

Balıklarda görülen ağır metal zehirlenmelerinde bakır, solungaç yüzeylerinde çözünmeyen metalik bileşikler oluşturur. Başka bir görüşe göre solungaçlar içindeki proteinler kimyasal bozunmaya uğrar. Ayrıca bakırın, deniz balıklarının kan ve dokularında toplandığı gözlenmiştir.

$Pb(NO_3)_2$, $ZnSO_4$ ve $HgCl_2$ çözeltilerine konmuş bazı tatlı su balıklarında soluma hızının arttığı görülmüştür. Bu esnada oksijen harcama hızında düşme olur. Artan soluma hızı bakırla muamele edilmiş sulardaki balıklarda gözlenir. Ağır metaller solungaç üzerine çökerler ve salgıyı pıhtılaştırırlar. Böylece oksijen alınma zorlaşır.

4.2.2.4 Metal Zehirlenmesine Etki Eden Faktörler

Ağır metallerin toksisitesi pH, çözülmüş oksijen, sıcaklık, canlının (balığın vs.) büyüklüğüne oranla çözeltinin hacmi, çözeltinin yenilenme frekansı, çözeltideki diğer maddeler gibi faktörlere bağlıdır.

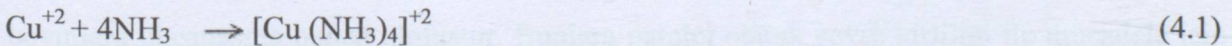
Suyun pH' ı en önemli faktör olabilir. Tatlı sular deniz suyundan biraz daha zayıfça tamponlanmıştır ve bu işlem görmüş tatlı su sistemlerinde ağır metal toksisitesinin etkileri görülür. Ağır metallerin destile ve yumuşak sularda sert ve bazik sulara göre daha toksit olduğu sanılmaktadır.

Yüksek miktarda çözülmüş oksijen bakırın toksit etkilerini bir dereceye kadar azaltarak solunumu kolaylaştırır. Su yüzeyinin kuvvetli bir şekilde karıştırılması suyun pH' ını düşürecek ve bakır çözünür halde tutacak olan serbest CO₂ birikimini önler. Sıcaklık artışı ağır metallerin balıklara karşı olan toksitliğini çoğaltır.

Kurşun tuzlarının toksisitesi su miktarı azaldıkça ve balığın büyüklüğü arttıkça azalır. Ayrıca kurşun salgıyla balık üzerinde çöktürülerek zehirliliği giderilir.

İşleme sokulan suyun sık sık değiştirilmesi de toksisiteye etki eden bir faktördür. Eğer su değiştirilmezse balıklar salgı salarak metal iyonları çöktürerek kısmen toksisiteyi azaltırlar.

İki ağır metal ya da bir ağır metalle başka bir madde arasındaki sinerjik etkiye gelince örneğin bakır - çinko kombinasyonları bazen tek başına çinko veya bakırdan daha zehirlidir. Başka bir örnek ise bakır ile amonyaktır. Cu⁺² iyonlarının amonyağa karşı affinitesi büyüktür. Bu iyonlar NH₃ ile birleşerek [Cu (NH₃)₄]⁺² bakır tetramin kompleksi verir.



Bu kompleks toksisite olarak bakıra eşdeğerdir (Mutluay, H., 1996).

Ağır metaller hidrojeokimyasal döngüleri büyük oranda insanlar tarafından hızlandırılan elementler grubuna dahildir. Bu nedenle son yıllarda çevreyi oluşturan zincirin her halkasına girmişlerdir. Söz konusu elementlerden bazıları canlı dokularında iz-element veya mikro-element olarak adlandırılmakta ve kültür bitkileri tarafından küçük çapta da olsa besin amacı ile adsorbe edilmektedirler. İnsan ve hayvan dokularında da bu elementlerin bir kısmı iz düzeyde gereklidir. Ancak gerek biyolojik birikim süreci ve gerekse canlıların bu elementlerin

yoğunlukla buldukları ortamlarda direkt olumsuz etkileri altında kalmaları önemli bir çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır. Üstelik bu etkinin doğal ortamlarda kalıcı olabileceği göz önünde tutulursa, meselenin boyutları daha da iyi bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

Endüstriyel tesislerden yeterince arıtılmadan deşarj edilen ağır metal içeren atık suların alıcı ortama verilmesi önemli çevre problemleri oluşturmaktadır. Alıcı ortamlara ulaşan ağır metaller dolaylı veya direkt olarak canlılara geçmekte, zamanla birikim yapmakta ve zehir etkisi göstermektedir. Ağır metal içeren sulama suları ile sulanan tarım alanlarında yetişen sebzelerde bu elementlerin tespit edilmesi, beslenme zincirine girdiğini göstermektedir.

Ağır Metallerin belirli dozlarda organizma üzerinde zehir etkisi gösterdiği bilinmektedir. Toksik madde veya zehir, küçük miktarlarda dahi alındığında hayati ve ona yön veren temel metabolik ve fizyolojik süreçleri olumsuz olarak etkileyen bileşiklerdir. Toksik bir madde mutlak surette ölüme neden olan madde değildir. Etkisi hızlı veya yavaş şekilde ortaya çıkabilir.

Yerkürede gerek doğal ve gerekse yapay yollarla sağlanan bileşiklerin ne kadarının toksik olmadığı konusundaki ayırım net değildir. Çünkü toksisite göreceli bir terim olup, birçok faktöre bağlılık gösterir. Kimyasal maddelerin zehir etkisi yaratmasına neden olan en önemli unsur da, maddenin dozudur. Doğal olarak toksik madde riski tanımlamasına sahip olan bütün kimyasal bileşiklerin daha fazla dozu, daha fazla toksisiteye neden olmaktadır. Bu nedenle toksisite ile ilgili olan terminolojide, toksik doz tanımlanmasından bahsedilmektedir [5].

4.2.3 Atık Su Arıtma

Alıcı ortamların hızlı sanayileşme ve nüfus artışı ile hayat standardının yükselmesine bağlı olarak çeşitli atıklarla kirletilmesi, bu ortamlardaki çevre kirliliğinin son yıllarda ciddi boyutlara ulaşmasına neden olmuştur. Bunlara paralel olarak çevre kirliliği ile mücadele için özellikle su kaynaklarının (deniz, göl, nehir vb.) kirlenmesinin önlenmesi ile su kirliliği yükünün azaltılması amacıyla yürütülen çalışmalarda artmıştır. Çevre sularında zehirli özelliklere sahip ağır metallerin (kadmiyum, kurşun, arsenik, uranyum, demir, bakır, çinko, mangan, cıva vb.) bulunması birçok yaşam türü için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Bu sulara bulunan organik kirleticilerin biyolojik olarak bozularak zararsız hale getirilebilmesi mümkün iken, ağır metallerin bu yol ile zararsız bileşimlere dönüşmesi söz konusu değildir. Bu özelliğinin de katkısıyla ağır metal kirliliği içeren atık su, insan ve çevre sağlığı için oldukça tehlikeli olmaktadır (Özer, 2000).

Çeşitli yollarla su kaynaklarına ulaşan ağır metaller, suda yaşayan tüm canlı organizmalarda zamanla önemli ölçüde birikim gösterirler. İnsanların bu tür ortamlarda yetişen su ürünleri ile beslenmeleri, vücuda alınan ağır metalin cinsi ve miktarına bağlı olarak önemli sağlık sorunları ile karşılaşmalarına neden olmaktadır. Atık su arıtımında temel amaç, suyun kirlilik derecesinin kullanım yerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Bu amaca yönelik olarak uygulanan başlıca üç çeşit arıtım yöntemi vardır. Atık suları arıtmak için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar başlıca; mekaniksel arıtma, fizikokimyasal arıtma ve biyokimyasal arıtmadır (Yalçın,1995).

5. BAZI AĞIR METALLER VE ÖZELLİKLERİ

5.1 Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri



Şekil 5.1 Krom Cevheri, Kromit ($\text{FeO Cr}_2\text{O}_3$) [6]

Simgesi	: Cr
Kromun diğer isimleri	: Chrome, khromoa ve Frenck
Renk	: Mavimsi beyaz parlak renkli bir metal
Atom Numarası	: 24
Atom Ağırlığı	: 51,996
Atom Hacmi	: 7,23
Özgül Ağırlığı	: 7,19 gr/cm ³
Erime Noktası	: 1907 °C
Kaynama Noktası	: 2671 °C
Elektron Biçimlenmesi	: [Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Yükseltgenme Dereceleri	: 2+, 3+ ve 6+
İzotopları	: 43-54
Başlıca Kararlı İzotopları	: 46-49, 51, 55, 56
Elektrik İletkenliği	:12

Kristal Yapısı : İki kristal biçimi vardır; gövde merkezli kubik(alfa) ve yakın birleşmiş hegzagonaldir (beta, 1850 °C' nin üstünde kararlı).

Periyodik sistemde yeri : Periyodik tablonun 4. periyot VI B grubunda yer alan kimyasal element, yer kabuğundaki en bol bulunan elementler arasında 17.sırada gelir ve doğada serbest halde değil başta oksijen olmak üzere başka elementlerle birleşmiş halde bulunur. En önemli cevheri kromit mineralidir (FeO.Cr₂O₄). Yüksek tenörlü cevherleri yaklaşık, %42-56 Cr₂O₃ ve %10-26 FeO ile değişen miktarlarda MgO, Al₂O₃ ve SiO₃ içerir.

Aktivitelere : Cr²⁺, Cr³⁺,e hızla okside olmasına karşılık Cr⁶⁺, Cr³⁺,ya yavaş indirgenir. Cr³⁺, Cr(OH)₃ veya Cr₂O₃ formuna hidroliz olurlar. Uçuculuğu önemsizdir. Organik maddeler üzerinde adsorpsiyon biyolojik birikime sebebiyet verirler. Metal normal sıcaklıklarda deniz suyuyla ve nemli ya da kuru havayla tepkimeye girmez. Krom oda sıcaklığında seyreltik HCl ve H₂SO₄ içinde yavaş çözünür, buna karşılık dumanlı HNO₃ ve kral suyundan etkilenmez. Kostik alkaliler ve alkali karbonatlardan etkilenir. Bazı yükseltgeyici maddeler metal üzerinde ince bir oksit katmanı oluşturarak metali sülfürik asit gibi seyreltik minerallere karşı da edilgen duruma getirir (Ün,1968: Budavari vd., 1989).

5.1.1 Su Kalite Kriterleri

İnsan sağlığı için, Cr³⁺,e izin verilen konsantrasyon, 170 µg/L; Cr⁶⁺,ya izin verilen konsantrasyon ise 50 µg/l.' dir (Chapman, 1996). Krom havada, toprakta, bazı yiyeceklerde ve biyolojik sistemlerin çoğunda bulunur.

İnsanlar için çok gerekli olan bir eser element olarak bilinir. Krom doğal sularda çok nadiren bulunur. Yüzeysel sularda konsantrasyonu genellikle 0,010 mg/l' dan daha azdır. Deniz suyunda, diğer elementler arasında yer alır ve genellikle 0.001 mg/l konsantrasyonun oldukça altında bulunur. Krom doğada en yaygın olarak Cr⁺³ şeklinde bulunur.

5.1.2 Kromun Bileşikleri

Krom bileşiklerinde çoğunlukla +2, +3 ve +6 değerlikte bulunur. Ayrıca +1, + 4 ve +5 değerlikli olduğu birkaç kararlı bileşiği de vardır. +6 değerlikli durumunda bulunduğu en önemli bileşikler kromat (CrO₄²⁻) ve bikromat (Cr₂O₇²⁻) iyonlarıdır. Bu iyonlar sanayide kullanılan bir dizi tuz oluştururlar.

Kromun en stabil bileşiği +3 değerlik aldığı bileşikleridir (ATSDR, 1998). Kromlu bileşikler oksitlenmeye son derece yatkındır. Krom +3 değerlikli tuzlarından klorür, sülfat ve nitrat

tuzlarının suda çözünebilmelerine rağmen, baryum kromat suda çözünmez. Krom +3 değerlikli tuzları bazik çözücülerde az, asidik çözeltilerde çok çözünür. Krom +6 değerlikli tuzlarından potasyum, sodyum ve amonyum tuzları suda çözünür.

5.1.3 Kromun Kullanım Alanları

Kroma endüstrinin hemen her dalında rastlanır. Krom, atmosfer korozyonuna, kimyasal etkenlere, yükseltgenmeye (koruyucu oksit filmi), aşınmaya karşı yüksek bir direnç göstermesi ve çok sert olması nedeniyle çelik ve öteki metallerin korunmasında kaplanmasında, kaplama olarak yaygın bir şekilde kullanılır.

Krom +6 değerlikli tuzları yaygın olarak metal temizleme ve kaplama işlemlerinde, alüminyumun anodik oksidasyonunda, bağlama maddesi olarak deri endüstrisinde, boyaların, boyar maddelerin, patlayıcıların, seramiklerin, kağıt üretiminde kullanılmaktadır (Baykut, 1987). Diğer taraftan krom +3 değerlikli tuzları, yaygınlığı daha az bir şekilde mordanlama maddesi olarak tekstil boyamasında, seramik ve cam endüstrisinde ve fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır (Adato, N., 1993). Ayrıca ısı değiştiricilerin korozyon inhibitörü olarak soğutma sularında pompaları korumada, metalürjide de ferrokrom, silikokrom, ferrosilikokrom, özel çelik ve metalik krom alaşımının üretiminde kullanılır. Çok sık olarak krom atıklarının başlıca kaynağı, metal kaplama işlemlerinde kullanılan kromik asit banyosu ve durulama suyudur. Çok geniş kullanım alanı bulan bu ağır metalin çevreye geçişi de aynı oranda fazladır.

Kromun kaynaklandığı endüstriler ise; tersane, oto ve diğer yıkamalar, kömür madenciliği, inorganik kimyasal madde üretimi, bobin kaplama, elektrik, elektronik, dökümhaneler, porselen emayeleme, tutkal ve odun kimyasal maddeleri, ilaç üretimi, cevher zenginleştirme, organik kimyasal maddeler ve plastik, petrol rafineleri, lastik işlemleri, sabun ve deterjan, kereste ürünleri, elektrik güç istasyonlarıdır.

5.1.4 Kromun Sulu Sistemleri ve Atıklardaki Durumu

Krom sulu sistemler içinde hem krom +3 değerli hem de krom +6 değerli iyon halinde bulunur. Başlıca endüstriyel atıklar içerisinde mevcut olan altı değerlikli krom özellikle kromat (CrO_4^{2-}) ve bikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) halinde bulunmaktadır. Krom bileşikleri soğutma suyuna korozyonu önlemek amacı ile ilave edilmektedir. Ayrıca mürekkeplerin; boyar maddelerin ve boya pigmentlerinin imalatında, krom dibağlanması, alüminyumun elektrolitik oksitlenmesi ve diğer metallerin temizlenmesi, kaplanması ve elektrolitik kaplanması

işlemlerinde kullanılmaktadır. Çok sık olarak krom atıklarının başlıca kaynağı, metal kaplama işlemlerinde kullanılan kromik asit banyosu ve durulama suyudur (Gölhan, 1970).

5.1.5 Kromun Canlılar Üzerine Etkisi

Kromun zehirliliği, temasta olduğu maddelere, kromun oksidasyon durumuna ve ortamın pH'ına göre değişiklik göstermektedir.

A)Eysel Suların Sağlanması

1962 yılında tespit edilen Avrupa içme suyu standartları 6+ değerli krom için 0,05 mg/l.' lik bir sınır tespit etmiştir. Hayvanlar üzerinde yapılan denemelere dayanarak, insanın zararlı bir psikolojik etkiye maruz kalmadan +6 değerlikli krom içeren içme suyunu içebildiğini göstermiştir (Kee Mc ve Wolf, 1972).

B)Balıklar ve Sudaki Diğer Canlı Hayat

Krom tuzlarının su canlıları üzerine olan zehirliliği, maddelerin türü, sıcaklık, ortamın pH'ı, kromun değerliliği, özellikle sertliğe bağlı olarak büyük değişiklikler göstermektedir. Balıklar krom tuzlarına nispeten dayanıklıdır. Ancak daha düşük yapıdaki su canlıları son derece hassastır. +6 değerlikli kromun balıklar üzerine +3 değerlikliden daha fazla toksit etkisi olduğu gösterir bir sonuca ulaştıran herhangi bir delil yoktur.

Verilen bilgilere dayanarak aşağıdaki krom konsantrasyonlarında krom +3 veya krom +6'nın balıklara ve diğer sudaki canlılar üzerine bir tehlikesi olmayacağı görülmektedir.

Balık yaşamı : 1 mg/l.

Diğer su canlıları : 0,05 mg/l.

5.1.6 Kromun Toksitesi

Endüstride kroma maruz kalma, elektroliz tekniği ile (kromaj) kaplamadan da olur. Burada ince taneli kromik asit tozlarına maruz kalınır. Endüstride başlıca absorpsiyon soluma yolu ile olmaktadır. Suda çözünenleri deri ile absorbe olabilir (Kocaoba, 1999).

Kromik asit ve bikromatlarla meydana gelen zehirlenmeler sonucu, meslek hastalıkları olarak kabul edilen lezyonlar oluşur. Bu lezyonlar, burun veya deri yaraları ve kalıcı tekrarlayan egzamalar halinde deri ile ortaya çıkar (güvercin gözü) ve çok acı verir.

