T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ENDÜSTRİYEL ATIKLARDAN SENTEZLENEN HİDROKSİAPATİTİN ADSORBAN OLARAK KULLANILMASIYLA ATIK SULARDAN AĞIR METAL GERİ KAZANIMI

SILA KIZILTAŞ DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. NURCAN TUĞRUL

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ENDÜSTRİYEL ATIKLARDAN SENTEZLENEN HİDROKSİAPATİTİN ADSORBAN OLARAK KULLANILMASIYLA ATIK SULARDAN AĞIR METAL GERİ KAZANIMI

Sıla Kızıltaş Demir tarafından hazırlanan tez çalışması 28.07.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN _____

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ _____

İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL _____

Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-07-01-YL04 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Üniversite eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca bana tüm desteğini sunan, fikirleriyle çalışmalarıma yol göstericiliği yapan, bilgisini, tecrübesini, hoşgörü ve sabrını esirgemeyen, her anımda her anlamda yanımda olan, yanında çalışmaktan gurur duyduğum değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Nurcan Tuğrul' a,

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirmem için fiziki imkânları sunan, engin tecrübeleriyle çalışmama ışık tutan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Sabriye Pişkin' e,

Eğitimim süresince bilgi, tecrübe ve güler yüzüyle desteğini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Emek Möröydor Derun' a,

Çalışmalarım süresince bilgisi ve hoşgörüsüyle yanımda olan, fikirleri ile çalışmalarıma yön veren sayın hocam Arş. Gör. Dr. Seyhun Kıpçak'a ve analizlerim sırasındaki yardımlarından dolayı sayın hocam Arş. Gör. Dr. Müge Sarı Yılmaz' a,

Eğitim hayatım ve tez yazım aşamasında gerek manevi destekleri, gerekse yardımları sayesinde hayatımı güzelleştiren sevgili hocam Arş. Gör. Meral Yıldırım, sevgili arkadaşlarım Kimya Yüksek Mühendisi Funda Demir, Kimya Yüksek Mühendisi Nevin Karamahmut Mermer, Kimya Mühendisi Gizem Balkan ve Kimya Yüksek Mühendisi Tuğçe Şenberber' e,

Bu güne kadarki fedakârlıkları ve destekleri için hayatım boyunca bir parçası olmaktan onur duyduğum sevgili aileme, eşime ve bana şimdiden çok güzel hisler yaşatan kızıma, Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz, 2016

Sıla Kızıltaş Demir

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xv

ÖZET xvi

ABSTRACT xviii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.1.1 Endüstriyel Katı Atıklar ve Arıtımları 1
1.1.1.1 Termik Santraller ve Termik Santrallerden Kaynaklanan Katı Atıklar 4
1.1.2 Su Kirliliği ve Endüstriyel Atık Sular 16
1.1.2.1 Atık Suların Özellikleri 17
1.1.2.2 Kaynaklarına Göre Atık Sular 18
1.1.2.3 Atık Suların Arıtılması 18
1.1.2.4 Atık Sularda Ağır Metal Kirlilikleri 21
1.1.3 Hidroksiapatit (HAP) 28
1.1.3.1 Hidroksiapatit Üretim Yöntemleri 30
1.1.3.2 Hidroksiapatitin (HAP) Adsorban Olarak Kullanımı 39
1.1.4 Adsorpsiyon 40
1.1.4.1 Adsorpsiyonun Kullanım Alanları 45
1.1.4.2 Adsorpsiyonun Avantajları 46
1.1.4.3 Adsorban Türleri 47
1.1.4.4 Adsorpsiyon Türleri 48
1.1.4.5 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 49
1.1.4.6 Adsorpsiyon Mekanizması 50
1.1.4.7 Adsorpsiyon İzotermleri 51

1.1.5 Tez Çalışması Kapsamında Literatüre Yapılan Katkılar 57
1.2 Tezin Amacı 58
1.3 Hipotez 59

BÖLÜM 2

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 61

2.1 Ham madde ve Ürünlerin Karakterizasyonunda Kullanılan .....
Enstrümental Analiz Cihazları 61
2.1.1 X-ışını Difraktometre Cihazı (XRD) 62
2.1.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) 63
2.1.3 Taramalı Elektron Mikrokobu (SEM) 64
2.1.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) 65
2.1.5 Brauner Emmet Teller Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET) 65
2.2 Deney Ekipmanları ve Ham maddeler 66
2.2.1 BGD Atığı 66
2.2.2 Diğer Kimyasallar 67
2.2.3 Terazi 67
2.2.4 Etüv 68
2.2.5 Porselen Havan 68
2.3 Ham maddelerin Karakterizasyonu 69
2.3.1 BGD'lerin Nem Analizi 69
2.3.2 BGD ve HAP Partiküllerinin XRD Analizi 69
2.3.3 HAP Partiküllerinin SEM Analizi 70
2.3.4 BGD ve HAP Partiküllerinin FT-IR Analizi 70
2.4 HAP Sentezi 70
2.5 Adsorpsiyon Deneyleri 73
2.5.1 ICP-OES Analizi 74
2.5.2 BET Analizi 75

BÖLÜM 3

DENEYSEL SONUÇLAR 76

3.1 BGD'lerin Nem Analizi Sonuçları 76
3.2 BGD ve HAP Partiküllerinin XRD Analizi Sonuçları 76
3.3 HAP Partiküllerinin SEM Analizi Sonuçları 86
3.4 BGD ve HAP Partiküllerinin FT-IR Analizi Sonuçları 87
3.5 ICP-OES Analizi Sonuçları 90
3.5.1 Çayırhan ve Orhaneli BGD'den Sentezlenen HAP .....
Partiküllerinin Zn Adsorpsiyon Sonuçları 91
3.5.2 Çayırhan ve Orhaneli BGD'den Sentezlenen HAP .....
Partiküllerinin Cd Adsorpsiyon Sonuçları 94
3.5.3 Çayırhan BGD'nin Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi 96
3.5.4 Orhaneli BGD'nin Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi 104
3.6 HAP Partiküllerinin BET Analizi Sonuçları 113

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER 114

4.1 Çayırhan ve Orhaneli BGD'den HAP Sentezine ..... Dair Genel Bilgiler 114
4.2 Çayırhan ve Orhaneli BGD'den Sentezlenen HAP Partiküllerinin ..... Atık Sulardan Zn veCd Gideriminde Kullanımına Dair Genel Sonuçlar . 115
4.3 Genel Sonuçlar 115

KAYNAKLAR 117

ÖZGEÇMİŞ 124

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
c	Konsantrasyon
cm^3	Santimetre küp
g	Gram
h	Saat
L	Litre
mg	Miligram
MW	Mega watt
N	Newton
T	Sıcaklık
µm	Mikronmetre
°C	Santigrat derece

KISALTMA LİSTESİ

BET	Brauner, Emmet, Teller Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
BGD	Baca gazı desülfürizasyon ünitesi
EPA	Amerikan Çevre Koruma Ajansı
FT-IR	Fouirier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
HAP	Hidroksiapatit
ICP-OES	Indüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X Işınları Difraktometresi
YVS	Yapay vücut sıvısı
yy	Yüzyıl

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Atık yönetim piramidi 1
Şekil 1.2 Termik santral türleri 5
Şekil 1.3 Termik santral çalışma prensibi 7
Şekil 1.4 Baca gaz arıtma tesisi olan bir termik santralin çalışma prensibi 8
Şekil 1.5 Baca gazı arıtım tesislerinin ülkelere göre dağılımı 9
Şekil 1.6 Çayırhan Termik Santrali akış şeması 11
Şekil 1.7 Orhaneli Termik Santrali baca gazı arıtım ünitesi 12
Şekil 1.8 Kuru sistem baca gazı arıtımı 13
Şekil 1.9 Islak sistem baca gazı arıtımı 14
Şekil 1.10 Atık su arıtım türleri 19
Şekil 1.11 Hidroksiapatit 28
Şekil 1.12 Kemik yapısıyla uyumlu hidroksiapatit 30
Şekil 1.13 1999-2011 yılları arasında HAP üretim makalelerinin yöntemlere göre dağılımı 32
Şekil 1.14 Katı hal yöntemi 32
Şekil 1.15 Mekano- kimyasal yöntem 33
Şekil 1.16 Kimyasal çöktürme yöntemi 34
Şekil 1.17 Sol-gel yöntemi 35
Şekil 1.18 Hidrotermal yöntem 36
Şekil 1.19 Çoklu emülsiyon yöntemi 37
Şekil 1.20 Yakma sentezi 37
Şekil 1.21 Piroliz yöntemi 38
Şekil 1.22 Biyojenik kaynaklardan üretim yöntemleri 39
Şekil 1.23 Adsorpsiyon 42
Şekil 1.24 Adsorpsiyon mekanizması 43
Şekil 1.25 Adsorpisyon dinamikleri 45
Şekil 1.26 Fiziksel adsorpsiyon 48
Şekil 1.27 Adsorpsiyona etki eden faktörler 49
Şekil 2.1 XRD cihazı 63
Şekil 2.2 FT-IR cihazı 63
Şekil 2.3 SEM cihazı 64
Şekil 2.4 ICP-OES cihazı 65
Şekil 2.5 BET cihazı 66