Krom çoğunlukla biyolojik materyallerde, proteinlerde, nükleik asitlerde ve çok çeşitli düşük

molekül tartılı ligandlarda + 3şeklinde bulunur. + 6değerlikli şekli oksidasyon potansiyeli ve biyolojik membranlardan kolaylıkla geçebilmesi nedeni ile +3 değerlikli halinden çok daha zehirlidir (Aydın ve Baykut, 1987). Ağız içi ve cilt üzerine doğrudan temas eden krom bileşikleri alerjik dermatit yaralara yol açabilir. Toz ve dumanların solunması ile şiddetli solunum yolu iltihapları, burun iltihapları ve yırtılmasına neden olmaktadır. Akciğer iltihabı sonucu akciğer kanserinin meydana gelebileceği bildirilmiştir. Kromik asit nefes darlığı krizlerine yol açar. Krom bileşiklerini yapan fabrikalarda, boya üretilen yerlerde çalışan işçiler arasında geç ve yavaş zehirlenme olayları görülmüştür. Bu kişilerde, ellerde ve ayaklarda soğuma, titreme görülmektedir (Baykut vd., 1987; Dökmeci, 1988).

5.2 Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri



Şekil 5.2 Bakır Cevheri [7]

Simgesi	: Cu
Atom numarası	: 29
Atom ağırlığı	: 63,546
Atom hacmi	: 8,96
Erime noktası	: 1083 °C
Kaynama Noktası	: 2595 °C
Elektron Biçimlenmesi	: [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Yükseltgenme dereceleri	: +1, +2
İzotopları	: 63(%69,09), 65 (%30,91)
Yapay radyoaktif izotopları	: 58-62, 64, 66-68

Periyodik sistemde yeri : 4. periyot IB grubunda olan bakır, soğuk HCl yada seyreltik H₂SO₄ ile çok yavaş, seyreltik HNO₃, sıcak konsantre H₂SO₄ ve HBr ile hızlı reaksiyon verir. Amonyakta yavaş çözünür. Suda çözünen bakır tuzları NaOH ile mavi-yeşil bir çökelti verirler. Al, Fe veya Zn, bakırı çözeltilerinden metalik bakır olarak çöktürürler (Budavari et al., 1989).

5.2.1 Bakırın Bileşikleri

Bakır +1 değerlikli ve bakır +2 değerlikli olmak üzere iki seri bakır bileşiği vardır. Oksijenli tuzlar karşısında yalnızca bakır +2 bileşikleri kararlıdır. Bakır +1 ve bakır +2 iyonlarının yarıçaplarının küçük oluşu, bakırın alıcı bir şekilde birçok komplekse katılmasını sağlar.

5.2.2 Bakırın Canlılar Üzerinde Etkisi

Bakır en çok karaciğer, beyin, kalp ve böbreklerde olmak üzere insan organizmasının hemen hemen bütün dokularında bulunur. Kandaki ortalama bakır miktarı %100 mikrogram kadardır. Bakırın hemoglobin sentezinde de önemli rolü vardır. Organizmanın günlük bakır ihtiyacı 2-2,5 mg kadardır. Besinlerle organizmaya yeteri kadar besin girer.

5.2.3 Bakırın Kullanım Alanları

Bakır; bronz, pirinç ve diğer bakır alaşımlarında, elektrik iletkenlerinde, oto radyatörlerde, elektrolit kaplamada ve bakır tuzlarının elde edilmesinde kullanılır. El sanatlarının yapımında da yaygın olarak kullanılmaktadır (Budavari et al., 1989; Baykut, 1987).

5.2.4 Bakırın Sulu Sistemlerde ve Atık Sulardaki Varlığı

Su kirliliği kontrol yönetmeliğine uymak için, atık boşaltım sistemine verilmeden önce bu değer 10 mg/l' ye düşürülmelidir. Direk olarak yüzey sularına (dere, göl, deniz) verilmesi durumunda ise atık sudaki bakır konsantrasyonu 3mg/l' yi geçmemelidir.

Tabi olarak sularda bakıra pek rastlanmaz. Ancak göletler, barajlar ve depolarda yosunların üremesine karşı kullanılan bakır sülfat eriyiğinden veya bakır miktarının 0,2mg/l' yi aşmaması arzu edilir (Aydın ve Baykut, 1987).

5.2.5 Bakırın Toksikitesi

Metalik bakırın yutulmasının toksit etkisi yoktur. Mineral tuzları ve özellikle çözünebilir nitelikteki tuzlar zehirlenmelere yol açarlar. 10 gr. bakır sülfat yada 15gr. bakır karbonat

öldürücü olabilir. Bakır tuzlarıyla akut zehirlenmeler endüstriyel atıkların yada bakır sülfatın ağızdan alınmalarıyla ağır tablo şeklinde bazen ölümlerle sonuçlanmaktadır. Oral akut zehirlenmelerinde bakırın toksit etkisi nedeniyle kısa sürede mavi-yeşil renkte kusma ve şiddetli bağırsak hastalığı bulguları oluşarak vücut ısısının çok azalmasının görülmesiyle şekillenir.

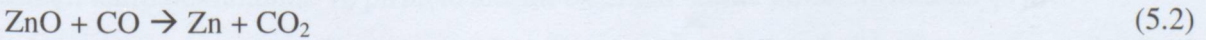
5.3 Çinkonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri



Şekil 5.3 Çinko Cevheri, Sfalerit (ZnS) [8]

Sembol	: Zn
Atom numarası	: 30
Atom ağırlığı	: 65.409 gr/mol
Oda koşullarında (25°C 298 K)	: Parlak açık gri renkli metal

Çinko metali 1746 yılında Andreas Maggrat tarafından keşfedilmiştir. Çinko metali saf olarak çinko oksidin karbon veya karbon monoksit ile indirgenmesi ile elde edilir.



Yoğunluğu	: 7.140 g/ml
Erime noktası	: 419.53 °C (692.68K)
Kaynama noktası	: 907°C (1180K)
Molar hacmi	: 9.16 ml/mol
Mineral Sertliği	: 2.5

Özgül ısı : 0.390 J/gK

Isı iletkenliği : 1.20 W/cmK

Buharlaştırma Entalpisi : 119 kJ mol⁻¹

Atomlaşma Entalpisi : 131 kJ mol⁻¹

Sıcaklık, çinkonun erime noktasının üzerinde tutularak buharlaşan çinko soğutularak sıvı halde toplanır. Bu yöntemde kayıp çok olduğu için son zamanlarda ZnSO₄ bileşiğinin elektrolizi ile saf olarak eldesi tercih edilmektedir. Kompleks cevherlerden yapılan bakır bazlı alaşımların üretiminde ortaya çıkmasına rağmen, metalik çinkonun üretimi hakkında kesin bir bilgi mevcut değildir. M.Ö. 1000 yıllarında Çinlilerin ve 14. yy da Hindistanlıların metalik çinko ürettikleri ileri sürülmektedir. Avrupa'da Löhyenns ilk kez Goslar da metali bulmuştur (1617) ve muhtemelen ismini de vermiştir. İlk çinko üretimi distilasyonla yapılmış ve işletme 1743' de Bristol' de açılmıştır. Miktar olarak en çok üretilen 3. renkli metal olan çinkonun yeryüzündeki ortalama konsantrasyonu 70 ppm' dir. Toplam rezerv 180x106 ton olarak tahmin edilmektedir (Habashi, 1997).

5.3.1 Çinkonun Kullanım Alanları

Çinko en çok galvanizlemede kullanılmaktadır. İnşaat sektöründeki galvanizli saclar ve konstrüksiyon malzemeleri ile elektrik ve diğer hava hat direkleri galvanizlemenin en çok kullanıldığı alanlardır. Pirinç alaşımı ile özellikle otomotiv sanayinde döküm kalıpları yapımında kullanılan çinko alaşımları çinkonun kullanıldığı diğer önemli alanlardır. Çinko oksit yağlı boya ve lastik üretiminde kullanılmaktadır. Çinko demir konstrüksiyon malzemelerinkine kıyasla daha elektronegatif olduğundan çinko kaplamalar çelik yapılar için çok iyi korozyondan korunma sağlarlar ve bu özellik en önemli kullanım alanını oluşturur. Diğer taraftan düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır [9].

Çinko beyazı veya Çin beyazı olarak bilinen çinko oksit (ZnO), boya pigmenti olarak kullanılır. Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksitliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksitliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatin (ZnCrO₄) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn²⁺ yüzünden değil anyonik CrO₄ bileşeni nedeniyle. Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmektedir. Besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir [10].

5.4 Ağır Metallerin Türkiye ve Çeşitli Ülkelerdeki İçme Suyu Standartları

Türk standartları, Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Avrupa Birliği (EU), Kanada, Amerika Birleşik Devletleri ve Rusya' nın kabul etmiş oldukları nikel, bakır, kurşun, kadmiyum, krom ve çinko metalleri için içme sularında (genel olarak içme, yemek yapma, temizlik, vb. için kullanılan sular) müsaade edilen maksimum konsantrasyonlar Çizelge 5.1' de verilmiştir. TS 266' ya göre tavsiye edilen miktarları aşmayan su kaynaklarının varlığı halinde bu miktarlardan fazla madde bulunduran sular içilmemelidir. Belirtilen miktarlardan fazla madde bulunduran sular içme suyu olarak kullanılamazlar (Chapman, 1996).

Çizelge 5.1 Türkiye ve çeşitli ülkelerde içme sularındaki maksimum konsantrasyonlar

	WHO (mg/l)	EU (mg/l)	Kanada (mg/l)	USA (mg/l)	Rusya (mg/l)	Türk Standartları (mg/l)
Ni	0.02	0.05	-	-	0.02	-
Cu	2	0.1-0.3	1.0	1	2.0	1.5
Pb	0.01	0.05	0.05	0.015	0.01	0.05
Cd	0.003	0.005	0.005	0.005	0.003	0.005
Cr	0.05	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05
Zn	3	0.1-5.0	5.0	5	5.0	15

6. ADSORPSİYON

6.1 Adsorpsiyona Giriş ve Adsorban Malzemelerin Yapısı

Adsorpsiyon, gaz, buhar ve sıvıların adsorban adı verilen katı maddelerin yüzeylerinde toplanmasıdır (Özer, 2000).

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde ise buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir.

İster granüler ister toz halinde olsun, katı bir adsorbanın düşük de olsa dış yüzeyinde bir adsorpsiyon kapasitesi vardır. Bütün sorbentler hacimce %5-60 arasında mikro gözenek fraksiyonu içerir. Bu mikro gözeneklerin çapı 150 Å' den daha büyük ise mikro kristalize ve gözenekli yapıda; çap 5 Å kadar ise reçinemsî ve geçirgen yapıdadır. Çözünen ilk adsorban arasındaki moleküller arası çekim, gaz veya sıvı içerisindeki yabancı maddeleri adsorbanın yüzeyinde tutarak sıvının bu maddelerden arıtılmasını sağlar. Çizelge 6.1'de akışkan türüne ve adsorbanın yapısına göre adsorpsiyon-absorpsiyon işlemleri verilmiştir (Perry, 1963).

Çizelge 6.1 Adsorpsiyon-absorpsiyon işlemlerinin sınıflandırılması (Perry, 1963)

Akışkan Faz	Adsorban (Katı Faz)		Karışmayan veya Uçucu Olmayan Sıvı ile Dolu
	Akışkanla Temasta Bulunan Boşluklar		
	Reçinemsî	Mikro kristal	
Sıvı	İyon değiştirme	Adsorpsiyon (yüzeylerde veya kristal)	Partisyon ekstraksiyonu
	Ekstraksiyon	Diyaliz	
Gaz	Absorpsiyon	Adsorpsiyon	Partisyon absorpsiyonu

Adsorpsiyon için mikro kristal yapıda doğal veya sentetik materyallerden yararlanılır. Çözünenin seçici olarak adsorban tarafından tutulması kristal içerisindeki gözenek yüzeylerinde gerçekleşir. Silindirik etkin gözenek çapı 200 Å veya 2×10^{-6} cm' den daha az olan gözeneklerin yüzey alanı $100 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ e kadar kabul edilir. Yüksek sıcaklıklarda (genellikle 200°C' nin üstünde) bir gerçek reaksiyon veya kimyasal bağlanma sonucu oluşan adsorpsiyon kemisorpsiyon olarak isimlendirilir. Ayırmalar kimyasal bağlardan daha zayıf ve daha az spesifik çekim kuvvetleri ile oluşuyorsa fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Gaz

moleküllerinin kondenzasyonu veya bir çözeltiliden kristallenme adsorpsiyon ile analogdur. Adsorbanın seçimli davranışı katı yüzeyine genellikle bir molekül mesafesindeki tabakada gerçekleşirse de zaman zaman seçimlilik üç veya dört molekül mesafesine kadar devam edebilir. Herhangi bir madde için bir katının adsorpsiyon kapasitesi, akışkan fazdaki çözünmüş maddenin konsantrasyonu ile artar.

Aktif karbon, silikajel, aktif alümine, killer çok bilinen ve kullanılan adsorbanlardır. Sentetik adsorbanların önemli bir sınıfı olan elekler ısıtılarak kristal suyu uzaklaştırılmış, alüminosilikatlardır. Bunlar moleküler çapta ve tek tip boyutta gözeneklere sahip oldukları için yüksek porozitelidirler. Bunlar sadece küçük molekülleri adsorplarlar ve molekülün şekline göre seçimlilik gösterirler. Bu nedenle doymamış ve polar moleküllere karşı özel bir ilgisi vardır. Kristal (kafes) boşluğunun çapı alüminosilikatın sodyum veya kalsiyum formunda olup olmamasına bağlı olarak 4-5 Å'dur. Bu yöntem özellikle gazların arıtılmasında ve organik sıvıların kurutulmasında kullanılır.

Dispers jel diyaliz (Particulate-gel dialysis) moleküler boyutuna dayanan ve sıvı akışkanlarla çalışılan diğer bir ayırma türüdür. Bunlar geçirgen taneciklerdir ve örneğin selüloz gibi membran diyalizinde kullanılan, kuvvetle solvatize edilmiş maddelerdir. Bu granüller 10-15 Å çapına kadar iyonik veya moleküler maddeleri tutar, daha büyük molekülleri geçirir.

Yüzey gerilimindeki değişiklikten meydana gelen adsorpsiyon ve elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon olmak üzere yüzey gerilimindeki çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeyindeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir (Yalçın, 1995).

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenecek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise bir çok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre bir çok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır.

Adsorplayıcı katılar: Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olan veya olmayan tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan tabii katılara örnek; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri sentetik

katılara ise aktif kömürler, moleküler elekler (sentetik zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı seramikler verilebilir. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerlerini andıran gözenekli yapıya sahiptir.

Adsorpsiyonun sanayide kullanıldığı alanlardan bazıları şunlardır; hava ya da diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan safsızlık ve kokuların giderilmesi ve hidrokarbon gazların flaksiyonu adsorpsiyon tekniği ile yapılan işlemlerdir. Şeker çözeltilerinde ve petrol ürünlerinden rengin giderilmesi, suyun istenmeyen renk ve kokudan arındırılması, gaz halinden çözünmüş nemin uzaklaştırılması, sıvı adsorpsiyonuna örnek olarak verilebilir.

Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır (Demir, 2005):

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (iyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki bağ dipol- dipol etkileşmesi ve Van der Waals kuvvetleri sonucunda oluşan adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller yüzeyin belli bir bölgesinden çok tüm yüzeyde dağılım gösterirler. Bu nedenle ideal adsorpsiyon olarak kabul edilir.

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlüdür. Çünkü enerji ihtiyacı azdır. Proses esnasında açığa çıkan ısı 2-5 kcal/mol' dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir ancak elektrostatik kuvvetler etki etmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok hızlı olduğundan gözlenen hız, adsorpsiyon süreci yerine moleküllerin yüzeye aktarım hızıyla kontrol edilir. Bu tip adsorpsiyonda adsorplanan gaz miktarı sıcaklık arttıkça azalır. Kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemli değildir.

Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorban ile adsorplanan arasında elektron aktarımı ile gerçekleşen, yani kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyondur. Aynı zamanda aktifleşmiş adsorpsiyon veya kemisorpsiyon adı da verilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal tepkimenin ısı kadar olup, 10-50 kcal/mol' dür. Kimyasal adsorplanmış moleküller yüzey üzerinde serbest harekete sahip

değillerdir. Adsorplanmış tabaka moleküler kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilirler ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üstündeki sıcaklıklarda tepkime hızla gelişir. Bu tip adsorpsiyon, maddenin kaynama noktasının, hatta kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda da gerçekleşir (Özer, 2000).

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorbant ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbant ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Demir, 2005).

6.2 Adsorban Materyallerin Fiziksel Özellikleri

Çizelge 6.2'de ticari olarak kullanılan sorbentlerin fiziksel özellikleri verilmiştir (Perry, 1963). Adsorbanların yoğunluğu verilirken genellikle yığın yoğunluğu (bulk yoğunluğu) ρ_b kullanılır. Bir kolona doldurulmuş adsorban söz konusu olduğunda kolon içerisindeki birim hacimdeki kuru madde ağırlığı yoğunluk yerine kullanılır. Kuru tanecik yoğunluğu (dry particle density) ρ_p , ρ_b ile bağıntılıdır. Tanecikler arasındaki boşluk fraksiyonu ϵ ise;

$$\rho_p (1 - \epsilon) = \rho_b \quad (6.1)$$

Katının kristal yoğunluğu (Crystalline density) özellik tablolarında verilmiştir ve partiküllerin iç parazitesi x olarak gösterildiğinde;

$$\rho_c (1 - x) = \rho_b \quad (6.2)$$

Benzer şekilde belirli bir taneciğin yaş yoğunluğu (wet density) ρ_w bu faktörlere ve ıslatıcı sıvının yoğunluğu (liquid density) ρ_f ile bağlı olarak aşağıdaki denklemde verilebilir.

$$\rho_w = \rho_p + \rho_f \cdot x \quad (6.3)$$

Daha az kesin bir bağıntı kuru katının birim ağırlık başına kuru katının birim ağırlıktaki gözenek yüzey alanı σ ile ortalama gözenek yarı çapı \bar{r} arasında verilir.

$$\sigma = (\text{sabit} \cdot x) / \rho_p \bar{r} \quad (6.4)$$

Denklemdaki "sabit" değeri farklı poröz sorbentler için değişik olabilir ama genellikle düzeyindedir.