Şekil 2.6 Bacagazı atıklarının ham ve ön işlem görmüş halleri a) Orhaneli BGD ham madde, b) Çayırhan BGD ham madde, c) Orhaneli BGD kurutulmuş ham madde, d) Çayırhan BGD kurutulmuş ham madde 67
Şekil 2.7 Terazi 68
Şekil 2.8 a) Nem giderme b) Kurutma işlemlerinde kullanılan etüv 68
Şekil 2.9 Porselen havan 69
Şekil 2.10 Peletleme cihazı 70
Şekil 2.11 HAP sentezi 71
Şekil 2.12 Vakum filtrasyon 72
Şekil 2.13 Öğütülmüş HAP 72
Şekil 2.14 Sentetik atık su çözeltileri 73
Şekil 2.15 Adsorpsiyon deneyi 74
Şekil 2.16 Süzme işlemi 74
Şekil 2.17 ICP-OES analizi 75
Şekil 3. 1 Çayırhan BGD XRD paterni 77
Şekil 3.2 Orhaneli BGD XRD paterni 78
Şekil 3.3 Çayırhan HAP sentez mol taraması (0,6-2,39 mol oranı) 79
Şekil 3.4 Çayırhan HAP sentez mol taraması (2,39- 4,79 mol oranı) 79
Şekil 3.5 Orhaneli HAP sentez mol taraması (2,39- 4,79) 80
Şekil 3.6 Çayırhan ve Orhaneli BGD'lerin HAP sentez verimlerinin karşılaştırılması 81
Şekil 3.7 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin XRD paterni (25 °C- 1, 2 ve 4 h) 82
Şekil 3.8 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin..... XRD paterni (30 °C- 1, 2 ve 4 h) 83
Şekil 3.9 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin..... XRD paterni (40 °C- 1, 2 ve 4 h) 84
Şekil 3.10 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin..... SEM görüntüleri (a) 1000 b) 5000 büyütme oranında) 86
Şekil 3.11 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin..... SEM görüntüleri (a) 1000 b) 5000 büyütme oranında) 87
Şekil 3.12 Çayırhan ve Orhaneli BGD' lerin FT-IR analizi 88
Şekil 3.13 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin FT-IR paterni 89
Şekil 3.14 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen 1 g HAP' ın Zn adsorpsiyonu 93
Şekil 3.15 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen 2 g HAP' ın Zn adsorpsiyonu 93
Şekil 3.16 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen 1 g HAP' ın Cd adsorpsiyonu 94
Şekil 3.17 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen 2 g HAP' ın Cd adsorpsiyonu 96
Şekil 3.18 Çayırhan BGD' den üretilen 1 g HAP ile 30 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 96
Şekil 3.19 Çayırhan BGD' den üretilen 2 g HAP ile 30 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 97

Şekil 3.20 Çayırhan BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 30 ppm Zn konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi 97
Şekil 3.21 Çayırhan BGD' den üretilen 1 g HAP ile 40 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 98
Şekil 3.22 Çayırhan BGD' den üretilen 2 g HAP ile 40 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 98
Şekil 3.23 Çayırhan BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 40 ppm Zn konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi 98
Şekil 3.24 Çayırhan BGD' den üretilen 1 g HAP ile 50 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 99
Şekil 3.25 Çayırhan BGD' den üretilen 2 g HAP ile 50 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 99
Şekil 3.26 Çayırhan BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 50 ppm Zn konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi 100
Şekil 3.27 Çayırhan BGD' den üretilen 1 g HAP ile 30 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 101
Şekil 3.28 Çayırhan BGD' den üretilen 2 g HAP ile 30 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 101
Şekil 3.29 Çayırhan BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 30 ppm Cd konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi 101
Şekil 3.30 Çayırhan BGD' den üretilen 1 g HAP ile 40 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 102
Şekil 3.31 Çayırhan BGD' den üretilen 2 g HAP ile 40 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 102
Şekil 3.32 Çayırhan BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 40 ppm Cd konsantrasyonu 102
Şekil 3.33 Çayırhan BGD' den üretilen 1 g HAP ile 50 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 103
Şekil 3.34 Çayırhan BGD' den üretilen 2 g HAP ile 50 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 103
Şekil 3. 35 Çayırhan BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 50 ppm Cd konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi 104
Şekil 3.36 Orhaneli BGD' den üretilen 1 g HAP ile 30 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 105
Şekil 3.37 Orhaneli BGD' den üretilen 2 g HAP ile 30 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 105
Şekil 3.38 Orhaneli BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 30 ppm Zn konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi 105
Şekil 3.39 Orhaneli BGD' den üretilen 1 g HAP ile 40 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 106
Şekil 3.40 Orhaneli BGD' den üretilen 2 g HAP ile 40 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 106
Şekil 3.41 Orhaneli BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 40 ppm Zn konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi 106
Şekil 3.42 Orhaneli BGD' den üretilen 1 g HAP ile 50 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 107

Şekil 3.43 Orhaneli BGD' den üretilen 2 g HAP ile 50 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 107
Şekil 3.44 Orhaneli BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 50 ppm Zn konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi 108
Şekil 3.45 Orhaneli BGD' den üretilen 1 g HAP ile 30 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 109
Şekil 3.46 Orhaneli BGD' den üretilen 2 g HAP ile 30 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 109
Şekil 3.47 Orhaneli BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 30 ppm Cd konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi 109
Şekil 3.48 Orhaneli BGD' den üretilen 1 g HAP ile 40 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 110
Şekil 3.49 Orhaneli BGD' den üretilen 2 g HAP ile 40 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 110
Şekil 3.50 Orhaneli BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 40 ppm Cd konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi 111
Şekil 3.51 Orhaneli BGD' den üretilen 1 g HAP ile 50 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 111
Şekil 3.52 Orhaneli BGD' den üretilen 2 g HAP ile 50 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi 112
Şekil 3.53 Orhaneli BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 50 ppm Cd konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi 112
Şekil 4.1 Tipik hidroksiapatit a) XRD ve b) FT-IR paterni 115

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 Yenilenemeyen ve yenilenebilir enerji kaynakları 4
Çizelge 1.2 Türkiye' deki termik santraller 6
Çizelge 1.3 Bazı termik santrallerin baca gazı emisyonlarına göre gerekli minimum..... .....
desülfürizasyon miktarları..... 8
Çizelge 1.4 Baca gazı arıtım teknikleri 13
Çizelge 1.5 Ağır metallerin içme sularında kabul edilebilir sınır değerleri 22
Çizelge 1.6 Ağır metallerin kaynakları, etkileri ve arıtım yöntemleri 26
Çizelge 1.7 Hidroksiapatitin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri 29
Çizelge 1.8 Genel HAP üretim yöntemleri 31
Çizelge 1.9 HAP üretim yöntemlerinin karşılaştırılması 31
Çizelge 2.1 Deneylerde kullanılan mol oranları..... 71
Çizelge 3.1 BGD' lerin nem analizi sonuçları 76
Çizelge 3.2 Çayırhan BGD XRD analizi 77
Çizelge 3.3 Orhaneli BGD XRD analizi..... 78
Çizelge 3.4 Çayırhan mol oranına göre HAP sentez sonuçları..... 80
Çizelge 3.5 Orhaneli mol oranına göre HAP sentez sonuçları..... 81
Çizelge 3.6 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin .....
XRD sonuçları (25 °C- 1, 2 ve 4 h)..... 82
Çizelge 3.7 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin .....
XRD sonuçları (30 °C- 1, 2 ve 4 h)..... 83
Çizelge 3.8 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin .....
XRD sonuçları (40 °C- 1, 2 ve 4 h)..... 84
Çizelge 3.9 Çayırhan BGD' den HAP sentezine ortamdaki su miktarının etkisi..... 85
Çizelge 3.10 Çayırhan ve Orhaneli BGD FT-IR analizi sonuçları..... 88
Çizelge 3.11 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin .....
FT-IR analizi sonuçları..... 90
Çizelge 3.12 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin .....
Zn adsorpsiyonu..... 92
Çizelge 3.13 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin .....
Cd adsorpsiyonu..... 95
Çizelge 3.14 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin Zn adsorpsiyon .....
kapasiteleri..... 100

Çizelge 3.15 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin Cd adsorpsiyon ..... kapasiteleri..... 104
Çizelge 3.16 Orhaneli BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin Zn adsorpsiyon ..... kapasiteleri..... 108
Çizelge 3.17 Orhaneli BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin Cd adsorpsiyon ..... kapasiteleri..... 112
Çizelge 3.18 Üretilen HAP partiküllerinin BET yüzey alanları..... 113

ÖZET

FARKLI ENDÜSTRİYEL ATIKLARDAN SENTEZLENEN HİDROKSİAPATİTİN ADSORBAN OLARAK KULLANILMASIYLA ATIK SULARDAN AĞIR METAL GERİ KAZANIMI

Sıla Kızıltaş DEMİR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Endüstriyel atıkların bertarafı ve yeniden kullanımı her geçen gün önemi artan bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Endüstriyelleşme arttıkça, atık miktarı ve çeşidi de artmaktadır ve bu atıklar çevre ve canlı sağlığına zarar vermektedir. Bu nedenle endüstriyel katı ve sıvı atıkların yönetimi giderek önem kazanmaktadır.

Farklı endüstrilerde oluşan ve çevreye salınan atık sular özellikle içerdikleri ağır metal iyonları nedeniyle büyük tehlike arz etmektedir. Toprak veriminin azalmasından, insanda kansere kadar pek çok olumsuz sonuca yol açan ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması, bu nedenle oldukça önem taşıyan bir konudur.

Termik santraller, enerji ihtiyacının hızla arttığı dünyamızda ve ülkemizde bu ihtiyacı karşılamanın en yaygın çözümü olarak sunulmaktadır. Bu sebeple termik santral atıkları da sürekli artmaktadır. Bu atıkların en zararlılarından biri termik santralde enerji üretiminin ilk basamağını oluşturan yakma prosesinden kaynaklanan baca gazlarıdır. Bu baca gazları, baca gazı desülfürizasyon ünitelerinde tutulmakta, kireç taşı ile çöktürülerek baca gazı desülfürizasyon ünitesi atığı (BGD) oluşturulmaktadır. Doğrudan atık sahasına gönderilen ya da kontrolsüz depolamaya bırakılan bu atığın değerlendirilmesi hem çevreye olan etkilerinin azaltılması, hem de içerdiği yüksek oranda kalsiyumun değerlendirilmesi açısından önem arz etmektedir.

Hidroksiapatit daha çok biyo uyumluluğuyla bilinen, biyo medikal uygulamalarda tercih edilen bir materyaldir. Ancak taşıdığı fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde (yüzey şarjı, gözeneklilik vb.) aynı zamanda iyi bir adsorban olarak da kullanılabilmektedir.

Adsorpsiyon, bir yüzey işlemi olup, atık sulardan istenmeyen safsızlıkların arıtılmasında sıklıkla tercih edilen bir metottur. Ekonomik, hızlı ve pratik oluşu gibi etmenler adsorpsiyonun bu alanda kullanımını arttırmaktadır.

Bu çalışmada öncelikle iki farklı termik santralden (Çayırhan ve Orhaneli Termik Santralleri) elde edilen BGD atıkları kullanılarak farklı sıcaklık, mol oranı ve süre koşullarında HAP partikülleri sentezlenmiş; optimum koşulların bulunmasının ardından üretilen HAP partiküllerinin adsorpsiyon ile atık sulardan Zn ve Cd ağır metalini giderim etkinlikleri farklı adsorpsiyon parametreleri için (adsorban, miktarı, ağır metal konsantrasyonu, süre) belirlenmiş ve uygun kinetik model önerilmiştir.

Sonuç olarak, Çayırhan ve Orhaneli Termik Santrali Baca Gazı Arıtım Ünite'lerinden elde edilen atık ile HAP sentezi gerçekleştirilmiştir. Süre ve sıcaklığın sentez verimi üstünde belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Adsorpsiyon denemelerinde ise her iki kaynaktan sentezlenen HAP partiküllerinin hem Zn hem Cd ağır metallerinin geri kazanma verimleri % 95 - % 100 arasında değişmiştir. Temas süresi ve adsorban miktarındaki artışın, genellikle adsorpsiyonu arttırıcı etkisinin olduğu görülmüştür. Her iki atıktan sentezlenen HAP partiküllerinin adsorpsiyon denklemleri ikinci mertebe olup; izotermleri Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluk göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Ağır metal, BGD atığı, HAP

ABSTRACT

HEAVY METAL RECOVERY FROM WASTE WATERS USING HYDROXYAPATITE WHICH SYHNTHESIZED FROM DIFFERENT INDUSTRIAL WASTES AS AN ADSORBENT

Sıla Kızıltaş DEMİR

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Nurcan TUĞRUL

Remove and reuse of industrial wastes is an important issue which gains importance day by day. Amount and type of wastes are increasing with the rise on industrialization and all these wastes damage environment and living health. Because of this reason; management of industrial solid and liquid wastes comes in to prominence, recently.

Waste water which comes from different industries and discharges to clean water sources, directly, pose a danger because of including heavy metals. The waste water causes a lot of problem from decreasing soil productivity to fatal diseases. For these reasons; treatment of industrial waste water is in a critical issue.

Coal-power plants are common solutions to solve energy problem in our world which needs much more energy, each passing day. As a result of that, wastes of coal power plants increase in landfills. One of the most hazardous wastes of coal power plants is flue gas. Flue gas is constituted from combustion reaction of fuel in coal- power plant. This fuel gases, generally, are absorbed in flue gas desulfurization units (FGD) and precipitated with limestone. FGD waste comes out as a result of this reaction. Evaluation of this waste which is sending storage area or rapid stored has significant importance because of not only decreasing detrimental effects but also evaluation of high amount of calcium in the waste.

Hydroxyapatite is a biocompatible material and generally it is used in biomedical applications. However, it can be used as an adsorbent under favour of it's physical and chemical properties such as high porosity, surface charge etc.

Adsorption is a surface process. It can be used for treatment of waste waters from undesirable impurities. Being economical option, fat and practical are the most particular properties of adsorption process.

In this study; firstly, HAP particles were synthesized from waste FGD's which obtained from two different coal power plants (Çayırhan and Orhaneli Coal- Power Plant) in different molar ratio, temperature and reaction time conditions. After determined optimum conditions for HAP production; the yield of Zn and Cd heavy metal from waste water using produced HAP particles was investigated for different experimental parameters (amount of adsorbent, concentration of heavy metal, reaction time).

Consequently, HAP production was realised with both waste FGD's. It was seen that, there is no significant effect of time and temperature on synthesis yield. Adsorption yields of Zn and Cd ions from waste water is calculated between 95-100 % for both two different HAP which synthesized two different waste. Increasing of reaction time and the amount of adsorbent has positive effect on adsorption, generally. Adsorption equations are suitable with second order mechanism and both Langmuir and Freundlich isotherms.

Keywords: Adsorption, FGD waste, HAP, Heavy Metal

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

1.1.1 Endüstriyel Katı Atıklar ve Arıtılmaları

Üretim ve kullanım sonucunda meydana gelen direkt ya da indirekt deşarjının canlı ve çevre sağlığını tehdit ettiği her türlü madde atık olarak tanımlanmaktadır. Atıkların zararlarının minimize edilmesi için kaynağından son adımına kadar atık yönetimi uygulamalarının hakim kılınması gerekmektedir [1].