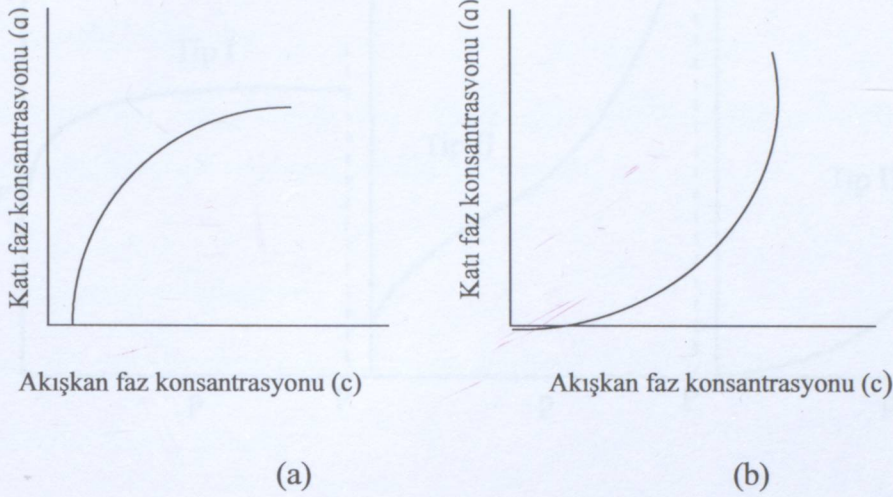
6.3 Adsorpsiyon İçin Denge Bağlıları

Sıvı ve gaz ile muamele edilen katı adsorbanın performansı dört faktöre bağlıdır: Bağımsız olarak tanımlanabilen katının stokiometrik kapasitesi; stokiometrik kapasitenin tam olarak kullanılmasını sınırlayan denge davranışı; sistemin performansını daha fazla sınırlayan hız davranışı ve prosesin düzenlenmesidir.

Bazen bir katının pratik (gerçekleşebilir) kapasitesi sabittir. Bazı hallerde ise etkin kapasite beslemedeki çözülmüş madde konsantrasyonu ile değişir, bu nedenle kapasite denge davranışı tarafından belirlenir.

Yalnızca çözünen ve çözücüden oluşan ikili sistemlerde çözülmüş maddenin katı fazdaki (adsorban) derişimi ile çözültideki derişimi (çözünen gaz ise kısmi basıncı) arasında basit grafikler çizilebilir. Bu eğriler yalnızca belirli bir sıcaklık için geçerlidir ve bu nedenle izoterm olarak bilinir. Şekil 6.1' de iki izoterm verilmiştir (Perry, 1963). Katı faz (adsorban) konsantrasyonu (q) birim ağırlık başına mol olarak, akışkan faz konsantrasyonu (c) birim hacim başına mol olarak verilebilir.

Akışkan faz gaz ise absis eksenindeki konsantrasyon yerine gazın (p) kısmi basıncı alınır. Akışkan faz konsantrasyonu c ya da p veya genelleştirilerek x olarak verilebilir.



Şekil 6.1 En basit adsorpsiyon izoterm şekilleri a) Verimli denge b) Verimsiz denge
(Perry, 1963)

Ayırma performansı izoterm eğimindeki değişime bağlı olarak değişir. Konveks (dış bükey) olan grafikler verimli dengeyi, konkav (iç bükey) olan grafikler verimsiz dengeyi gösterir. Düz çizgi halinde giden izoterm ara sınıfı oluştururlar. Bir izoterm hem iç bükey hem dış bükey parçası olabilir. Bu tür izotermelere kompleks izoterm denir.

Hesaplamalar üç yolla yapılabilir:

- Deneysel sonuçlar kullanılarak grafik çizilir.
- Sık tekrarlanan verilerden çıkarılmış ampirik denklemlerden yararlanır.
- Çözünen ve yüzey arasındaki çekimi kapsayan moleküler istatistiklerden gerçeğe daha yakın çıkarılmış olan denklemlerden faydalanılır.

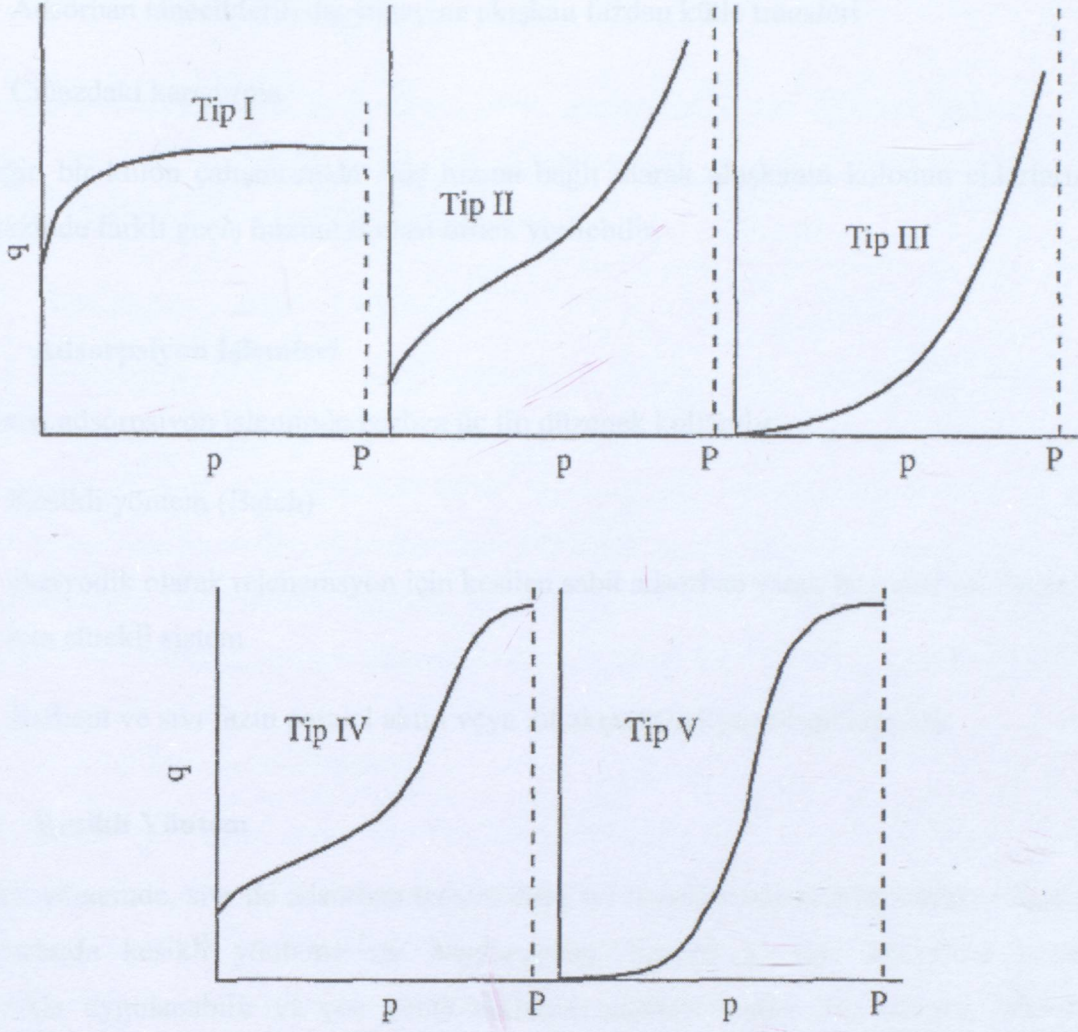
Konsantrasyon değerleri belirli bir sistem için uyarlama (normalize edildiğinde) yapıldığında genellikle birimsiz olarak denklemlerde yer alır. Akışkan faz konsantrasyonun üst limiti X_0 , katı faz konsantrasyonun üst limiti q_0^* ile gösterildiğinde birimsiz akışkan faz konsantrasyon

$$X = X/X_0 \quad (6.5)$$

ve birimsiz katı faz konsantrasyonu

$$Y = q/q_b \quad (6.6)$$

olarak alınır. Bu birimsiz konsantrasyonlar 0-1 arasında bir değere sahip olacaktır.



Şekil 6.2 Fiziksel adsorpsiyon için deneysel izoterm tipleri (Perry, 1963)

6.4 Adsorpsiyon Hız Prosesleri

Bir adsorpsiyonun etkin hızı, bir veya daha fazla difüzyon adımı tarafından belirlenir. Bu adımlar tek bir adsorban taneciği için matematiksel olarak tanımlanmıştır. Çok sayıda tanecik ile doldurulmuş cihazın performansı, yerel taneciğe bağlı olmayıp, cihazın boyut ve tipi ile toplam proses düzenine bağlıdır. Performansı etkileyen parametreler şunlardır:

- Katı faza difüzyon (veya bir adsorban için adsorplanmış yüzey tabakasına difüzyon)
- Faz sınırlarındaki reaksiyon
- Akışkan taneciklerdeki (gözeneklere) difüzyon

- Adsorban taneciklerin dış yüzeyine akışkan fazdan kütle transferi
- Cihazdaki karıştırma

Örneğin bir kolon çalışmasında akış hızına bağlı olarak akışkanın kolonun cidarlarında ve merkezinde farklı geçiş hızının olması örnek verilebilir.

6.5 Adsorpsiyon İşlemleri

Katı-sıvı adsorpsiyon işleminde başlıca üç tip düzenek kullanılır:

1. Kesikli yöntem (Batch)
2. Periyodik olarak rejenerasyon için kesilen sabit adsorban yatak boyunca sıvı fazın geçtiği yan sürekli sistem
3. Sorbent ve sıvı fazın paralel akım veya zıt akımda çalışan sürekli sistem

6.5.1 Kesikli Yöntem

Kesikli yöntemde, sıvı ile adsorban teması daha iyi olacağından avantaj sağlar. Fakat gaz ile çalışmalarda kesikli yöntem sıklıkla başvurulmaz. Kesikli yöntem laboratuvar koşullarına kolaylıkla uygulanabilir ve çok geniş kullanım alanları vardır. Bu yöntem laboratuvar, organik kimyasal sentez ürünlerinin saflaştırılmasında, karbon ve killer kontak adsorban olarak kullanılarak renk giderme işlemlerinde tercih edilir. Bu adsorbanlar direkt olarak çözelti veya sıvı karışımlara verilip karıştırıldıktan sonra süzülerek ayrılır. Daha büyük ölçekte benzer işlemlerin endüstriyel uygulamalar yapılabilmektedir.

6.5.2 Karıştırma ve Durulama

Karıştırma ve ayırma büyük partiküllü adsorbanlar kullanılarak (yaklaşık 50 mesh) aynı kapta yapılır. Durulama sonunda sıvı kaptan alındıktan sonra kapta kalan adsorban tekrar kullanılır. Bu işlem rejenerasyon gerektirmez, çok sayıda tekrarlanabilir.

6.5.3 Viskoz Akışkan - Granül Adsorban Teması

Bu proste ana çözelti berrak bir sıvı olmayıp akıcı bir çamur şeklindedir. Bu proste ana çözelti ile adsorban bir süre karıştırıldıktan sonra katı faz santrifüjlenerek veya süzülerek ayrılır.

6.5.4 Sabit Yataklar

Kolonlar içerisinde yataklanmış adsorbandan akışkan geçirerek katı-sıvı temasını sağlama yöntemi en sık kullanılan sistemdir. Daha küçük taneciklerle çalışabilme olanağı sağlandığından işletme masrafları daha az olur.

6.5.5 Adsorbanlı Kolonun Kullanımı

Pahalı bir adsorban kullanmak gerektiğinde veya saflaştırmanın çok yüksek olması istenen durumlarda maliyeti azaltmak için daha ucuz materyal sisteme bağlanır. Örneğin içerisinde süspansiyon halinde veya koloidal halde dağılmış katı madde bulunan hallerde akışkan öncelikle bir kum filtre veya ucuz adsorban üzerinden geçirilerek daha sonra kullanılacak olan pahalı adsorban yüzeylerinin dağılmış katı taneciklerle işgal edilmesinin önüne geçilir. Bu şekilde kabaca arıtılmış akışkan daha ileri düzeyde arıtım için özel adsorbana gönderilir.

6.5.6 Sürekli Ters Akım İşlemleri

Bu sistemde gaz veya sıvıyı absorplayacak katı taneciklerin sürekli olarak akışı söz konusudur. Hem gaz hem de sıvı adsorplama proseslerinde kullanılır. Birçok proste kullanılan bu yöntem sabit yatak prosesine göre ekonomiktir. Sürekli ters akım adsorpsiyon işlemlerinde karşılaşılan problemler şunlardır:

- Ekipmanların mekanik karmaşıklığı,
- Katı partikülün sürtünmesi ile aşınma,
- Aşırı basınç düşmesinden kaçınmak için partikül büyüklüğünün belli bir aralıkta olması,
- Akış hızının homojen olmasının sağlanamaması,
- Granül ve poröz yapıdaki katının cihazın fonksiyonel bölümleri arasına birikmesi (Perry, 1963).

6.6 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar (Ülküseven, 1993)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorplanan Çözünmüş maddeler	Kritik sıcaklık altında bütün gazlar	Bazı kimyasal reaktif gazlar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız (aktivasyon enerjisi)	Çok hızlı (düşük E_a) Aktif olan, yüksek E_a	Aktif olmayan, düşük E_a
Geri dönüşüm hızı	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Aktif merkez alanının tayini için

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda kriterlerden en önemlisi, prosesdeki ısı değişimidir. İkinci kriter ise prosesin hızı ve özellikle hızın sıcaklığa bağlılığıdır. Fiziksel adsorpsiyon genelde çok hızlı olduğundan gözlenen hız adsorpsiyon prosesi yerine moleküllerin yüzeye transfer oluş hızı ile kontrol edilir. Kimyasal adsorpsiyonda hız düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon prosesleri belli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilir ve bu yüzden ancak belirli bir minimum üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla gelişir. Bazı sistemlerde kimyasal adsorpsiyon çok düşük sıcaklıklarda bile hızla oluşur. Bu durumda aktivasyon enerjisi sifıra yakındır. Bu adsorpsiyona “aktifleşmemiş kimyasal adsorpsiyon” denir (Ülküseven, 1993).

İki adsorpsiyon sistemini ayırmaya yarayan üçüncü bir kriter ise desorpsiyon hızıdır. Fiziksel adsorpsiyonda bir maddenin desorpsiyonu için 1-2 kcal enerji gerekir. Fakat kimyasal adsorpsiyonda desorpsiyon için 20 kcal enerjiden daha fazla gerekmektedir. Bir diğer kriter ise adsorplanan madde miktarının sıcaklığa bağlılığıdır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı artan sıcaklıkla azalır. Proses basıncında normal kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklarda önemli miktarlarda fiziksel adsorpsiyon olmaz. Fakat kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda bile önemli derecede kimyasal adsorpsiyon meydana gelir. Fiziksel

ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmeye yarayan başka bir kriter de spesifiktir. Adsorplanan maddenin kısmi basıncının doygunluk buhar basıncına oranının yeterince yüksek olması şartı ile verilen bir gaz için fiziksel adsorpsiyon her yüzeyde oluşur, bu yüzden de spesifik değildir. Oysa kemisorpsiyonda katının yüzeyinde gerçekleşen bir kimyasal reaksiyon olduğundan kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi de reaktantların yapısına bağlıdır. Bu yüzden kemisorpsiyon ancak adsorbent ile adsorbant arasında bir kimyasal bağ teşkil edilerek gerçekleşir. Bu açıdan kemisorpsiyon spesifiktir.

6.7 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon süreçleri genellikle denge izotermi ile tanımlanır. Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya "Adsorpsiyon İzotermi" denir. Bir başka ifade ile adsorpsiyon izotermi, adsorban üzerinde adsorplanan maddenin dengedeki yüzey derişimini, çözeltiden adsorplanan madde derişiminin fonksiyonu olarak açıklar.

Bir adsorpsiyon izotermi deneysel tayininde başlangıçtaki çözünmüş madde derişimi belirli hacimde adsorplanan miktar olarak tanımlanır. Seçilen sıcaklıkta sistem dengeye geldiğinde sıvı fazdaki çözünmüş madde derişimi tayin edilir.

İzotermi gerçekte dengeye ulaşıldığı ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir.

Uygulamada en çok kullanılan izotermi Langmuir ve Freundlich izotermi dır (Özer, 2000)

6.7.1 Langmuir İzotermi

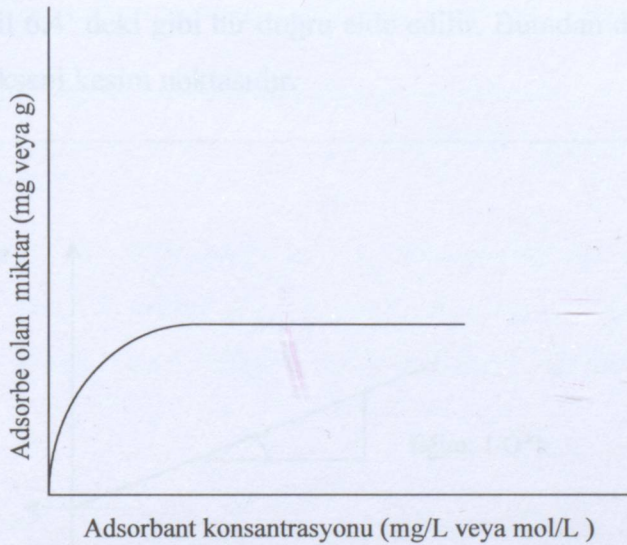
Özellikle kimyasal adsorpsiyon için türetilen Langmuir izotermi kataliz uygulamalarında basitliği ve kinetik ifadelerin türetilmesinde başlangıç noktası oluşturması açısından önemlidir.

İzotermi türetme, yüzeyde adsorplanan gazın derişimi veya örtülmüş yüzey kesri, adsorplanan miktarın ölçüsü olarak kabul edilip yapılır. Türetmede yapılan varsayımlar;

- Katalizörlerin bütün yüzeyi, adsorpsiyon için eşit etkinliğe sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arası etkileşme yoktur.
- Bütün adsorpsiyon aynı mekanizmayla gerçekleşir.
- Yüzeyin her noktası aynı özelliktedir.

- e) Adsorplanan gaz tabakasının katı üzerindeki kalınlığı en fazla monomer bir tabaka olabilir.
- f) Adsorpsiyon ilk başladığında yüzeye çarpan her molekül yüzeyde tutulabilir; fakat adsorpsiyon ilerledikçe ancak yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller adsorplanabilir.

Adsorpsiyon tam bir mono moleküler tabaka ile sınırlandırıldığından, herhangi bir andaki yüzey iki kısımda düşünülebilir. Adsorplanan moleküllerle örtülmüş kesir θ ise, boş kesir $(1 - \theta)$ olduğundan, sadece yüzeyin örtülmemiş kısımlarına çarpan moleküller adsorplanabileceğinden, birim toplam yüzey başına adsorpsiyon hızı $(1 - \theta)$ ile orantılı olacaktır.



Şekil 6.3 Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbant miktarı

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği çıkarmıştır;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^*b} + \frac{C_e}{Q} \quad (6.1)$$

Burada;

Q ve b : Langmuir izotermi sabiti

C_e : Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltilde kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

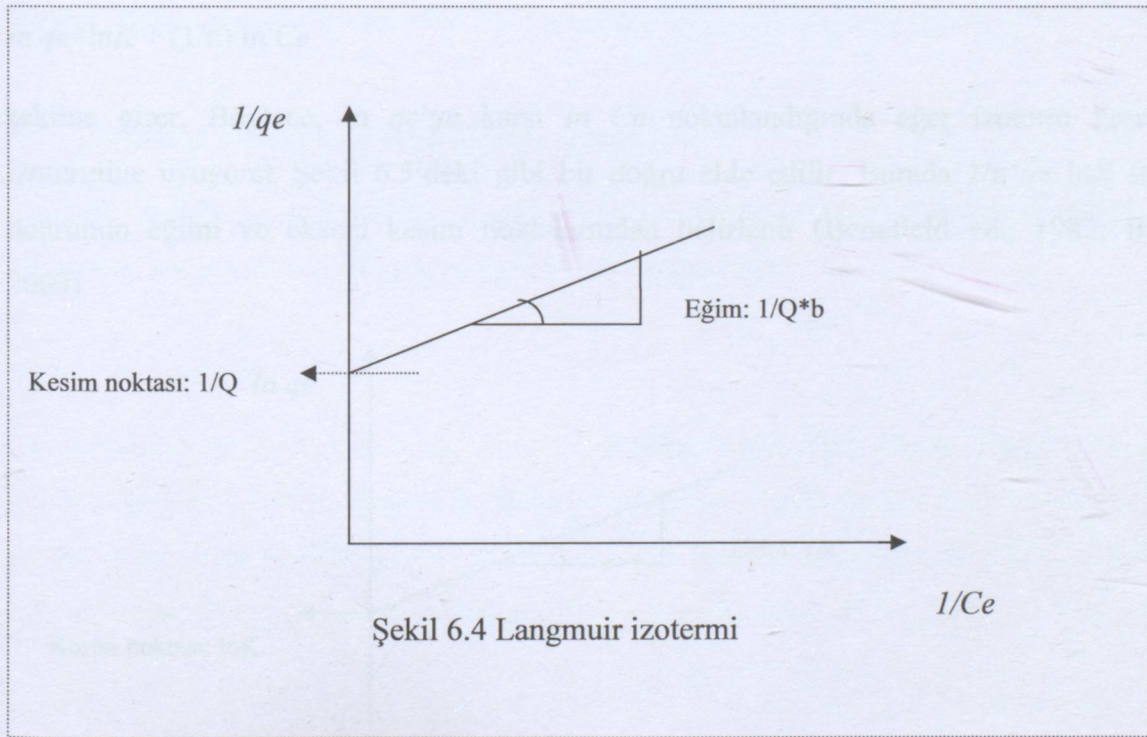
Q_e : Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

Yukarıdaki eşitlikte her iki taraf C_e 'ye bölünürse;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q*b*C_e} + \frac{1}{Q} \quad (6.2)$$

elde edilir.

Eğer adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa $1/q_e$ değerine karşı $1/C_e$ değerleri noktalandığında Şekil 6.4' deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da sabit değerleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasıdır.



6.7.2 Freundlich İzotermi

Freundlich bağıntısı adsorplanan madde miktarının denge basıncı ile ilişkisini vermektedir. Bu izoterm genellikle çözeltilerden adsorpsiyon için kullanıldığı gibi, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır.

Freundlich izotermi, adsorpsiyon ıssısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmektedir. Freundlich izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilebilir.

$$qe = K * Ce^{(1/n)} \quad (6.3)$$

qe : Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

K : Freundlich izotermi sabiti

Ce : Denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

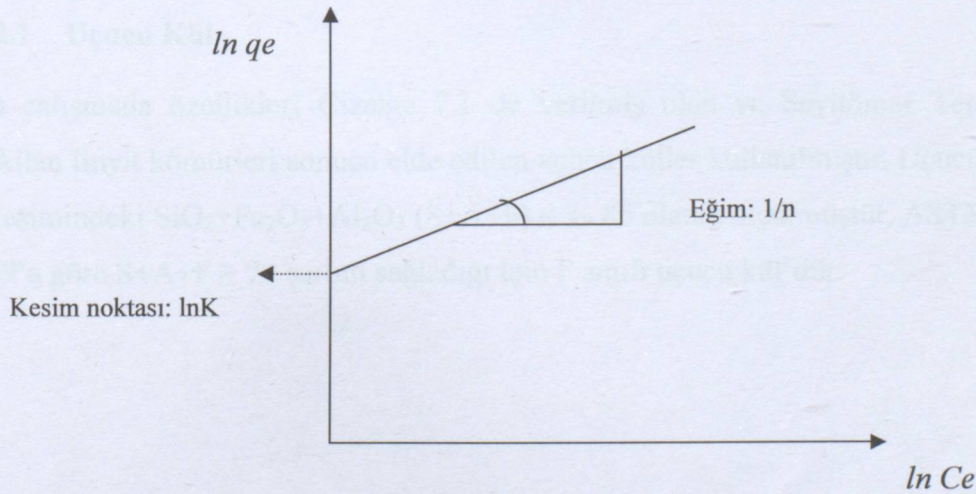
N : Freundlich izotermi sabiti

Bu bağıntı, orta derişim ve basınçlar için deneysel sonuçlar ile uygunluk gösterir. Freundlich denkleminde N ' in değerinin büyük olması adsorpsiyon izoterminin keskin bir köşe yaptığını ve adsorpsiyonun şiddetli olduğunu ifade eder, N ' in en küçük değeri ise birdir.

Freundlich denkleminin her iki tarafının \ln i alınırsa, denklem;

$$\ln qe = \ln K + (1/n) \ln Ce \quad (6.4)$$

şekline girer. Böylece, $\ln qe$ 'ye karşı $\ln Ce$ noktalandığında eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa Şekil 6.5'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada $1/n$ ve $\ln K$ sabitleri doğrunun eğimi ve eksen kesim noktalarından belirlenir (Benefield vd., 1982; Beyhan, 2003).



Şekil 6.5 Freundlich izotermi (Benefield vd., 1982; Beyhan, 2003).

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Enstrümental Analiz Cihazları, Deneysel Sistem, Kimyasal Malzemeler ve Hammaddeler

7.1.1 Malzemelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Enstrümental Analiz Cihazları

7.1.1.1 X-Işını Difraktometre Cihazı (XRD)

Deneysel çalışmalarda kullanılan Seyitömer uçucu külünün özellikleri, X-ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde $\text{CuK}\alpha$ tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro X-Işını difraktometre cihazıyla incelenmiştir.

7.1.1.2 Atomik Absorpsiyon Cihazı (AAS)

Sulu metal çözeltilerin deney sonunda içerdikleri metal derişimi Hilger&Watts Atomspek H1550 marka Atomik Absorpsiyon Spektrometresi cihazıyla belirlenmiştir.

7.2 Deneysel Sistem ve Kullanılan Hammaddeler

Deneyde kullanılan uçucu küller peletleme cihazında elde edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi ise ısıtmalı karıştırıcı yardımıyla sağlanmıştır.

7.2.1 Uçucu Kül

Bu çalışmada özellikleri Çizelge 7.1 de verilmiş olan ve Seyitömer Termik Santralinde yakılan linyit kömürleri sonucu elde edilen uçucu küller kullanılmıştır. Uçucu külün kimyasal bileşimindeki $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (S+A+F) = % 85 olarak ölçülmüştür. ASTM C 618'e ve TS 639'a göre S+A+F ≥ 70 şartını sağladığı için F sınıfı uçucu kül'dür.

Çizelge 7.1 Uçucu Külün Kimyasal Analizi

(%) Bileşen	Uçucu Kül	TS 639
SiO ₂ (S)	54.97	
Fe ₂ O ₃ (F)	11.27	
Al ₂ O ₃ (A)	19.66	
CaO	4.64	
MgO	5.68	≤5
Na ₂ O	0.74	
K ₂ O	2.31	
S+F+A	85.0	≥70
SO ₃	1.15	≤5
Kızdırma Kaybı	1,62	≤10

Çizelge 7.2 Uçucu Külün Fiziksel Özelliği

Fiziksel Özellikler	
90 μ (%)	33.0
45 μ (%)	50.0
Özgül Ağırlık (g /cm ³)	3.5
Özgül Yüzey (m ² /kg)	290

7.2.2 Diğer Maddeler

Peletleme işlemi için sodyum bentonit, sentetik atık su hazırlamak için Cu, Cr ve Zn metallere klor tuzları kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildikten sonra peletleri sudan uzaklaştırmak için Schleicher & Schuell micro science 589/1 marka siyah süzgeç kağıdı kullanılmıştır.

Çizelge 7.3 Deneylede kullanılan Na-bentonitin kimyasal analizi

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Tl ₂ O
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Sodyum-bentoniti	70,18	18	3,6	2,3	3,4	1,9	0,6	0,02

7.3 Deneyin Yapılışı

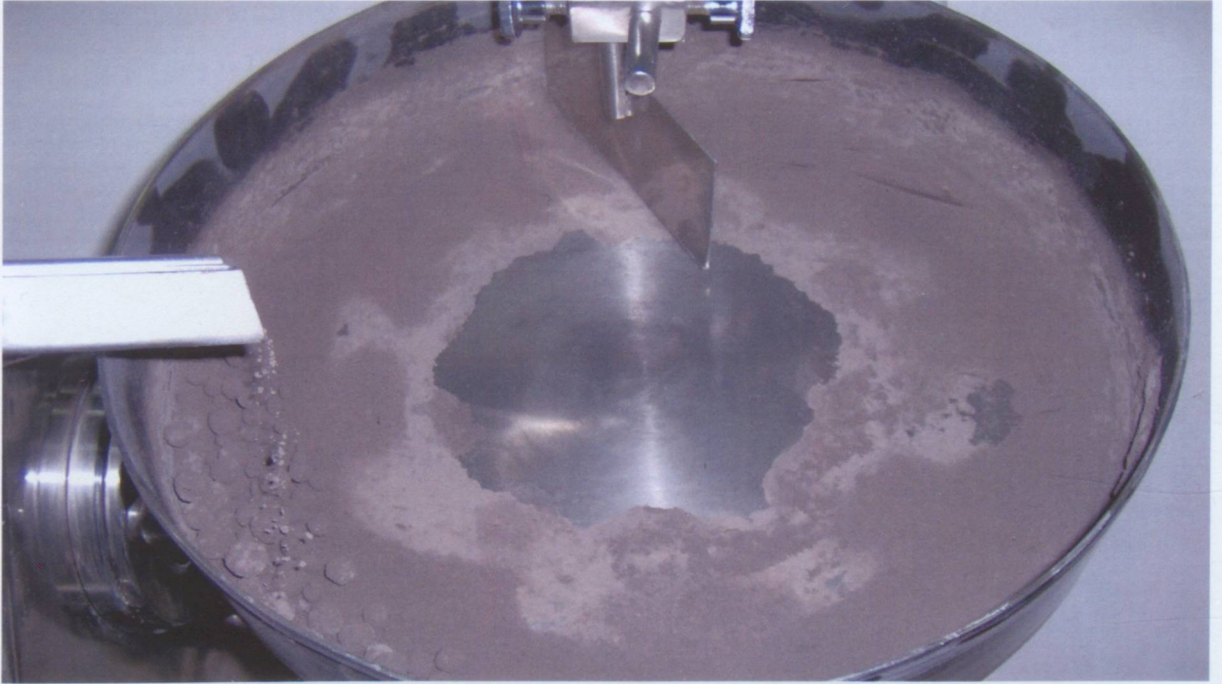
7.3.1 Peletleme İşlemi

Peletleme işlemine başlamadan önce kullanılacak uçucu küller 110°C deki etüvde 2 saat bekletilerek nem giderme işlemi gerçekleştirilmiştir. Peletleme cihazının şartları sabit olup tamburun eğimi 60° ve dönme hızı 25 devir/dakika olarak ayarlanmıştır. Peletleme işleminin gerçekleşmesi için uçucu küle bağlayıcı olarak tutucu özelliğine sahip Na-Bentonit'inden %1 oranında ilave yapılarak homojen bir toz karışım elde edilmiştir. Elde edilen toz karışımın çok az bir miktarına su eklenerek peletleme cihazındaki tamburun yüzeyi kaplanmıştır. Kaplanan yüzey kolay pelet oluşumunu sağlamaktadır. Tamburun dönmesi ve titreşimli besleyiciden uçucu kül-bentonit karışımının gelmesiyle topaklanmalar başlamıştır. Topaklanmaları peletlere dönüştürebilmek ve oluşan peletlerin büyüklüğünü ayarlamak için belirli zaman aralıklarında su püskürtülmüştür. İstenilen pelet büyüklüğüne ulaşıldığında peletler tamburdan alınmıştır.

Şekil 7.1 de peletleme cihazının titreşimli besleme haznesi, peletlerin oluştuğu peletleme tamburu ve Şekil 7.2 de elde edilen yaş peletler görülmektedir.



Şekil 7.1 Peletleme cihazı



Şekil 7.2 Besleme haznesinden gelen uçucu küllerle pelet oluşumu



Şekil 7.3 Elde edilen yaş pelet

Yaş peletler, 24 saat boyunca 105°C' de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen peletlerin dayanım ve gözenekliliğini arttırmak için 1200-1300 °C sıcaklığındaki fırında 2 saat pişirilmiştir. Şekil 7.4 de ise pişmiş pelet görülmektedir.



Şekil 7.4 Pişmiş pelet

7.3.2 Adsorpsiyon Deneyleri

Deneyle 25°C sabit sıcaklıkta ve farklı pH değerlerinde yapılmıştır. Ph değişimini sağlayabilmek için 1M HNO₃ ve 1M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemine geręekleřtirmede kullanmak için her bir derişim için 1lt.' lik sentetik atık sular hazırlanmıştır. Sentetik atık sular belirlenen miktarlarda ağır metallerin klor tuzlarının (ZnCl₂, CuCl ve Cr Cl₃) saf suya eklenerek en az 2 saat olmak üzere ısıtıcılı karıştırıcıda karışımıyla elde edilmiştir. alışmalar her bir numune için pH değerleri 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde geręekleřtirilmiřtir. İstenen pH değerine ulaşıldıktan sonra her bir çözeltiliye 10g/lt. olacak şekilde peletler ilave edilmiş ve iyi bir adsorpsiyonun sağlanması için yaklaşık olarak 2 saat ısıtıcılı karıştırıcıda karıştırılmıştır. Her bir deneyin 15., 30., 45., 60., 75., 90., 105. ve 120. dakikalarında numuneler alınıp derişimlerindeki ağır metal iyonları saptanmıştır. Sonuçlar doğrultusunda optimum adsorpsiyon süresi belirlenmiştir. Geçen sürenin sonunda peletler siyah süzgeç kâğıdıyla atık sulardan alınmıştır. Her bir atık su numunesinin adsorpsiyon işleminden sonra derişimlerindeki çinko, bakır ve krom oranlarının saptanması için atomik absorpsiyon spektrometresi cihazından yararlanılmıştır. Her bir ağır metal için belirlenen pH 'larda çalışmalar yapıldıktan sonra diğer şartlar sabit tutulup pelet miktarının 20 g/lt. olması koşuluyla deneyle tekrarlanmıştır. Yapılan tüm deneyle 3 kere tekrarlanmıştır.



Şekil 7.5 Adsorpsiyon deneyinin yapılışı

Adsorpsiyon işleminden sonra elde edilen çözeltilerin içindeki ağır metal derişimini saptayabilmek için Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) cihazından yararlanılmıştır. Çözeltiler AAS cihazında analiz edilmeden önce seyreltilmiştir. Seyreltilen çözeltilerle analizler yapılarak yapılarında bulunan bakır, krom ve çinkonun derişimlerdeki azalmalar saptanmıştır. Elde edilen verilerle gerekli hesaplamalar yapılmış ve grafiklere yansıtılarak yorumlanmıştır.

8. DENEYSEL SONUÇLAR

8.1 Kullanılan Uçucu Külün Karakterizasyonu

Deneylede kullanılan Seyitömer Termik Santraline ait uçucu külün kristal, fonksiyonel grup ve mikro yapısal özellikleri XRD enstrümental analiz cihazı kullanılarak incelenmiştir.