Sadece katı atıklar için değil aynı zamanda sıvı ve gaz atıklar için de geçerli atık yönetim piramidi Şekil 1.1' de verildiği gibidir.



Şekil 1.1 Atık yönetim piramidi

Atık yönetimi, atığın kaynağında azaltılması, sınıflandırılıp, toplanıp geçici depolamanın ardından geri kazanım, taşıma ve bertaraf işlemlerini takip edecek şekilde kontrolünü

içeren bir sistemdir. Sistemin etkinliği; kaynak kullanımı, endüstriyel faaliyetlerin kazanç optimizasyonu, çevreye, canlılara ve insan sağlığına minimum zararlı etkiyi sağlaması adına büyük önem taşımaktadır [1].

Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği' ne göre katı atık; "üreticisi tarafından atılmak istenen ve toplumun huzuru ile özellikle çevrenin korunması bakımından düzenli bir şekilde bertaraf edilmesi gereken katı maddeleri ve arıtma çamuru" olarak tanımlanmaktadır [2].

Katı atık geri kazanımı; "tekrar kullanım ve geri dönüşüm kavramlarını da kapsayan; atıkların özelliklerinden yararlanılarak içindeki bileşenlerin fiziksel kimyasal veya biyokimyasal yöntemlerle başka ürünlere veya enerjiye çevrilmesi" olarak nitelenmektedir [2].

Arıtma çamuru; "evsel ve evsel nitelikli endüstriyel atık suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemler sonucunda ortaya çıkan, suyu alınmış, kurutulmuş çamur" şeklinde tanımlanmaktadır [2].

Katı atıklar, kaynağına göre kentsel, zirai, endüstriyel vb.; fiziki özelliklerine göre yanabilir, kompostlaştırılabilir, geri kazanılabilir; güvenlik durumuna göre tehlikeli, tehlikesiz, inert vb. şekillerde sınıflandırılmaktadır [3].

Katı atıklar sınıflandırmasında endüstriyel katı atık yönetimi kendine özgü koşullarından dolayı (içerdiği bileşenler, ekonomik kaygılar vb. sebepler) ayrı bir öneme sahiptir [3].

Katı atık arıtımında, geri kazanımında ve bertarafında en çok başvurulan yollar aşağıdaki gibidir:

❖Atık miktarını azaltma (önleme): Ürün ve proses temelli uygulanabilmektedir. Prosesten çıkacak atık miktarının optimizasyon teknikleriyle, prosesin başında azaltılması işlemini kapsamaktadır. Ürün temelli atık miktarını azaltmada ise, ürünün atık karakterini kazanmasının önüne geçmek; böylelikle geri dönüşüm gibi işlemlerden kaynaklanacak ek maliyetleri ortadan kaldırmak hedeflenmektedir.

❖Geri dönüşüm (ambalaj, plastik, kağıt vb.): Atık toplanıp, sınıflandırıldıktan sonra yeniden işlenerek farklı bir biçimde tekrar kullanıma sokulması basamağıdır. Geri dönüşüm arttıkça birincil hammaddeye duyulan gereksinim azaldığından, orta vadede

atık miktarı azalmış olur. Doğal kaynak kullanımı azalacağından sürdürülebilirlik ve ekonomik açılardan fayda sağlar. Dolaylı olarak taşımadan kaynaklanan ses ve hava kirliliğinin engellenmesini sağlar.

❖Atık dönüşümü (kompostlama, biyogazifikasyon): Atığın dönüştürülerek yeni bir ürün (kompost halinde) ya da enerji (ısı ya da yakıt) haline gelmesi sağlanır.

▪Kompostlama; katı atığın içerdiği organik maddelerin (atık su arıtma tesisi çamuru, yiyecek atıkları, kağıt vb.) kontrollü koşullar altında biyolojik olarak bozundurulmasıdır. Kompostlama atıklar içindeki organiklerin ayrılması, ebat küçültme, nemlendirme, aerobik ya da aneorobik ortamda yararlı hale getirme ve kullanıma hazırlama basamaklarından oluşur. Aktarmalı yığın, havalandırmalı statik yığın, reaktörde kompost gibi türleri bulunmaktadır.

▪Biyogazifikasyon: Aneorobik ortamda bir reaktör yardımıyla çamur gibi kısmen sıvı atıklardan metan gazı üretimidir.

❖Enerji geri kazanımı, termal dönüşüm (yakma, gazlaştırma, atık kaynaklı yakıt üretimi): Atığın hacmini 1/10’ una kadar düşüren ve atığı steril hale getiren bir yöntemdir. Yanma sonucu oluşan uçucu kül ve taban külü gibi atıkların farklı endüstrilerde kullanım alanı olması ve depolama sahalarına duyulan ihtiyacı azaltması da ilk yatırım maliyeti yüksek de olsa yakma tesislerinin kurulması için olumlu bir motivasyon kaynağı olmaktadır. Yakma prosesi için belirli koşullar sağlanarak yakıt üretimi gerçekleştirilebiliyor ise ekonomik fayda artmaktadır.

❖Düzenli depolama: Maliyeti az olduğundan çok tercih edilen bir yöntemdir. Katı atık sızdırmazlığı sağlanmış bir alana dökülerek, sıkıştırılır. Üzeri örtülerek, bir doğal reaktör oluşturulmuş olur [3], [4], [5].

Sanayi ve üretim tesislerinde proses esnasında veya prosesten sonra oluşan katı atıklara ise endüstriyel katı atık denilmektedir. Günümüzde artan endüstriyelleşme ve endüstriyel üretimin çeşitlenmesi; endüstriyel katı atıklarda da bu yönde artış ve çeşitliliğe sebep olmuştur. Özellikle kimya, boya, tekstil, metalurji gibi sanayi dallarından açığa çıkan katı atıklar içerdikleri zararlı kimyasallar, toksik özellik göstermeleri, atık miktarının yüksek oluşu gibi sebeplerle; atık arıtımı konusunun gündemini oluşturmaktadır [4].

1.1.1.1 Termik Santraller ve Termik Santrallerden Kaynaklanan Katı Atıklar

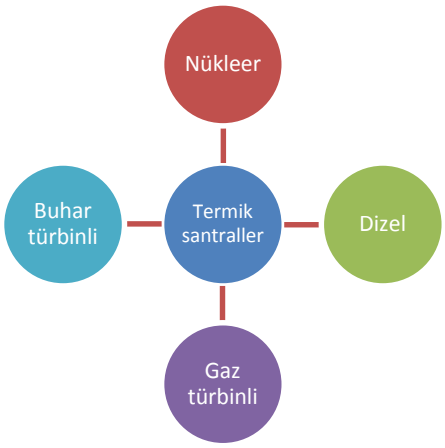
Günümüzde her geçen gün artan bir enerji ihtiyacı bulunmaktadır. Nüfus artışı, endüstriyelleşme, yaşam alışkanlıklarının değişmesi gibi sebeplerle bu enerji ihtiyacının artarak devam edeceği öngörülmektedir. Enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılabilecek enerji kaynakları yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji kaynakları olmak üzere ikiye ayrılır [6]. Yenilenemeyen enerji kaynakları tüketim hızları oluşum hızlarından çok yüksek olan kaynakları tanımlamakta kullanılırken; yenilenebilir enerji kaynakları tekrar tekrar kulanılabilen kaynakları tanımlar. Bu enerji kaynaklar Çizelge 1.1' de özetlenmiştir [7].

Çizelge 1.1 Yenilenemeyen ve yenilenebilir enerji kaynakları [7]

Yenilenebilir enerji kaynakları	Yenilenemeyen enerji kaynakları		
	Fosil yakıtlar	Nükleer yakıtlar	Jeotermal (ısı kapanı)
Güneş, Rüzgar, Dalga, Jeotermal(Isı akışı), Hidrolik, Biyokütle, Hidrojen	Kömür, Doğalgaz, Petrol	Uranyum, Toryum, döteryum, Lityum	

Her ne kadar günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarına artan bir dikkat ve önem olsa da; hali hazırda enerji üretimi için en çok başvurulan kaynak fosil yakıtlardır [7].