8.1.1 Uçucu Külün XRD Diyagramı

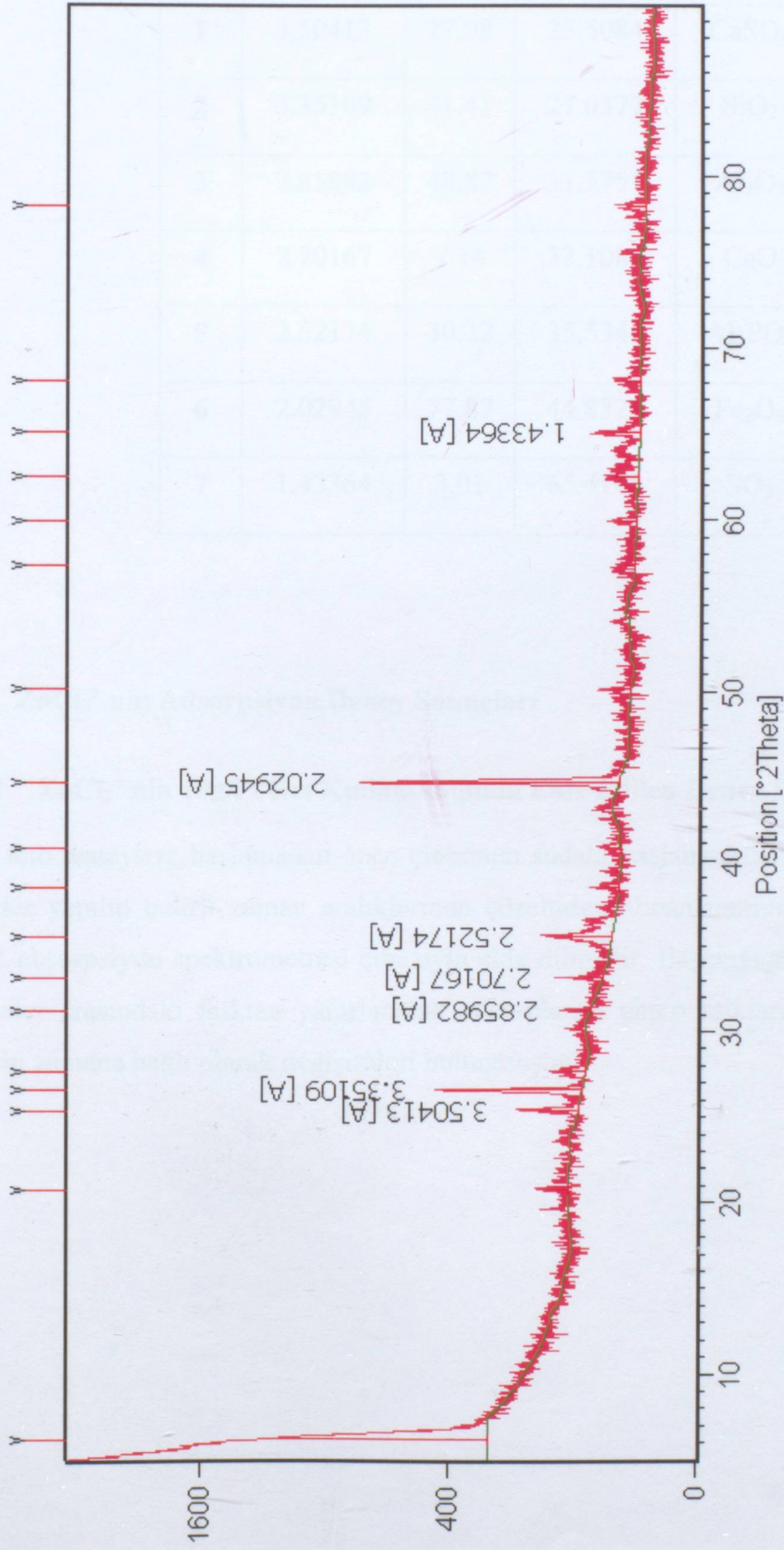
Şekil 8.2'de verilen XRD diyagramı 0–90° arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir. XRD diyagramına göre uçucu külün karakteristik pikleri yaklaşık olarak 27° ve 45° difraksiyon açılarında oluştuğu görülmektedir.

Çizelge 8.1 Seyitömer uçucu külünün kimyasal analizi (Çelik, 2004)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S+A+F = 87.50
%55.86	%20.05	%11.59	%4.31	%4.92	
SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	ASTM 618 Sınıf: F
%0.83	%0.57	%2.54	%0.82	%0.073	

8.2 Adsorpsiyon Deney Sonuçları

ZnCl₂, CuCl ve CrCl₃ tuzları belirli miktarlarda tartılarak sentetik atık su hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelere ilk aşamada 10 gr/lt. olan peletler eklenerek adsorpsiyon deneyleri farklı pH değerlerinde yapılmış daha sonra aynı deneyler pelet ağırlığı 20gr/lt. olması koşuluyla tekrarlanmıştır. Deneyler 25°C' de gerçekleştirilmiştir. Yapılan her bir deneyin 15 dakikalık zaman dilimlerinde alınan numunelerin adsorpsiyon sonuçları elde edilmiş, süreye göre değişimi incelenmiştir. Pelet miktarları değiştirilerek deneyler tekrarlanmış ve adsorpsiyon izotermi hesaplanmıştır.



Şekil 8.1 Uçucu külün XRD görüntüsü

Çizelge 8.2 Seyitömer uçucu külünün XRD pik değerleri

No	d [Å]	I [%]	2θ [°]	Bileşik
1	3.50413	27.98	25.5084	CaSO ₄
2	3.35109	41.41	27.0377	SiO ₂
3	2.85982	48.82	31.5751	Al ₂ O ₃
4	2.70167	7.14	33.1085	CaO
5	2.52174	30.32	35.5344	Al ₃ PO ₄
6	2.02945	77.87	44.8328	Fe ₂ O ₃
7	1.43364	3.01	65.4148	SO ₃

8.2.1 ZnCl₂' nin Adsorpsiyon Deney Sonuçları

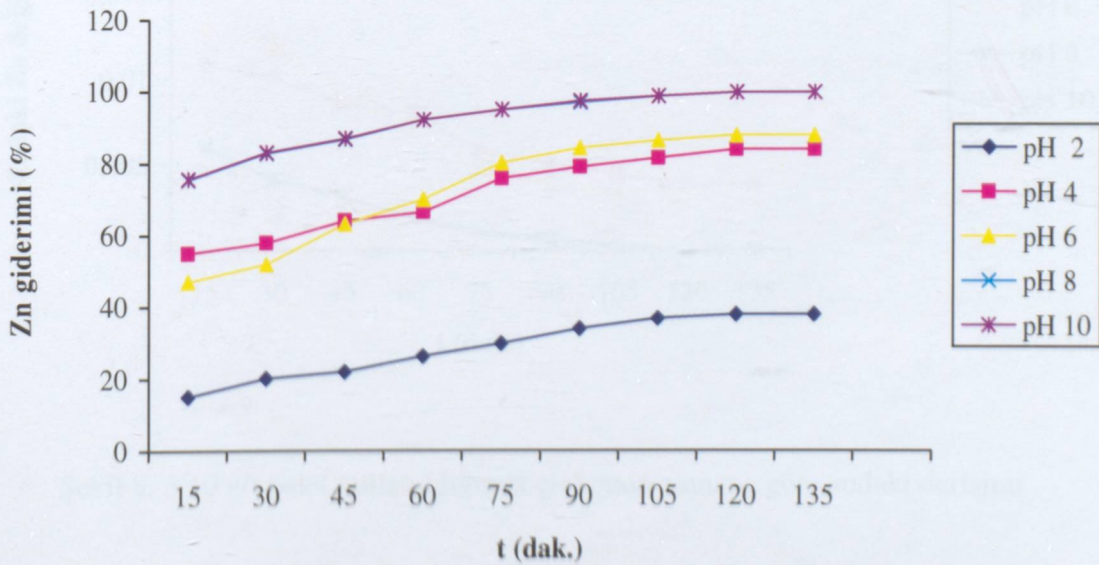
8.2.1.1 ZnCl₂' nin 10g/l Pelet Kullanıldığında Elde Edilen Deney Sonuçları

ZnCl₂ için deneylere başlamadan önce çinkonun sudaki başlangıç derişimleri not alınmıştır. Deneyler yapıp belirli zaman aralıklarında çözeltiden alınan numunelerle çinko derişimi, atomik absorpsiyon spektrometresi cihazıyla elde edilmiştir. Başlangıçta olan derişimle kalan derişimler arasındaki farktan yararlanarak adsorplanan çinko miktarı hesaplanmıştır. Tüm verilerin zamana bağlı olarak derişimleri bulunmuştur.

Çizelge 8.3 10 g/l pelet kullanıldığında sudan uzaklaşan çinkonun zamana göre % değerleri

t (dak.)	Uzaklaşan Zn (%)	Uzaklaşan Zn (%)	Uzaklaşan Zn (%)	Uzaklaşan Zn (%)	Uzaklaşan Zn (%)
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
15	15	55	73.21	75.36	75.64
30	20.15	58	75.62	83	83.15
45	22.1	64.2	78.96	86.93	87.01
60	26.37	66.5	87.24	92.31	92.35
75	30	76	92.89	95.13	95.26
90	34	79.15	93.56	97.15	97.59
105	36.83	81.7	95.78	98.96	98.98
120	38	84	97	100	100
135	38	84	97	100	100

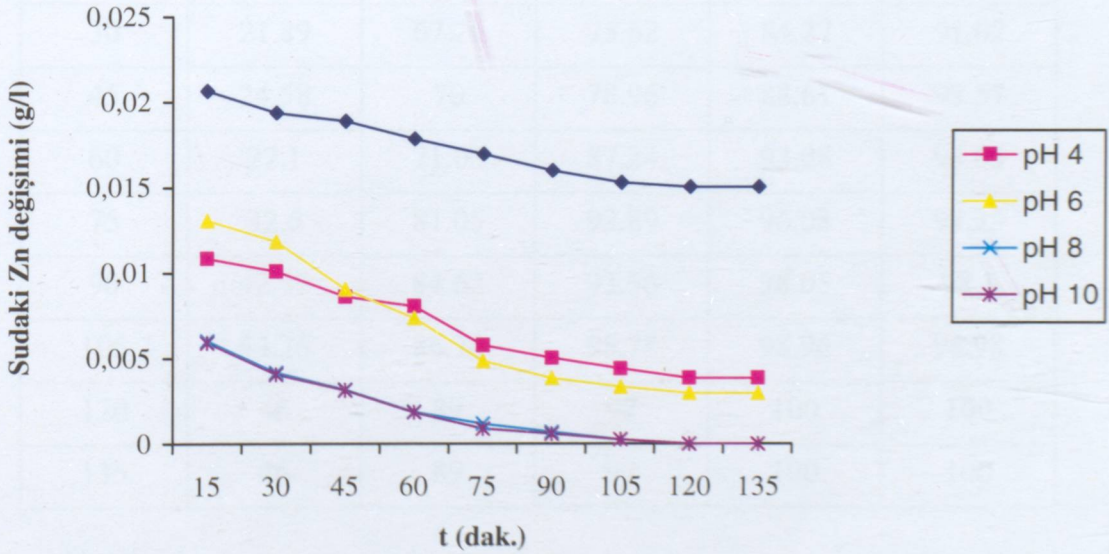
Çizelge 8.3' de her bir çözeltiliye 10 gr gelecek şekilde peletler ilave edilerek yapılan deneyler sonucunda adsorplanan çinkonun % değerleri görülmektedir. Farklı pH değerlerinde yapılan deney sonuçları incelendiğinde pH değeri ve süre parametreleri artış gösterdikçe sudan uzaklaşan çinko miktarının da doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. pH değerini arttırarak kısa sürede adsorpsiyon gerçekleşmektedir.



Şekil 8.2 10 g/l pelet kullanıldığında sudaki çinkonun % uzaklaşması

Çizelge 8.4 10 g/l pelet kullanıldığında sudaki Zn derişimin zamana göre değişimi

t (dak.)	Sudaki Zn Derişimi (g/l)	Sudaki Zn Derişimi (g/l)	Sudaki Zn Derişimi (g/l)	Sudaki Zn Derişimi (g/l)	Sudaki Zn Derişimi (g/l)
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
15	0.02066	0.01085	0.01309	0.00604	0.00592
30	0.01940	0.01012	0.01186	0.00417	0.00409
45	0.01893	0.00863	0.00909	0.00320	0.00316
60	0.01789	0.00807	0.00737	0.00188	0.00186
75	0.01701	0.00578	0.00485	0.00119	0.00115
90	0.01604	0.00502	0.00385	0.00070	0.00059
105	0.01535	0.00441	0.00332	0.00025	0.00025
120	0.01507	0.00386	0.00296	0.00000	0.00000
135	0.01507	0.00386	0.00296	0.00000	0.00000



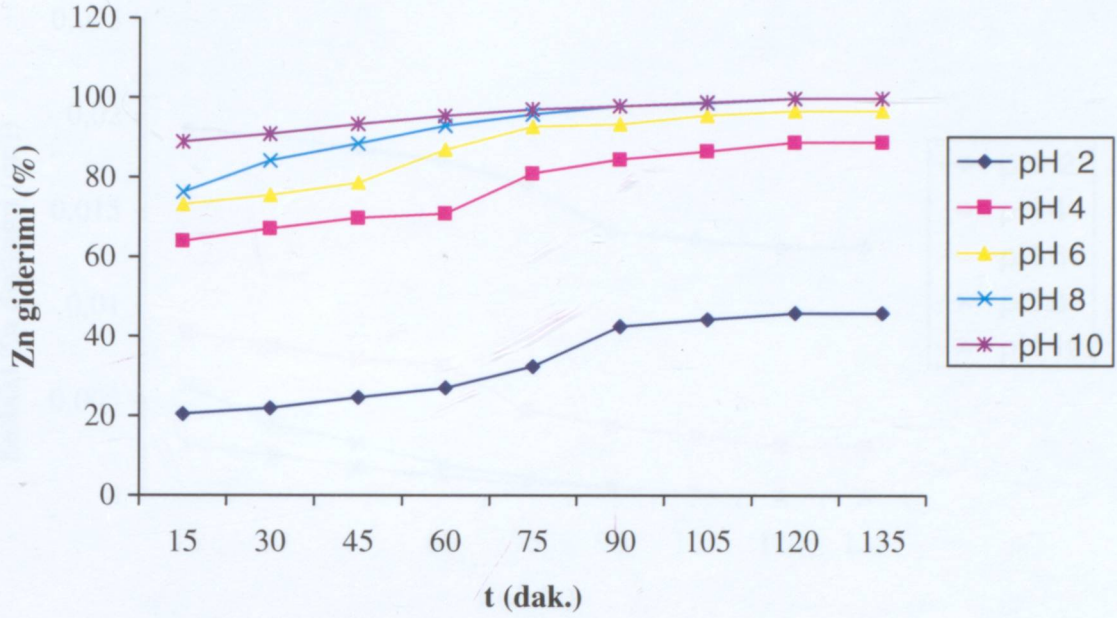
şekil 8. 3 10 g/l pelet kullanıldığında çinkonun zamana göre sudaki derişimi

8.2.1.2 ZnCl₂' nin 20g/l Pelet Kullanıldığında Elde Edilen Deneş Sonuçları

Çizelge 8.5' de her bir çözeltiye 20 gr gelecek şekilde peletler ilave edilerek yapılan deneyler sonucunda, adsorplanan çinkonun % değerleri görölmektedir. Farklı pH değerlerinde yapılan deney sonuçları incelendiğinde pH değeri ve süre parametreleri artış gösterdikçe sudan uzaklaşan çinko miktarının da doğru orantılı olarak arttığı görölmektedir. pH değerini arttırarak kısa sürede adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Çizelge 8.3 ile sonuçlar kıyaslandığında pelet miktarı arttıkça uzaklaşan Zn(II) iyonunun da arttığı görölmüştür. Bu veriler doğrultusunda pelet miktarı arttırılıp uygun pH değeri ayarlanarak kısa bir süre içinde gerekli adsorpsiyonun gerçekleşeceği sonucu çıkarılabilir.

Çizelge 8.5 20g/l pelet kullanıldığında sudan uzaklaşan çinkonun zamana göre % değerleri

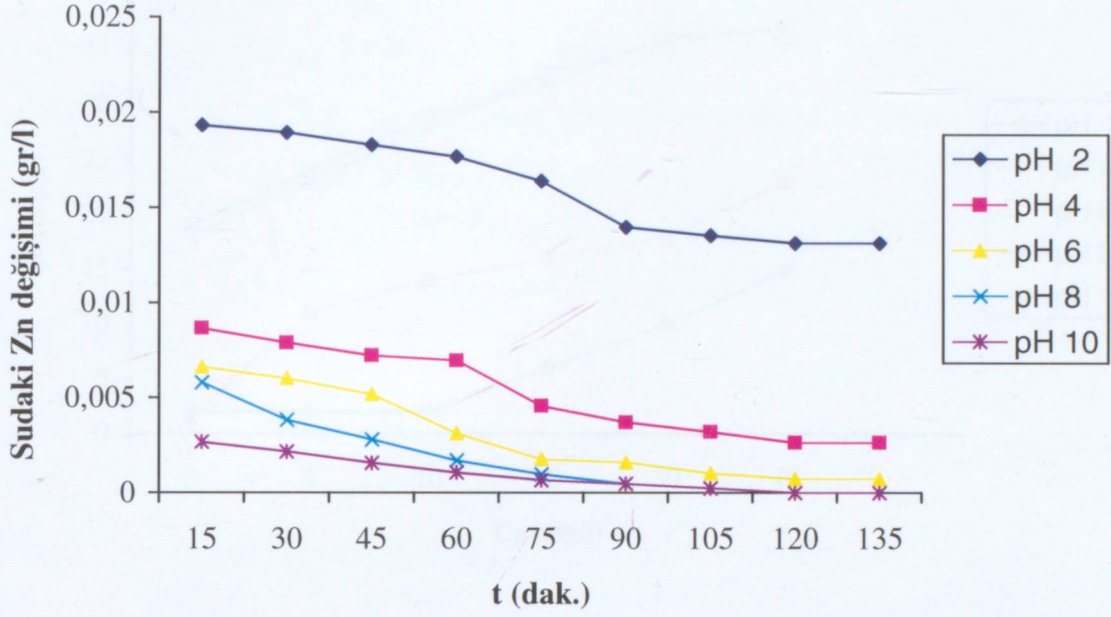
t (dak.)	Uzaklaşan Zn (%)	Uzaklaşan Zn (%)	Uzaklaşan Zn (%)	Uzaklaşan Zn (%)	Uzaklaşan Zn (%)
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
15	20.48	64	73.21	76.35	89
30	21.89	67.25	75.62	84.27	91.02
45	24.58	70	78.96	88.61	93.57
60	27.1	71.05	87.24	93.08	95.65
75	32.5	81.05	92.89	96.08	97.25
90	42.52	84.62	93.56	98.05	98.1
105	44.26	86.74	95.78	98.96	98.98
120	46	89	97	100	100
135	46	89	97	100	100



Şekil 8.4 20 g/l pelet kullanıldığında sudaki çinkonun % uzaklaşması

Çizelge 8.6 20 g/l pelet kullanıldığında sudaki Zn derişimin zamana göre değişimi

t (dak.)	Sudaki Zn Derişimi (g/l)	Sudaki Zn Derişimi (g/l)	Sudaki Zn Derişimi (g/l)	Sudaki Zn Derişimi (g/l)	Sudaki Zn Derişimi (g/l)
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
15	0.01932	0.00868	0.00662	0.00579	0.00267
30	0.01898	0.00789	0.00602	0.00385	0.00218
45	0.01833	0.00723	0.00520	0.00279	0.00156
60	0.01771	0.00698	0.00315	0.00170	0.00106
75	0.01640	0.00457	0.00176	0.00096	0.00067
90	0.01397	0.00371	0.00159	0.00048	0.00046
105	0.01354	0.00320	0.00104	0.00025	0.00025
120	0.01312	0.00265	0.00074	0.00000	0.00000
135	0.01312	0.00265	0.00074	0.00000	0.00000



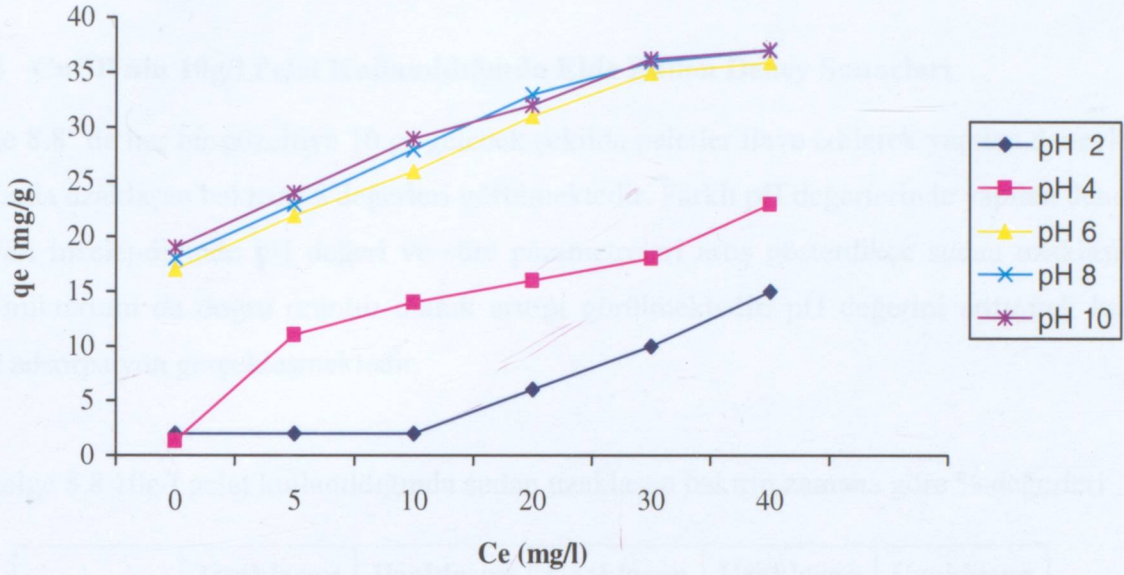
Şekil 8.5 20 g/l pelet kullanıldığında çinkonun zamana göre sudaki derişimi

8.2.1.3 Farklı pH değerlerinde Zn (II) adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

Şekil 8.6 da farklı pH değerlerinde elde edilen çinkonun adsorpsiyonun izoterm eğrileri görülmektedir. Eğriler incelendiğinde pH 2 ve pH 4 değerlerinde adsorpsiyonun işleminin diğerlerine göre daha az gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Artan pH değeriyle birlikte sudan uzaklaşan Çinko (II) değeri de artmaktadır.

Ağır metal iyonlarının adsorban yüzeyine tutunması adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilen tersinir bir taşınım olayıdır. Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta birim adsorplayıcı kütlesinde adsorplanmış metal miktarı (q_e) ve çözültide kalan metal iyon derişimi (C_e) arasındaki denge ilişkisini göstermektedir.

Farklı pH değerlerinde çinko (II) iyonlarının peletlenmiş uçucu kütle gideriminde Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır.



Şekil 8. 6 Farklı pH değerlerinde çinkonun adsorpsiyon izoterm eğrileri

Uçucu kül peletlerinin Zn (II) adsorpsiyonunda Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri Çizelge 8.7' de verilmiştir. Farklı pH değerlerinde elde edilen K ve n sabitlerinden K; adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini, n ise adsorpsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisini gösterir. Çizelge incelendiğinde K ve n değerlerinin artan pH ile arttığı görülmektedir. Şekil 8.2 ve Şekil 8.4 de görülen bu sonuç Freundlich izoterm sabitleriyle bir kez daha doğrulanmaktadır.

Çizelge 8.7 Zn adsorpsiyonunda peletlerin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

pH	K	n	R ²
2	0.0057	0.2760	0.613
4	24.818	2.1034	0.987
6	29.199	1.5602	0.994
8	31.312	1.4110	0.998
10	33.701	1.3875	0.999

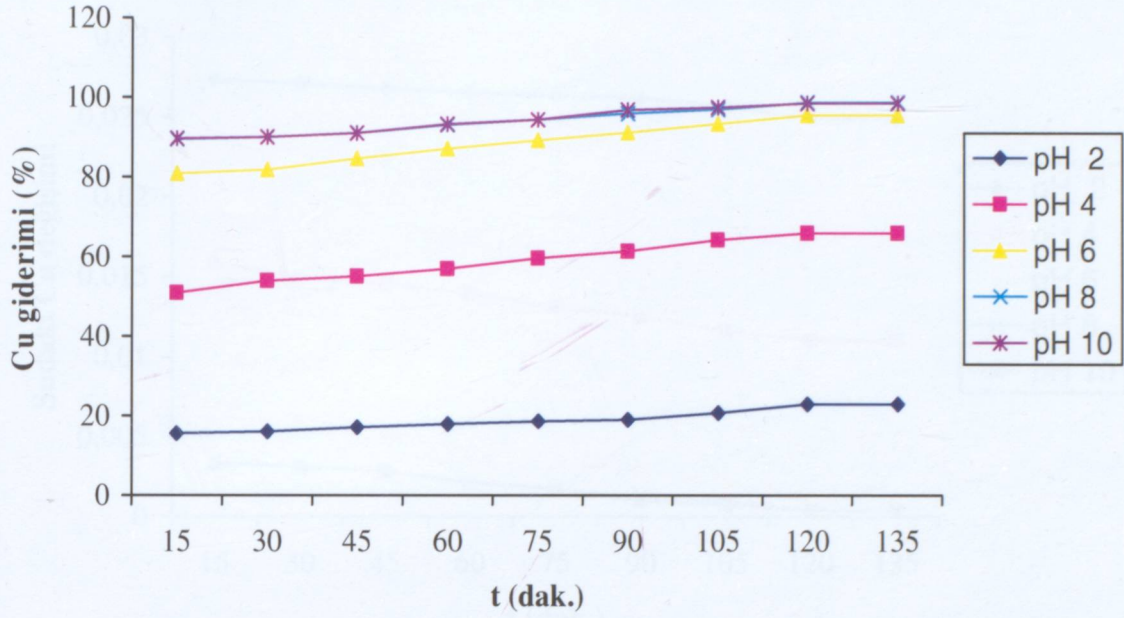
8.2.2 CuCl' nin Adsorpsiyon Deney Sonuçları

8.2.2.1 CuCl' nin 10g/l Pelet Kullanıldığında Elde Edilen Deney Sonuçları

Çizelge 8.8' de her bir çözeltiye 10 gr gelecek şekilde peletler ilave edilerek yapılan deneyler sonucunda uzaklaşan bakırın % değerleri görülmektedir. Farklı pH değerlerinde yapılan deney sonuçları incelendiğinde pH değeri ve süre parametreleri artış gösterdikçe sudan uzaklaşan çinko miktarının da doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. pH değerini arttırarak kısa sürede adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

Çizelge 8.8 10g/l pelet kullanıldığında sudan uzaklaşan bakırın zamana göre % değerleri

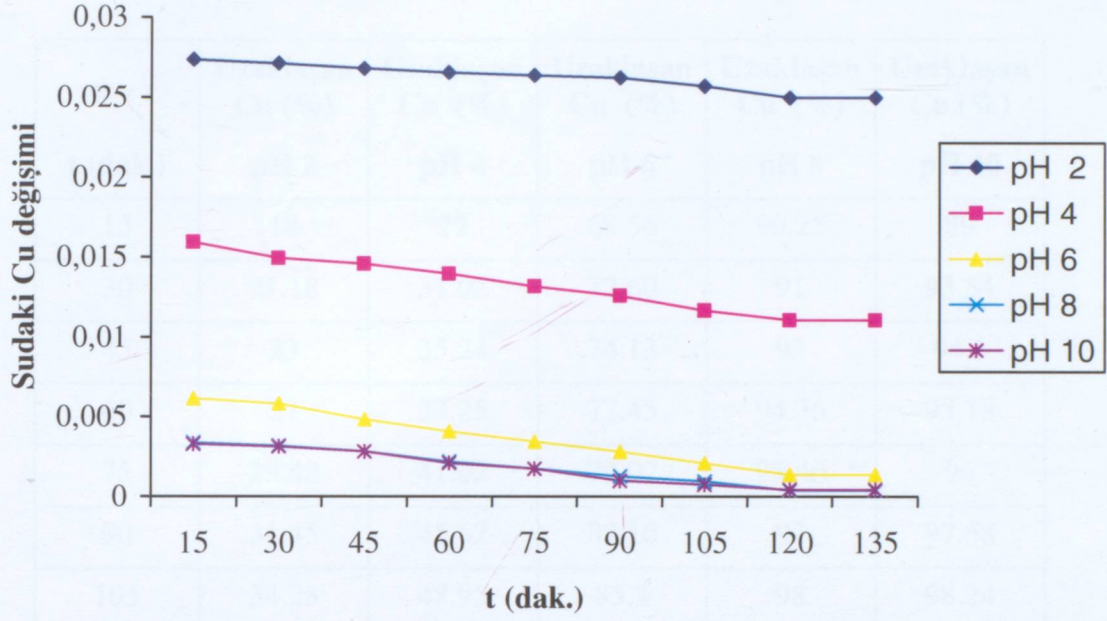
t (dak.)	Uzaklaşan Cu (%)	Uzaklaşan Cu (%)	Uzaklaşan Cu (%)	Uzaklaşan Cu (%)	Uzaklaşan Cu (%)
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
15	15.52	51	81	89.62	89.76
30	16.13	54.10	82	90.24	90.25
45	17.12	55.19	85	91.25	91.26
60	18	57.16	87.30	93.25	93.45
75	18.63	59.64	89.34	94.56	94.56
90	19	61.42	91.23	96.03	96.85
105	20.65	64.21	93.54	97.10	97.69
120	22.83	66	95.67	98.77	98.63
135	22.83	66	95.67	98.77	98.63



Şekil 8.7 10 g/l pelet kullanıldığında sudaki bakırın % uzaklaşması

Çizelge 8.9 10 g/l pelet kullanıldığında sudaki Cu derişimin zamana göre değişimi

t (dak.)	Sudaki Cu Derişimi (g/l)	Sudaki Cu Derişimi (g/l)	Sudaki Cu Derişimi (g/l)	Sudaki Cu Derişimi (g/l)	Sudaki Cu Derişimi (g/l)
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
15	0.02737	0.01597	0.00616	0.00337	0.00330
30	0.02717	0.01496	0.00583	0.00317	0.00314
45	0.02685	0.01461	0.00486	0.00284	0.00281
60	0.02657	0.01397	0.00411	0.00219	0.00211
75	0.02636	0.01316	0.00345	0.00177	0.00175
90	0.02624	0.01258	0.00284	0.00129	0.00101
105	0.02571	0.01167	0.00209	0.00094	0.00074
120	0.02500	0.01108	0.00140	0.00040	0.00044
135	0.02500	0.01108	0.00140	0.00040	0.00044



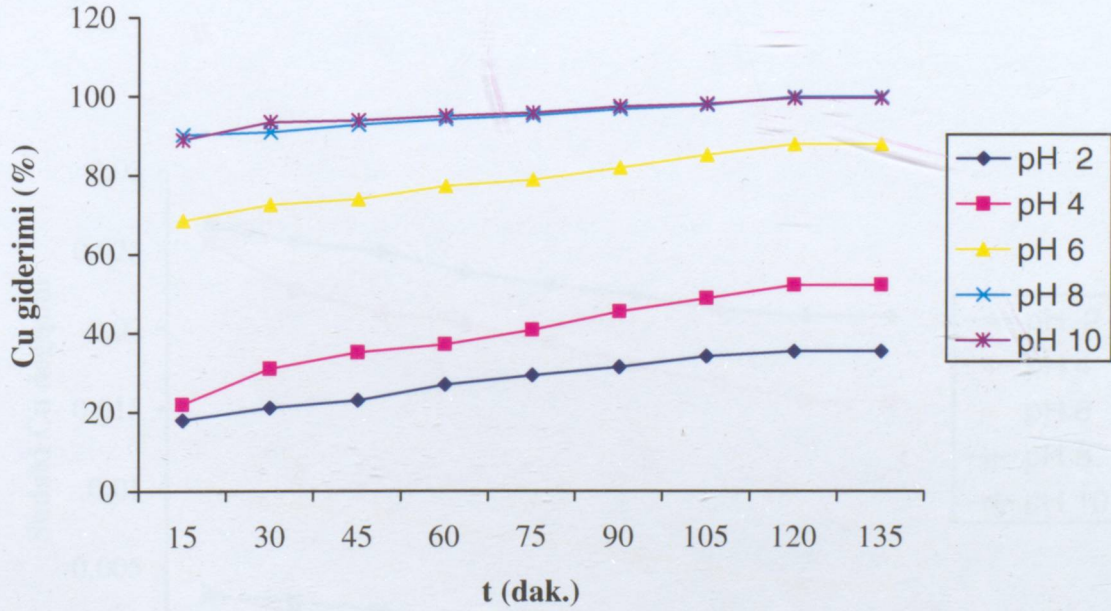
şekil 8. 8 10 g/l pelet kullanıldığında bakırın zamana göre sudaki derişimi

8.2.2.2 CuCl' nin 20g/l Pelet Kullanıldığında Elde Edilen Deney Sonuçları

Çizelge 8.10' de her bir çözeltiye 20 gr gelecek şekilde peletler ilave edilerek yapılan deneyler sonucunda, adsorplanan çinkonun % değerleri görölmektedir. Farklı pH değerlerinde yapılan deney sonuçları incelendiğinde pH değeri ve süre parametreleri artış gösterdikçe sudan uzaklaşan bakır miktarının da doğru orantılı olarak arttığı görölmektedir. pH değerini arttırarak kısa sürede adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Çizelge 8.8 ile sonuçlar kıyaslandığında pelet miktarı arttıķa uzaklaşan Cu(I) iyonunun da arttığı görölmüştür. Bu veriler doğrultusunda pelet miktarı arttırılıp uygun pH değeri ayarlanarak kısa bir süre içinde gerekli adsorpsiyonun gerçekleşeceği sonucu çıkarılabilir.