Termik santraller ise bu fosil yakıtların en çok kullanıldığı enerji üretim tesisleridir. Termik santraller katı, sıvı ya da gaz fosil yakıtların kimyasal enerjilerinin uygun şart ve ortamda yakılmaları sonucunda önce ısı ardından mekanik ve son olarak elektrik enerjisine dönüştürüldüğü yerlerdir. Termik santraller yakıtın ve santralin cinsine göre dört farklı grupta incelenirler. Bunlar; buhar türbinli, gaz türbinli, dizel, nükleer santrallerdir (Şekil 1.2) [8].



Şekil 1.2 Termik santral türleri

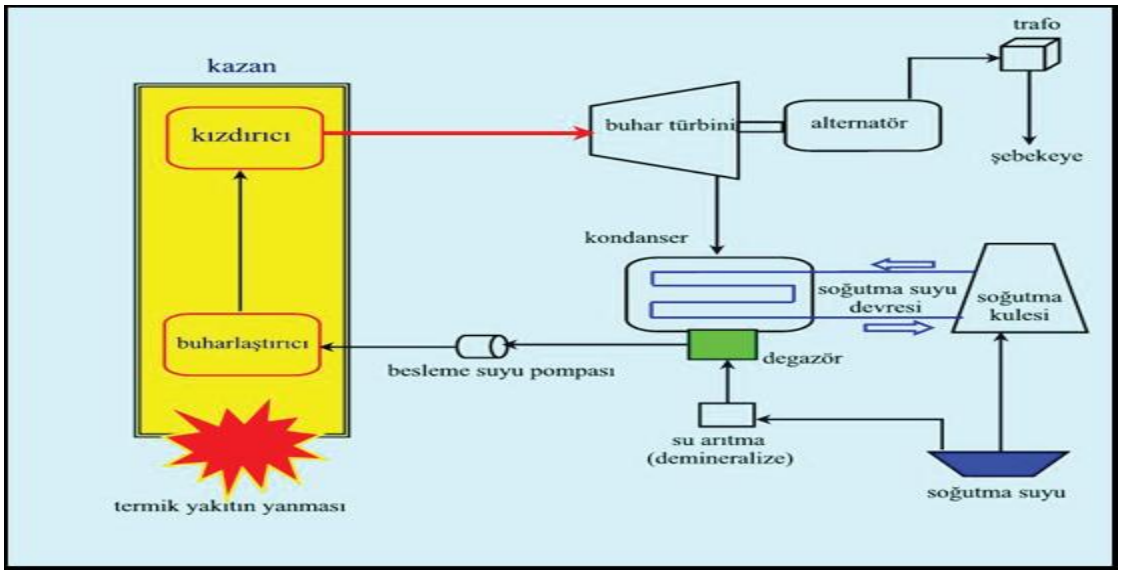
Buhar türbinli santraller en yaygın tip olsa da; devreye çabuk girebilme ve devreden çabuk çıkabilme özellikleri sayesinde gaz türbinli santrallere de ilgi gösterilmektedir. Daha küçük yapılı santraller olan dizel santraller ise hastaneler, iletişim merkezleri gibi elektrik kesintilerinin önemli sorun olabileceği yerlerde kullanılmaktadır. Nükleer santraller ise radyoaktif elementlerin kontrollü şekilde parçalanmasıyla birlikte açığa büyük miktarda enerji çıkaran santrallerdir. Nihai katı atık depolama sahasına sahip olunmaması, olası bir kötü durumda etki alanının büyüklüğü gibi sebeplerle pek çok kesimin olumsuz tavrı olsa da dünya üzerinde kurulu pek çok nükleer santralin yanında, yapımı devam eden pek çok nükleer santral de bulunmaktadır [8].

Çevreye yönelik zararlı etkileri düşünüldüğünde (su, hava, toprak kirliliği ve buna bağlı olarak besin zincirinde aksamalar, canlı sağlığını tehdit eden tehlikeler) termik santral atıklarının zararsız hale getirilmek için arıtılmaları ve faydalı ürünlere dönüştürülerek farklı endüstrilerde ham madde olarak kullanılmaları yükselen bir eğilimdir. Özellikle her geçen gün enerjiye duyulan ihtiyacın artması ve buna bağlı olarak termik santral sayısında ve kapasitesindeki artışlar özellikle atmosfere toksik gaz salınımına neden olarak önemli çevre ve sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Ülkemizde de durum dünya genelinden farklı olmayıp hali hazırda kurulu termik santraller Çizelge 1.2’ de verilmiştir [9].

Çizelge 1.2 Türkiye' deki termik santraller [9-10]

Termik santral adı	Bulunduğu il	Yakıt Cinsi	Kurulu Güç(MW)
Afşin – Elbistan A	Kahramanmaraş	Linyit	1355
Afşin – Elbistan B	Kahramanmaraş	Linyit	1440
Sugözü- İskenderun	Adana	İthal kömür	1210
Soma A-B	Manisa	Linyit	1034
Yatağan	Muğla	Linyit	630
Kemerköy	Muğla	Linyit	630
Çayırhan Park	Ankara	Linyit	620
Seyitömer	Kütahya	Linyit	630
Kangal	Sivas	Linyit	457
Tunçbilek A-B	Kütahya	Linyit	429
Yeniköy	Muğla	Linyit	420
Çan	Çanakkale	Linyit	320
Çatalağzı	Zonguldak	Taşkömürü	300
Orhaneli	Bursa	Linyit	210

Bir termik santralin çalışma prensibi Şekil 1.3' de verildiği gibidir [8].

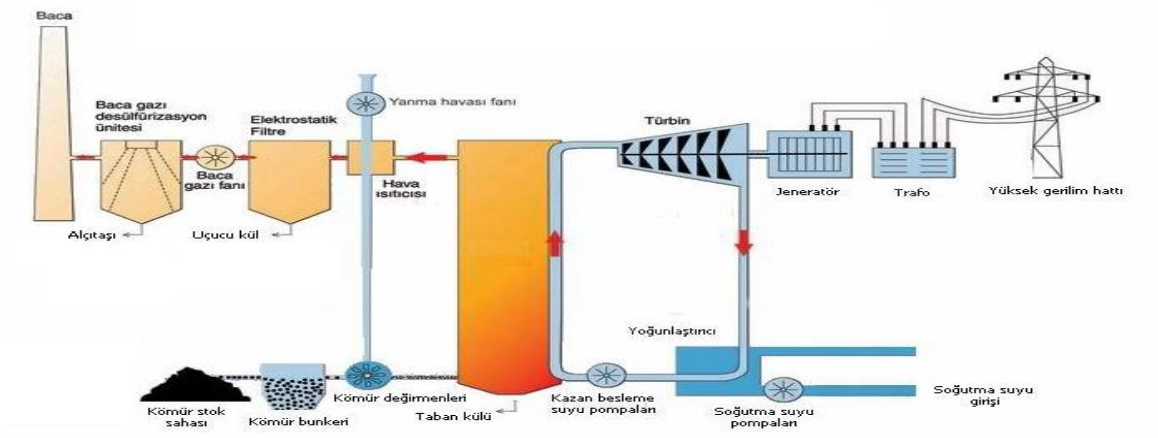


Şekil 1.3 Termik santral çalışma prensibi [8]

En genel anlatımıyla bir temik santralde; öğütülüp pulverize hale getirilen kömür, yakma havası ile birlikte kazana püskürtülür, yanma gerçekleştirilir. Bu esnada açığa çıkan ısı enerjisi yardımıyla, kazan etrafındaki boruların içindeki su buharlaşır. Yüksek basınç ve sıcaklıktaki bu buhar türbine gönderilir, türbin rotoru harekete geçer. Bu adım ısı enerjisinin kinetik enerjiye dönüşüm adımıdır. Elde edilen bu enerji, jeneratör rotorunu çevirerek elektrik enerjisine dönüşür. Üretilen elektrik enerjisi önce yüksek gerilim hattına, oradan da trafolardan geçerek son kullanıcı olan tüketicilerin evlerin, tesislere vb. verilir. Çürük buhar kondenserden geçerek sıvılaştırılır ve tekrar kullanılmak üzere pompalar aracılığıyla kazana geri gönderilir. Kömürün yanması sonucu açığa çıkan ve 100 µm' den büyük tanecik boyutuna sahip olan taban külleri kazan dibinde birikir, farklı yollarla sistemden atılır. 0.5 µm ile 100 µm arasında tanecik boyutuna sahip olan ve uçucu kül olarak isimlendirilen küller ise baca gazı ile birlikte kazanı üstten terk eder. Baca gazı arıtma ünitesi olan termik santrallerde ise proses, baca gazının üniteye alınması ve burada farklı metotlarla zararsız hale getirilerek atmosfere salınımı ile devam eder. Bu işlem sonucunda taban külü, uçucu kül, baca gazı arıtma çamuru gibi katı atıklar meydana gelmektedir [9], [11].