Çizelge 8.10 20 g/l pelet kullanıldığında sudan uzaklaşan bakırın zamana göre % değerleri

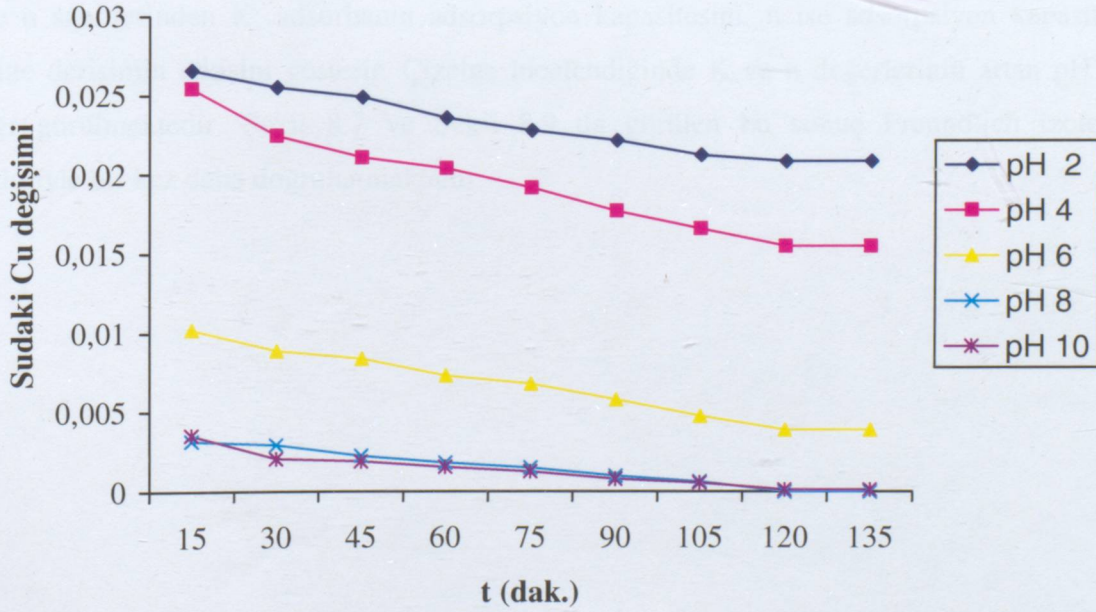
t (dak.)	Uzaklaşan Cu (%)	Uzaklaşan Cu (%)	Uzaklaşan Cu (%)	Uzaklaşan Cu (%)	Uzaklaşan Cu (%)
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
15	18	22	68.56	90.25	89
30	21.18	31.02	72.60	91	93.54
45	23	35.24	74.13	93	94.1
60	27	37.25	77.45	94.36	95.18
75	29.48	41.02	79.02	95.40	96
90	31.45	45.62	82.10	97	97.58
105	34.25	48.95	85.3	98	98.24
120	35.60	52.40	88	100	99.68
135	35.60	52.40	88	100	99.7



Şekil 8. 9 20 g/l pelet kullanıldığında sudaki bakırın % uzaklaşması

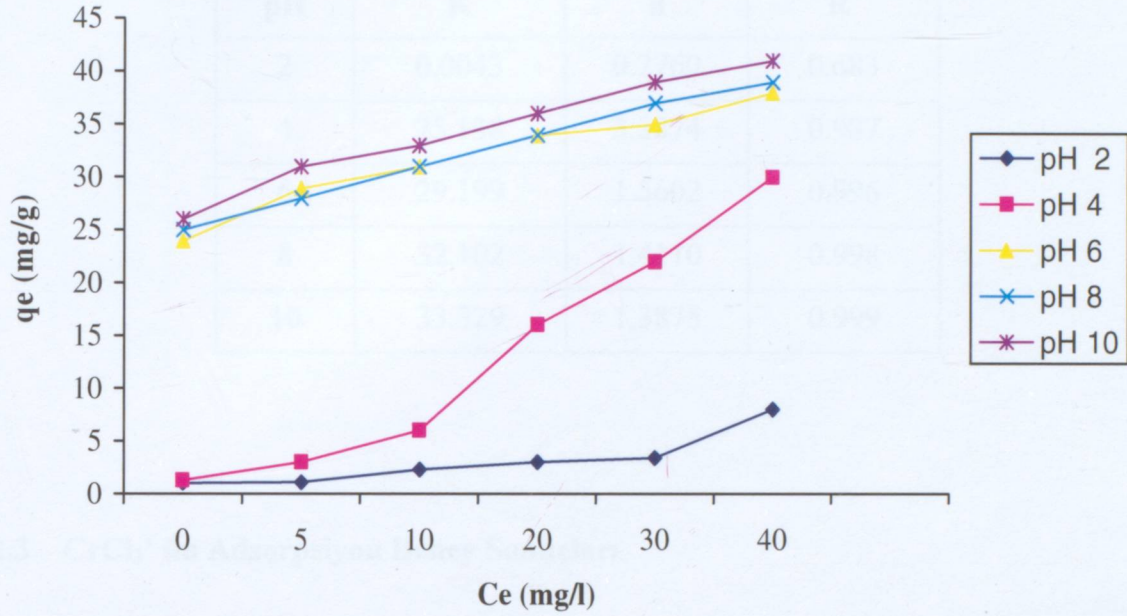
Çizelge 8.11 20 g/l pelet kullanıldığında sudaki Cu derişimin zamana göre değişimi

t (dak.)	Sudaki Cu Derişimi (g/l) pH 2	Sudaki Cu Derişimi (g/l) pH 4	Sudaki Cu Derişimi (g/l) pH 6	Sudaki Cu Derişimi (g/l) pH 8	Sudaki Cu Derişimi (g/l) pH 10
15	0.02657	0.02543	0.01019	0.00317	0.00354
30	0.02554	0.02249	0.00888	0.00293	0.00208
45	0.02495	0.02111	0.00838	0.00228	0.00190
60	0.02365	0.02046	0.00731	0.00183	0.00155
75	0.02285	0.01923	0.00680	0.00150	0.00129
90	0.02221	0.01773	0.00580	0.00098	0.00078
105	0.02130	0.01664	0.00476	0.00065	0.00057
120	0.02087	0.01552	0.00389	0.00000	0.00010
135	0.02087	0.01552	0.00389	0.00000	0.00010



şekil 8.10 20 g/l pelet kullanıldığında bakırın zamana göre sudaki derişimi

8.2.2.3 Farklı pH değerlerinde Cu adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi



Şekil 8.11 Farklı pH değerlerinde bakırın adsorpsiyon izoterm eğrileri

Farklı pH değerlerinde bakır (I) iyonlarının peletlenmiş uçucu kütle gideriminde Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Uçucu kül peletlerinin Cu (I) adsorpsiyonunda Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri Çizelge 8.12' de verilmiştir. Farklı pH değerlerinde elde edilen K ve n sabitlerinden K; adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini, n ise adsorpsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisini gösterir. Çizelge incelendiğinde K ve n değerlerinin artan pH ile arttığı görülmektedir. Şekil 8.7 ve Şekil 8.9 da görülen bu sonuç Freundlich izoterm sabitleriyle bir kez daha doğrulanmaktadır.

Çizelge 8.12 Cu adsorpsiyonunda peletlerin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

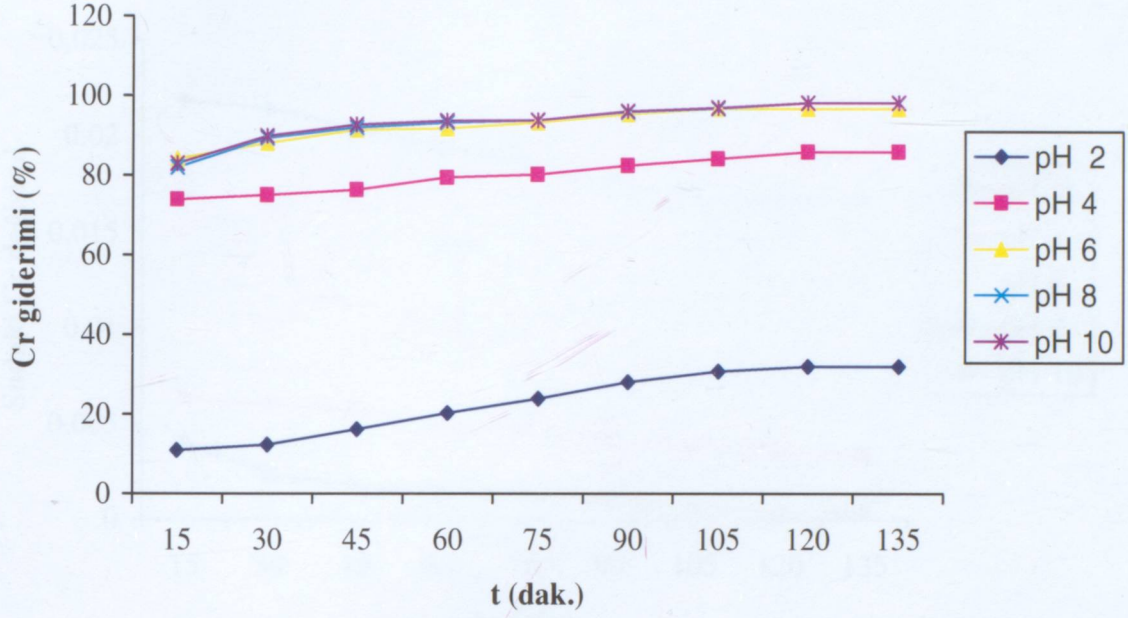
pH	K	n	R ²
2	0.0043	0.2760	0.683
4	25.138	3.3874	0.987
6	29.199	1.5602	0.996
8	32.102	1.4110	0.998
10	33.329	1.3875	0.999

8.2.3 CrCl₃' ün Adsorpsiyon Deney Sonuçları

8.2.3.1 CrCl₃' ün 10g/l Pelet Kullanıldığında Elde Edilen Deney Sonuçları

Çizelge 8.13 10g/l pelet kullanıldığında sudan uzaklaşan kromun zamana göre % değerleri

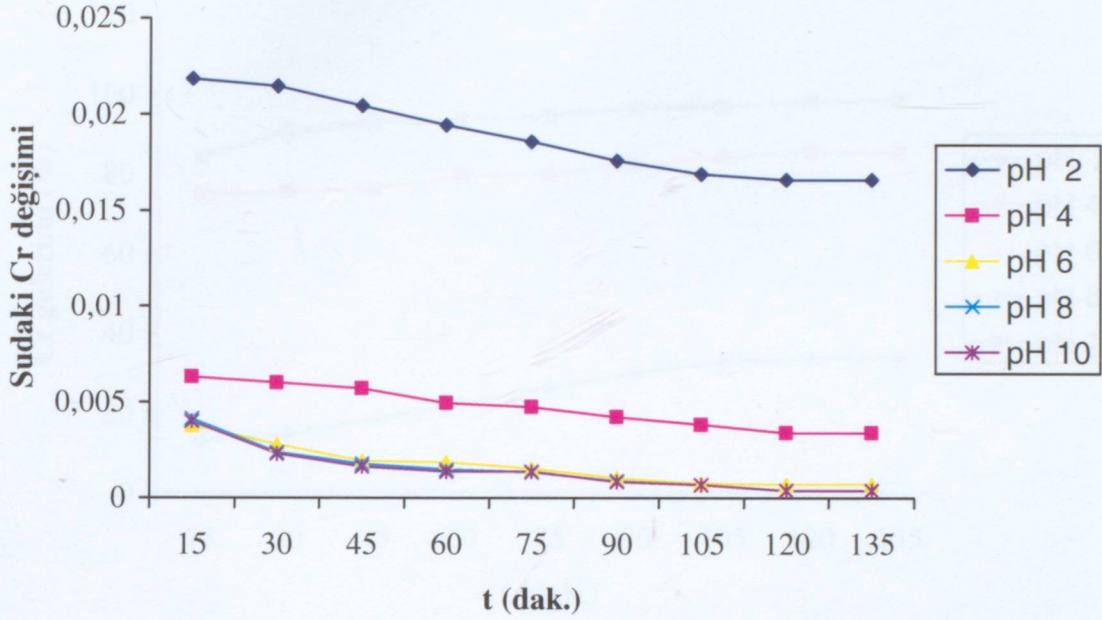
t (dak.)	Uzaklaşan Cr (%)	Uzaklaşan Cr (%)	Uzaklaşan Cr (%)	Uzaklaşan Cr (%)	Uzaklaşan Cr (%)
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
15	15.52	51	81	89.62	89.76
30	16.13	54.1	82	90.24	90.25
45	17.12	55.19	85	91.25	91.26
60	18	57.16	87.3	93.25	93.45
75	18.63	59.64	89.34	94.56	94.56
90	19	61.42	91.23	96.03	96.85
105	20.65	64.21	93.54	97.10	97.69
120	22.83	66	95.67	98.77	98.63
135	22.83	66	95.67	98.77	98.63



Şekil 8.12 10 g/l pelet kullanıldığında sudaki kromun % uzaklaşması

Çizelge 8.14 10 g/l pelet kullanıldığında sudaki Cr derişimin zamana göre değişimi

t (dak.)	Sudaki Cr Derişimi (g/l)	Sudaki Cr Derişimi (g/l)	Sudaki Cr Derişimi (g/l)	Sudaki Cr Derişimi (g/l)	Sudaki Cr Derişimi (g/l)
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
15	0.02184	0.00634	0.00380	0.00416	0.00401
30	0.02147	0.00604	0.00281	0.00240	0.00233
45	0.02050	0.00573	0.00197	0.00179	0.00165
60	0.01951	0.00497	0.00188	0.00148	0.00139
75	0.01862	0.00479	0.00155	0.00137	0.00139
90	0.01764	0.00425	0.00106	0.00090	0.00087
105	0.01695	0.00385	0.00076	0.00069	0.00068
120	0.01666	0.00342	0.00072	0.00039	0.00040
135	0.01666	0.00342	0.00072	0.00039	0.00040

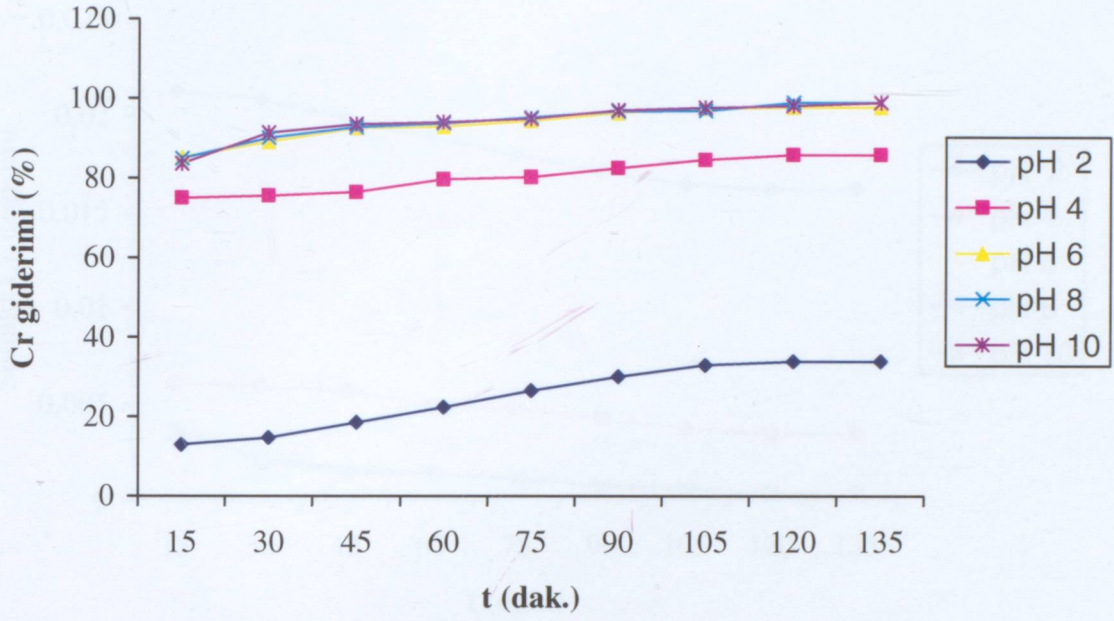


Şekil 8.13 10 g/l pelet kullanıldığında kromun zamana göre sudaki derışımi

8.2.3.2 CrCl₃' nin 20g/l Pelet Kullanıldığında Elde Edilen Deney Sonuçları

Çizelge 8.15 20g/l pelet kullanıldığında sudan uzaklaşan kromun zamana göre % değerleri

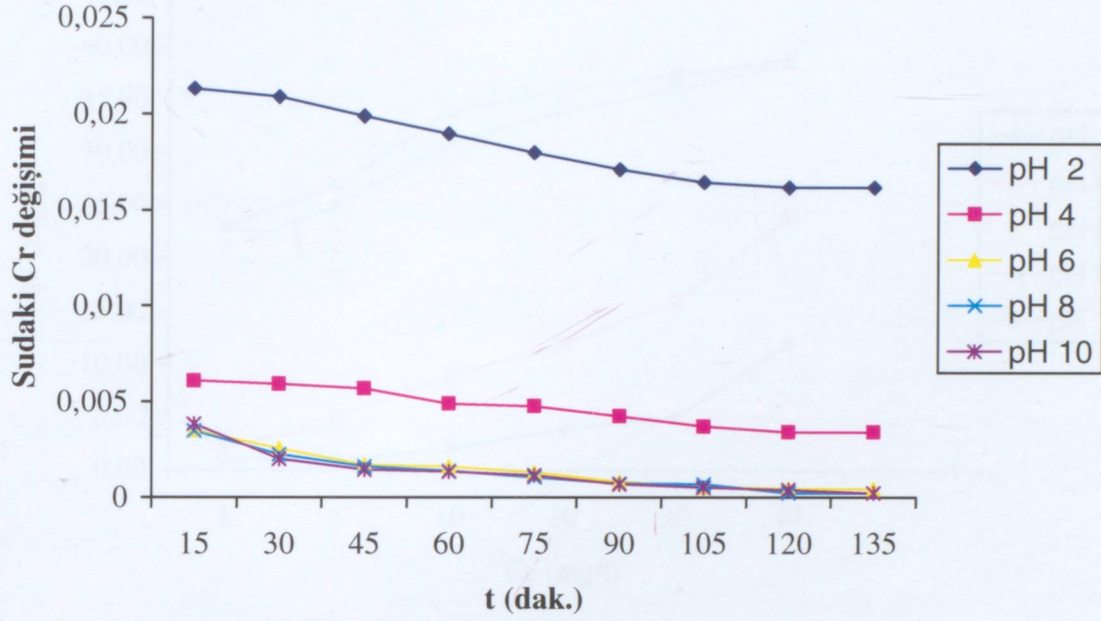
t (dak.)	Uzaklaşan Cr (%)	Uzaklaşan Cr (%)	Uzaklaşan Cr (%)	Uzaklaşan Cr (%)	Uzaklaşan Cr (%)
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
15	13	75	85.35	85	83.65
30	14.65	75.65	89.35	90.3	91.49
45	18.62	76.59	92.84	93	93.78
60	22.41	79.85	93.19	94	94.25
75	26.51	80.39	94.58	95.36	95.1
90	30.14	82.6	96.51	96.8	97.1
105	32.89	84.7	97.58	97	97.8
120	34	86	98	99	98.3
135	34	86	98	99	99