Termik santralde enerji kaynağının yakılmasının ardından bu kaynaktaki safsızlıkları da içeren gaz atık yani baca gazı, desülfürizasyon ünitesine (BGD) geçerek kireç taşı gibi bir absorban ile muamele edilir. Bunun için önce elektrostatik çöktürücülerden geçirilir ve

baca gazı içindeki toz negatif ve pozitif yüklü toplama plakalarında toplanarak, bir sonraki üniteye sadece baca gazının geçişi sağlanır. Bu sayede kükürt dioksit (SO_2) gazı tutulur, arıtılmış gaz atmosfere bırakılır, oluşan katı atık depolanır, bertaraf edilir ya da farklı endüstrilerde değerlendirilmek üzere sanayi kuruluşlarına gönderilerek değerlendirilir (Şekil 1.4) [6].



Şekil 1.4 Baca gaz arıtma tesisi olan bir termik santralin çalışma prensibi [6]

Termik santrallerden bazılarının baca gazı emisyonları ve gerekli desülfürizasyon yüzdesine dair bilgiler Çizelge 1.3' de verilmiştir. Buradan hareketle baca gazı desülfürizasyon ünitelerinin gerekli yüzdeler ile çalışması durumunda bu kez ciddi bir katı atık sorunu ile karşı karşıya kalınacağı anlaşılmaktadır [12].

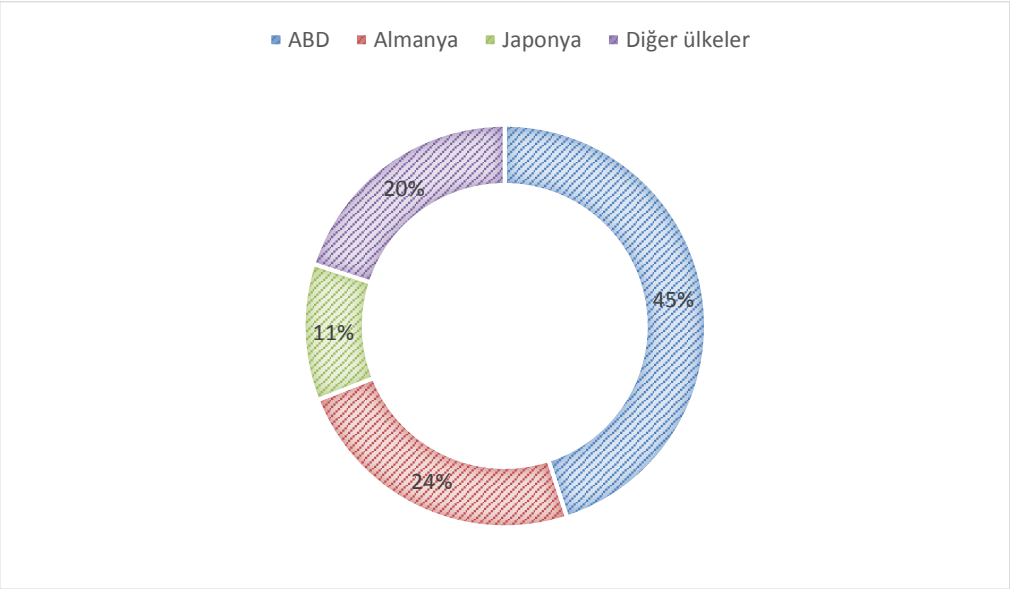
Çizelge 1.3 Bazı termik santrallerin baca gazı emisyonlarına göre gerekli minimum desülfürizasyon miktarları [12]

Termik Santral	Yakıtın % Kükürt İçeriği	Oluşacak Bacagazı Debisi (Nm^3/h)	Gerekli Minimum Desülfürizasyon (%)
Çatalağzı	0,7	732000	25
Seyitömer	1,32	732000	73
Yatağan	2,2	1025000	82,1
Kemerköy	3,3	1026000	91,4
Kangal	3,17	732200	89,3

Nitekim bu termik santrallerden Afşin-Elbistan, Yatağan, Orhaneli ve Çayırhan gibi bazılarında baca gazı arıtım üniteleri kurulu olup; hava kirliliğinin önüne geçmek için adımlar atılmıştır. Ancak; bu durumda oluşan yeni katı atık için bir çözüm getirilmesi gerekmektedir. Bu da oluşan atığın, başka endüstrilerde kullanılabilecek bir girdi haline dönüştürülmesinden geçmektedir. Böylelikle hem ekonomik fayda hem de çevresel fayda sağlanabilecektir [12].

- **Bacagazı Desülfürizasyon Ünitesi**

Endüstri devrimini takip eden yıllarda, İngiltere'de endüstriyel ihtiyacı karşılayacak sanayi tesislerinin kurulması; bacalarından salınan SO_2 sebebiyle toplumsal bir sağlık sorunu oluşturmuştur. İlk desülfürizasyon ünitesi Londra'da, 1931 yılında, Battersea Santrali' nde kurulmuştur. Takip eden dönemde 1935 yılında ikinci tesis Swansea Santrali' nde, 1938 yılında ise Fulham Santrali' nde hayata geçirilmiştir. Büyük ölçekli arıtım proseslerinin işleme alınması ise 1970' li yılları bulmuştur. 1973 yılı verileri, dünya üzerindeki 42 tesisin 36' sının Japonya, 6' sının ABD' de kurulu olduğunu bildirmektedir. 2000 yılı itibariyle ise, 27 farklı ülkeye dağılmış şekilde 678 baca gazı ünitesine sahip termik santral varlığı kayıt altına alınmıştır. Ülkelere göre dağılımı Şekil 1.5' de verilmiştir [12].