Şekil 8.14 20 g/l pelet kullanıldığında sudaki kromun % uzaklaşması

Çizelge 8.16 20 g/l pelet kullanıldığında sudaki Cr derişimin zamana göre değişimi

t (dak.)	Sudaki Cr Derişimi (g/l)	Sudaki Cr Derişimi (g/l)	Sudaki Cr Derişimi (g/l)	Sudaki Cr Derişimi (g/l)	Sudaki Cr Derişimi (g/l)
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
15	0.02132	0.00610	0.00353	0.00347	0.00386
30	0.02091	0.00594	0.00257	0.00224	0.00201
45	0.01994	0.00571	0.00173	0.00162	0.00147
60	0.01901	0.00492	0.00164	0.00139	0.00136
75	0.01801	0.00478	0.00131	0.00107	0.00116
90	0.01712	0.00425	0.00084	0.00074	0.00068
105	0.01644	0.00373	0.00058	0.00069	0.00052
120	0.01617	0.00342	0.00048	0.00023	0.00040
135	0.01617	0.00342	0.00048	0.00023	0.00024

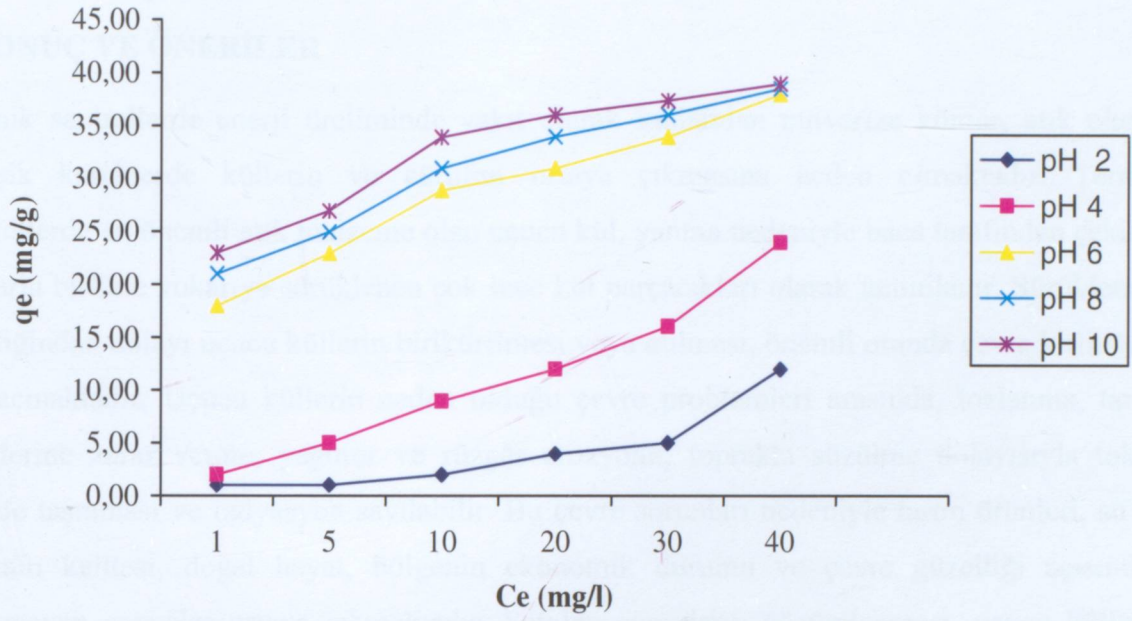


Şekil 8.15 20 g/l pelet kullanıldığında kromun zamana göre sudaki derişimi

8.2.3.3 Farklı pH değerlerinde Cr (III) adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

Şekil 8.16 da farklı pH değerlerinde elde edilen kromun adsorpsiyonun izoterm eğrileri görülmektedir. Eğriler incelendiğinde pH 2 ve 4 değerlerinde adsorpsiyonun işleminin diğerlerine göre daha az gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Artan pH değeriyle birlikte sudan uzaklaşan Krom (III) değeri de artmaktadır.

Farklı pH değerlerinde Krom (III) iyonlarının peletlenmiş uçucu kütle gideriminde Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Uçucu kül peletlerinin Cr(III) adsorpsiyonunda Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri Çizelge 8.17' de verilmiştir. Farklı pH değerlerinde elde edilen K ve n sabitlerinden K; adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini, n ise adsorpsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisini gösterir. Çizelge incelendiğinde K ve n değerlerinin artan pH ile arttığı görülmektedir. Şekil 8.12 ve Şekil 8.14 de görülen bu sonuç Freundlich izoterm sabitleriyle bir kez daha doğrulanmaktadır.



Şekil 8.16 Farklı pH değerlerinde kromun adsorpsiyon izoterm eğrileri

Çizelge 8.17 Cr adsorpsiyonunda peletlerin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

pH	K	n	R ²
2	0.0143	0.1704	0.652
4	22.118	3.1874	0.988
6	29.913	1.5445	0.995
8	33.982	1.4317	0.997
10	34.129	1.3781	0.999

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Termik santrallerde enerji üretiminde yakıt olarak kullanılan pulverize kömür, atık olarak değişik karakterde küllerin ve cürufun ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Termik santrallerde en önemli atık malzeme olan uçucu kül, yanma nedeniyle baca tarafından çekilen gazlarla birlikte yukarıya sürüklenen çok ince kül parçacıkları olarak tanımlanır. Sürüklenme özelliğinden dolayı uçucu küllerin biriktirilmesi veya atılması, önemli oranda çevre kirliliğine yol açmaktadır. Uçucu küllerin neden olduğu çevre problemleri arasında, tozlanma, tarım ürünlerine zarar verme, yağmur ve rüzgâr erozyonu, toprakta süzülme dolayısıyla toksit madde taşınması ve radyasyon sayılabilir. Bu çevre sorunları nedeniyle tarım ürünleri, su ve havanın kalitesi, doğal hayat, bölgenin ekonomik durumu ve çevre güzelliği açısından istenmeyen sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Sayılan sorunların çözümlenmesi, uçucu küllerin çeşitli kullanım alanlarında değerlendirilerek ülke ekonomisine kazandırılması ile sağlana bilir. Fiziksel ve kimyasal yapısı incelediğinde birçok sektörde kullanılabilme imkânına sahip olan uçucu kül adsorban olarak da değerlendirilmelidir.

Çevre bilinci, oluşan atıkları değerlendirerek bertaraf etmenin yanında var olan kaynakları da korumakla gerçekleşir. Su kaynakları, doğal döngünün gerçekleşmesi için temel unsur olup gerekli hassasiyet gösterilmediği takdirde fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik kirlilik gösterebilir. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, saflık gibi) fiziksel kirliliğe neden olurken, ağır metaller ve inorganik atıklar da kimyasal kirliliğe neden olur. Bu doğrultuda uçucu külün ağır metal adsorpsiyonunda kullanılması ve sudan bu yöntemle ağır metal giderimi çok yönlü bir çevre bilinci oluşturacaktır.

Bu çalışmada Seyitömer Termik Santrali'nden temin edilen uçucu külün bakır, çinko ve krom ağır metallerini sudan adsorplaması ve bunu gerçekleştiren etken parametreler incelenmiştir. İyi bir adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi, adsorbanın yüzey alanı ve gözenekli yapısıyla ilintili olduğundan toz halindeki uçucu külün adsorpsiyon etkisini arttırabilmek için peletleme işleminden yararlanılmıştır. Peletleme işleminde uçucu külleri bağlayıcı özelliğinden dolayı bentonit ilave edilerek yaş kürecikler elde edilmiştir. Hazırlanan peletler pişirme işlemine tabi tutularak dayanıklılığı arttırılmıştır. Endüstriyel atık suların yapılarında bulunabilecek ağır metaller göz önüne alınarak belirli konsantrasyonlarda Cu(I) , Zn(II) ve Cr(III) içeren metallerin klor tuzları kullanılarak sentetik atık sular hazırlanmıştır. Deney şartları doğrultusunda farklı pH değerlerinde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Son olarak kesikli gerçekleştirilen ağır metal giderimi deneylerinde uçucu kül peletlerinin çinko(II), bakır(I) ve krom(III) tutma kapasiteleri belirlenmiş ve Freundlich izotermine uygunluğu saptanmıştır. Freundlich izotermine K ve n sabitlerinin büyüklüğü, peletlerle çinko(II), bakır(I) ve krom(III) iyonlarının kolaylıkla uzaklaştırılabileceğini göstermiştir. Artan pH miktarıyla adsorbe olan ağır metal iyonları artmış, Freundlich izoterm sabitlerinde de aynı oranda artış gözlenmiştir. pH değeri arttırıldığında kısa bir sürede uzaklaşan ağır metal miktarında da artış gerçekleşmiştir. Böylelikle adsorpsiyon sonuçları ve Freundlich izoterm sabitleri birbirleriyle tutarlıdır denilebilir.

Uygulanan bu yöntem ile çözeltilerden ağır metal giderimi için pH değeri yüksek tutulup peletlenmiş uçucu kül kullanıldığında yüksek maliyetli aktif karbon gibi adsorbanların kullanımının önüne geçilmiş olmakla birlikte atık olarak kabul gören uçucu küllerin değerlendirilmesine de katkı sağlamış olacaktır. Türkiye'deki termik santrallerde yıllık toplam kömür ve linyit tüketimi yaklaşık 55 milyon ton olup 15 milyon ton civarında uçucu kül ortaya çıkmaktadır. Atıkların ekonomik değeri göz ardı edilmekte, çevreye verebileceği zararlar dikkate alınmamaktadır. Ortaya çıkan küllerin çevreye karışarak zarar vermesi yerine adsorbana dönüştürülerek değerlendirilmesi önemli bir katma değer artışı sağlayacaktır. Yüksek oranda bulunan uçucu küllerin adsorban olarak kullanımından sonra rejenerasyona gerek duyulmadan yapı malzemelerinde dayanım ve katkı verme amaçlı olarak kullanımı bertaraf edilmesi açısından çok yönlü bir çalışma olacaktır.

KAYNAKLAR

- Adato, N., (1993) "Adsorption of Cu, Cd and Cr", Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Agency for toxic Substances and disease Registry (ATSDR), (1998), Toxicological profile for chromium. U.S. Public Health Service, Department of Health and Human Services, Atlanta
- Akçin, N., (2004), "Su Matrikslerinde Ağır Metal Zenginleştirilmesinde Yeni Bir Metot Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul
- Alpar, S.R., (1967), "Sınai Kimya Analiz Metotları", Yayın No:78, 3.Baskı, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- American Public Health Association, (1989), Standart Methods for the examination of Water and Waste Water, 17th. Ed., Washington, D.C.
- ATSDR, (1999) "Toxicological Profiles for Mercury".
- ASTM C 618, Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for use as a mineral admixture in Portland Cement Concrete, ASTM,1991.
- Baykut, F., Aydın A., Baykut, S., İ.Ü. Yayınları, (1987) "Çevre Sorunları ve Korunması", Güray Matbaacılık, İstanbul:131-143.
- Bhattacharjee, U., Kandpal, T.C., "Potential of Fly Ash Utilisation in India", Energy, Cilt 27, No 2, 151-166, 2002.
- Bingham, E., Cohrssen, B., Powell, C. H., "Patty's Toxicology (5th Edition) Toxicological Issues Related to Metals: Neurotoxicology and Radiation Metals and Metal Compounds", Vol II, ISBN: 0-471-31943-0, John Wiley & Sons, 2001
- Budavari,S., O'Neil, M.J., Smith, A. ve Heckelman, P.E. (1998) The Merck Index; An Encyclopedia of Chemical, Drugs and Biological, 11. Baskı, Merck&Co., Rahway,N.J., USA
- Chapman, D., (1996), Water Quality Assesments, A guide to the use of Biota;Sediments and water in Enviromental Monitoring, 2. Baskı, University Press, Cambridge, U.K. 80-82
- Çelik, Ö., (2004), "Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Değerlendirilmesi", Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Denkhaus, S., Salnikow, K., (2002), "Nickel Essentiality, Toxicity and Carninogenicity", Critical Reviews in Oncology Hematology 42, 35-36
- Dökmeci, İ., (1988), "Toksikoloji, Akut Zehirlenmelerde Tanı ve Tedavi", Fatih Gençlik Vakfı Matbaa İşletmesi, İstanbul: 336-354
- Döven, A.G., (1998), "Uçucu Kül(I) Tanımı Standartlar ve Kullanım Alanları", Hazır Beton Dergisi, 25(5)-64-65
- Gölhan, M., Sıtkı, D., (1970), "Suların Arıtılması", Cilt I, [3-11].
- Habashi, F., "Handbook of Extractive Metallurgy", Volume II, WILEY-VCH, Germany, 1997
- Horben, P.W., (1995), "The Industrial Mineral Handbook a Guide to Markers Specifications and Prices", secon edition, Industrial Minerals Division, Metal Bulletin, Great Britain

- Kocaoba, S., (1999), "Deri Atık Sularından Kromun Uzaklaştırılması ve geri Kazanılması" Doktora Tezi, İTÜ
- Koç, Ö., (1997), Bor Atıkları, Uçucu Kül ve Silis Dumanının İnşaat Tuğlası Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- Malhotra, V.M., (1996), 'İlave Bağlayıcı Maddelerin Betondaki Önemi', Çev. S. Güven, Hazır Beton dergisi, 13(3). 33
- Mehta, P.K., (1986) Concrete- Structure, Properties and Materials, Prentice-Hall, New Jersey.
- Mc Kee, J.E. ve Wolf, H.W., (1972), "Water Quality Criteria", California State Water Resources Control Board Publicaiton Na:3-A, California, USA.
- Mirza, J., Mirza, M.S., Roy, V. Ve Saleh, K., (2002) "Basic Rheological and Mechanical Properties of High Volume Fly Ash Grouts; Construction and Building Metarials", 16:353-363.
- Mutluay, H. ve Demirak, A., (1996) "Su Kimyası", Beta basım yayım dağıtım AŞ, İstanbul .
- Özcan, M., (1997), Tunçbilek ve Seyitömer Uçucu Küllerin Beton Özelliklerine Etkisi ve Etkinlik Katsayısının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.
- Özer, D., (2000), "Sulardaki Krom Kirliliğinin Dolgulu Kolonlarda Giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Perry, H.J., (1963), Chemical Engineers' Handbook, Mc. Graw-Hill Book Company, Tokyo.
- Reed, G. D., Mitchel, D. T. and Parker, D. G., (1976), "Water Quality Effect of Aqueous Fly Ash Disposal", Proceedings of 31 Ind. Waste Conf., Purdue University, Ann Arbor Science, Mich., 337-345.
- Şimşek, O., Aruntaş, H.Y., Fırat, S., (2001) "Çayırhan ve Soma-B Termik Santralleri Uçucu Küllerinin Betonun Basınç Dayanımına Etkisi", Türkiye İnş. Müh. XVI. Teknik Kongresi.
- Tokyay, M., Hubbard, F.H., (1992) "Mineralogical Investigations of High-Lime Fly Ashes", Proc. Of Fourth Int. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, İstanbul, V.1, 65-77.
- Tokyay, M., (1993), "Betonda Uçucu Kül Kullanımı (Türkiye Deneyimi)", End. Atıkların İnşaat Sektöründe Kul. Semp., Ankara, 29-36.
- Tokyay, M., Erdoğan, K., (1998) Türkiye Termik Santrallerinden Elde Edilen Uçucu Küllerin Karakterizasyonu, TÇMB, Ankara, 52-54.
- Tokyay, M. ve Erdoğan, K., (2001), "Cüruflar ve Cüruflu Çimentoda Araştırmaların Gözden Geçirilmesi ve Durum Değerlendirme Raporu", Ankara, 46-58.
- TS 639, (1975) Uçucu Küller, TSE, Ankara.
- Tuğrul, N., (2005), "Bandırma Etibank Sülfürikasit Fabrikasından Çıkan Kalsine Pirit Külünün Yüksek Fırın Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi ve Pik Demir Üretiminde Kullanılması", Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Türker, P., Erdoğan, B., Katnas, F. Ve Yeğinoğlu, A., (2003), "Türkiye'deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması ve Özellikleri", Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği (TÇMB), Ankara
- Un, R., (1968), "Metal Kimya Dersleri, Metaller, Alaşımlar ve Bileşikleri", İstanbul

Üniversitesi Yayınları, Şirket-i Merattabiye Basım evi, İstanbul 13-35

Uyar, T., (1995), "Genel Kimya Prensipler ve Modern Uygulamalar", Altıncı Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara 82-864.

Ülküseven, Nurten, (1993), "Kirlenmiş Sulardan Killerle Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Yalçın, Hayri, (1995), "Su Teknolojileri", Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Yayınları,

Yiğit, E., (1994), "Türkiye'de Linyit Madenciliği ve Sorunları", 2000'li Yıllara Doğru Linyit Sektörümüz Sempozyumu, Ankara, 9-25

INTERNET KAYNAKLARI

- [1] www.maden.org.tr
- [2] <http://en.wikipedia.org>
- [3] <http://www.rockstone.biz/minerals/Bentonite.htm>
- [4] www.mta.gov.tr
- [5] www.healty.net
- [6] <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Cr-en.htm>
- [7] <http://www.diracdelta.co.uk/science/source/c/o/copper/source.html>
- [8] <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Zn-en.htm>
- [9] <http://richchur.freeyellow.com/page4.html>
- [10] <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik638.pdf>
- [11] www.mine-engineer.com

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	05.12.1982	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1996–2000	Çemberlitaş Kız Lisesi
Lisans	2000–2004	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2005–	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