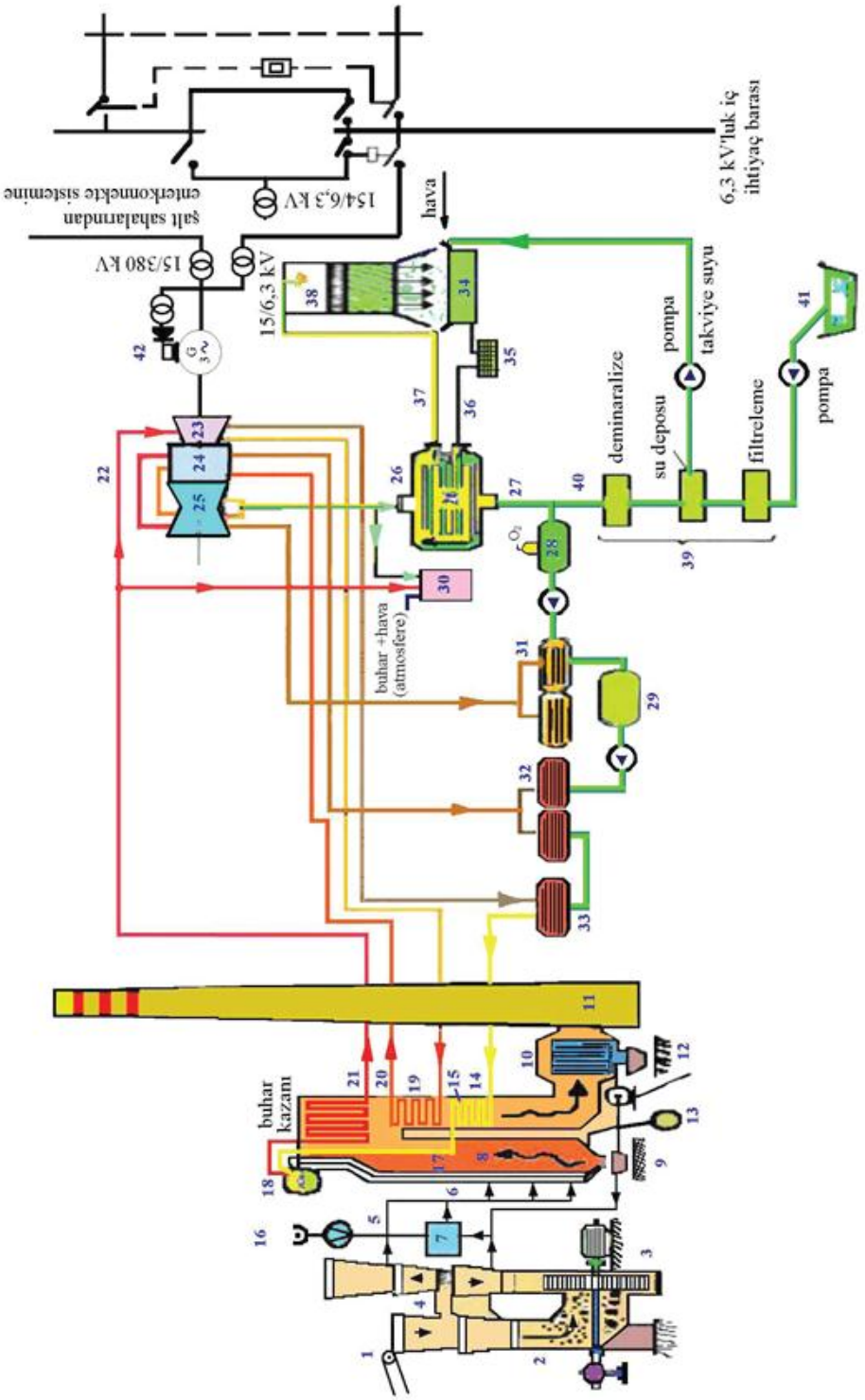


Şekil 1.5 Baca gazı arıtım tesislerinin ülkelere göre dağılımı [12]

Bu arıtma tesislerinin % 79’ u kireç taşı kullanırken, % 18’ i püskürtmeli kurutma veya sorbent enjeksiyonu yolunu tercih etmişlerdir. Termik santrallerde yakıt olarak kullanılan kömürün % 2,5 kükürt içerdiği bilinmektedir. BGD ünitesinde yer alan sadece bir kolondan saatte 20 tona kadar atık jips açığa çıkabilmektedir [12].

Bu çalışmada kullanılan atıklardan birinin elde edildiği Çayırhan Termik Santrali’ ne ilişkin (Şekil 1.6) yapılan araştırmalar; bu santralde kullanılan linyit kömürlerinin % 4-5 oranında kükürt içerdiğini ortaya koymuştur. 1991 yılında kurulan BGD Ünitesi ile % 98’ in üzerinde verimle kükürtün tutulumu gerçekleştirilmekte, bu sayede atığın hava kirliliği yaratmasının önüne geçilmektedir [13].

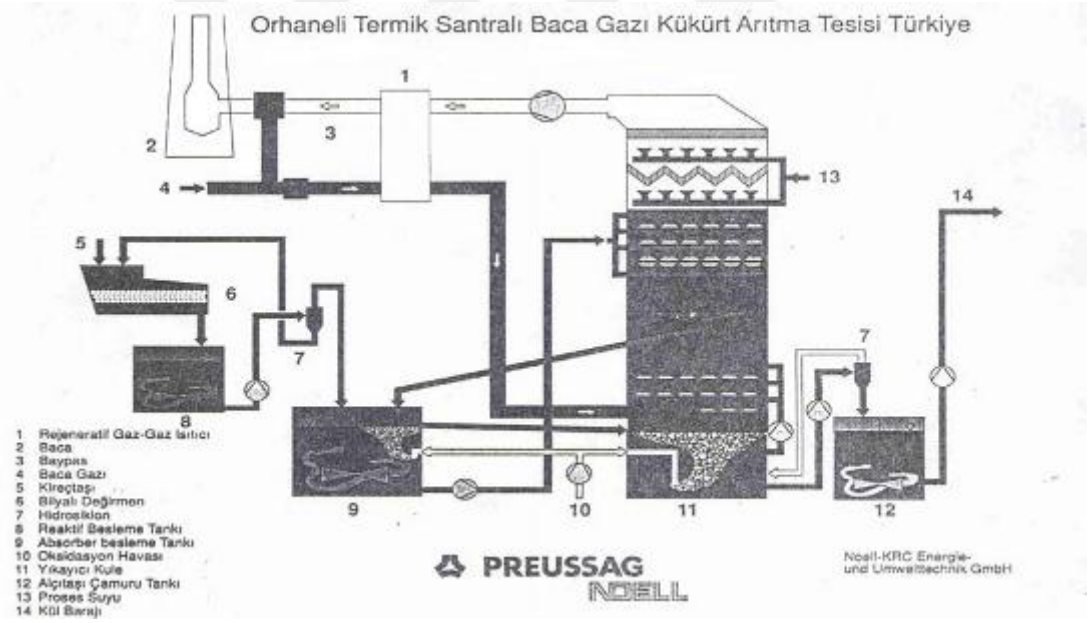
Şekil 1.6’ da sırasıyla numaralandırılan kısımlar ve açıklamaları ise şöyledir; 1. Kömür bantları, 2.Bunker, 3.Değirmen, 4. Elek, 5. Toz kömür kanalları, 6. Yakıcı, 7.Luvo, 8.Yanma odası, 9. Yanma odasının külü, 10. Elektrofiltre, 11. Baca, 12. Elektrofiltreden ayrılan kül parçaları, 13. Fuel oil depose, 14. Ekonomizör girişi, 15. Ekonomizör çıkışı, 16. Temiz hava, 17. Buharlaştırıcı boru, 18. Dom, 19. Kızdırıcı, 20. Orta basınç turbinine giden hat, 21. Yüksek sıcaklıktaki kızdırıcı boruları, 22. Yüksek basınç türbinine giden buhar çıkış hattı, 23. Yüksek basınç buhar türbini, 24. Orta basınç türbini, 25. Alçak basınç türbini, 26. Kondanser, 27. Kazan besleme suyu hattı, 28. Degazör, 29. Besleme suyu tankı, 30. Buhar enjektörü, 31-32-33. Alçak-orta-yüksek basınç su ısıtıcısı, 34. Soğutma kulesi su havuzu, 35. Filtre, 36-37. Soğuk-sıcak su hattı, 38. Soğutma kulesi, 39. Su tasfiye sistemi, 40. İlave su hattı, 41. Sarıyar baraj gölü, 42. Alternatör [8].



Şekil 1.6 Çayırhan Termik Santrali akış şeması [8]

Bu tezin deneysel çalışmalarında kullanılan hammaddelerden bir diğerinin alındığı yer olan Orhaneli Termik Santrali' ne ait baca gazı ünitesi akış şeması Şekil 1.7' de verilmiştir.

Orhaneli Termik Santrali bu üniteyi 1997 yılında yatırım programına almış olup; tesis günümüzde minimum % 95 verimle çalışmaktadır. Kireç taşı yataklarından getirilen kireç taşı hazırlama ünitesinde kırma ve öğütme aşamalarından geçtikten sonra yıkama kulesine verilmektedir. Scrubber adı da verilen yıkayıcı kulelerde baca gazı aşağıdan yukarıya hareket ederken; reaksiyon sıvısı yukarıdan aşağı gönderilmektedir. Bu iki aşamalı proseste birbirleriyle karşılaşan reaksiyon solüsyonu ve gazlar reaksiyona girerek $CaSO_3$ ve $CaSO_4$ oluşturmaktadır. Bu esnada bacagazı bileşiminde yer alan az miktarda klor, flor ve uçucu kül de atık bileşimine karışmaktadır. 150 °C civarında kuleye giriş yapan baca gazının sıcaklığı, tutulum işleminin ardından minimum 95 °C' ye indirilerek atmosfere salınmaktadır. Atık ise alçı taşı su giderme ünitesine hidrosiklonlar yardımıyla alınmaktadır ve bu ünitede büyük ölçüde susuzlaştırılan alçıtaşı çamuru depo tanklarına, ardından kül barajına gönderilmektedir. Santral limit değerleri sağlayabilmek için kule yüksekliğini 270 m seçmiştir [14].



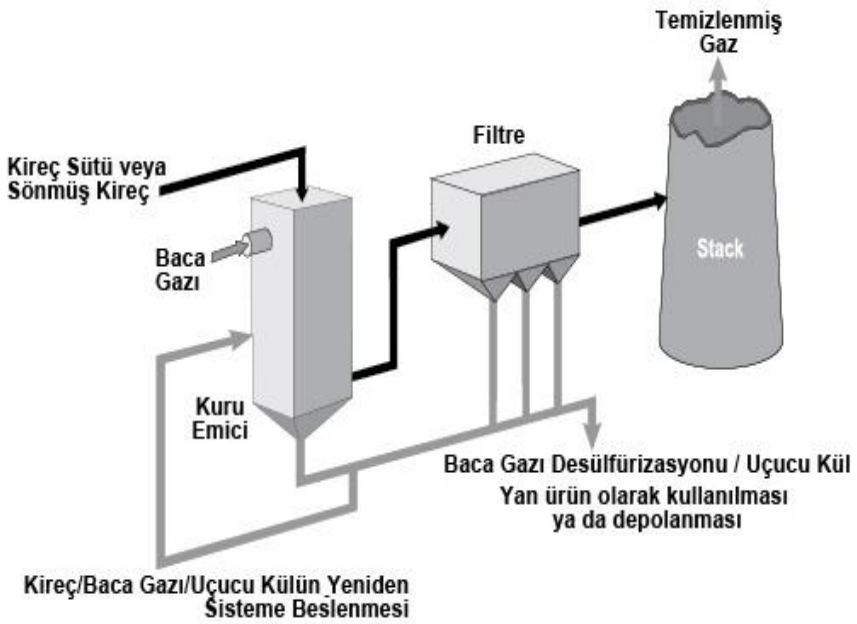
Şekil 1.7 Orhaneli Termik Santrali baca gazı arıtım ünitesi [14]

Her ne kadar hem ıslak hem kuru yöntemlerde günümüzde kireç taşı kullanımının açık bir şekilde üstünlüğü olsa da; kullanılan kimyasallara ve tekniklere göre baca gazı arıtım tekniklerini Çizelge 1.4' teki gibi sınıflandırmak mümkündür [15].

Çizelge 1.4 Baca gazı arıtım teknikleri [15]

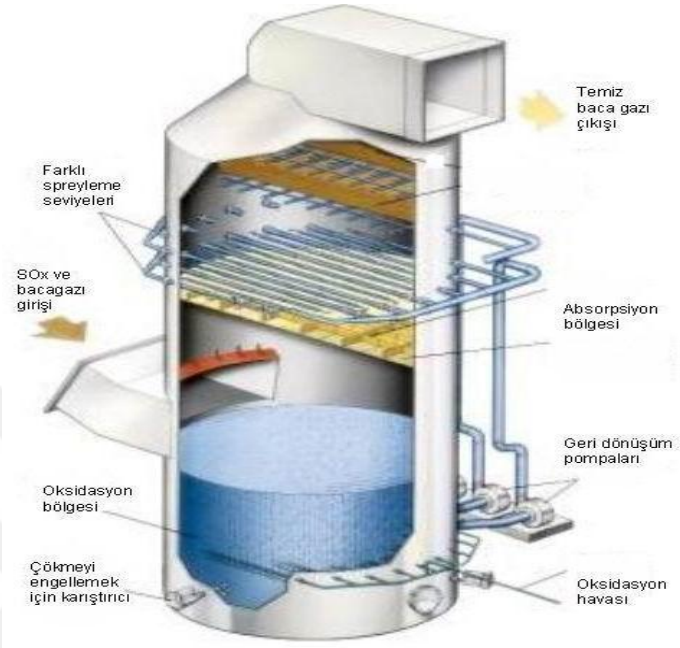
Islak Prosesler	Kuru Prosesler
✓Kalsiyum içeren bileşiklerin kullanıldığı prosesler ✓Magnezyum içeren bileşiklerin kullanıldığı prosesler ✓ Alkali prosesler ✓ Amonyak prosesleri ✓ Sodyum bileşiklerinin kullanıldığı prosesler ✓ Organik maddelerin kullanıldığı prosesler ✓ Deniz suyunun kullanıldığı prosesler	✓ Püskürtmeli kurutma prosesleri ✓ Alkali enjeksiyon prosesleri ✓Aktif kömür ile Adsorpsiyon prosesi ✓ Katalitik oksidasyon prosesi

$CaCO_3$ ile yıkanan bacagazı SO_x' lerin burada tutulması sonucunda, arıtılmaktadır. Bu çalışmaya konu olan santrallerden Çayırhan Termik Santrali' nde ve Orhaneli Termik Santrali' nde yaş sistem ile çalışan üniteler mevcuttur. Kuru sistemde (Şekil 1.8) öncelikle sönmemiş kireç söndürülür, ardından sönmüş kireç ile absorbsiyon yapılır. Islak sistemde (Şekil 1.9) ise sulandırılmış kireç taşı kullanılır. Bazı kirletici ağır metaller de bu sistemlerle tutulabilmektedir [15].



Şekil 1.8 Kuru sistem baca gazı arıtımı [16]

Baca gaz desulfürizasyon ünitesi atığının bileşimi genelde; jips, silika, demir ve magnezyum hidroksitleri gibi askıda katılar, kalsiyumun klor ve sülfat tuzları ile sodyum ve magnezyum gibi çözülebilir tuzlar ve düşük miktarlarda da olsa arsenik, kadmiyum, çinko, civa, nikel ve kurşun gibi ağır metaller içermektedir [17].



Şekil 1.9 Islak sistem baca gazı arıtımı [18]

Öğütülmüş kireç taşı sisteme absorbsiyon kulesinin üst bölümünden beslenerek, baca gazı ile kireç taşı reaksiyonu başlatılmaktadır. Reaksiyona girmeden kalan kireç taşı olması durumunda geri besleme pompaları kullanılarak, sisteme yeniden beslenir ve verim bu sayede arttırılır. Reaksiyon sonucunda çoğunluğunu basanit yapısının oluşturduğu katı atık üretilmiş olur. Islak sistem reaksiyon denklemleri (1.1), (1.2), (1.3), (1.4), (1.5) ile verilmiştir [19].

$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$ (Kireç taşının ayrışması) (1.1)

$Ca(HCO_3)_2 + 2SO_2 \rightarrow Ca(HSO_3)_2 + 2\,CO_2$ (SO_2 reaksiyonu) (1.2)

$Ca(HSO_3)_2 + CaCO_3 + O_2 \rightarrow 2CaSO_4 + CO_2 + H_2O$ (Oksidasyon) (1.3)

$CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O$ (Alçıtaşı oluşumu) (1.4)

$CaCO_3 + SO_2 + ½\,O2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O + CO_2$ (Net reaksiyon denklemi) (1.5)

Görüldüğü üzere; elde edilen atığın ana bileşeni alçı taşı olarak da adlandırılan $CaSO_4.2H_2O$' dur. Bunun yanında; $CaCO_3$, $MgCO_3$, CaF_2, uçucu kül ve kireç taşından gelen

safsızlıkları da barındırmaktadır. Farklı endüstrilerde kullanım alanı bulabilmesi için bu atık birkaç kez yıkanıp, atık çamuru olarak depolanır. Yıkandıktan sonra kirlenen atık su için ise ayrıca arıtma prosesleri geliştirilmiştir [6], [19].

% 95' lik kontrol verimi ile SO_2 tutabilmek için stokiometrik oranın % 10 fazlası $CaCO_3$ ile çalışmak gereklidir [19].

Sadece Çin' de 2012 yılında 52 milyon ton BGD atığı ortaya çıkmıştır ve bunların geri dönüşüm oranı % 56' da kalmıştır [20]. 2010 yılında Çin' de kaydedilen 43 milyon ton BGD miktarı düşünüldüğünde sadece 2 yılda atık miktarındaki bu artışın sorunun önemini ortaya koyduğu görülmektedir. Çin Halk Cumhuriyeti dışında, ülkemiz de başta olmak üzere tüm dünyada BGD atıkları düzensiz depolama yapılmakta; bu nedenle yer altı sularını, havayı ve tarım arazilerini başta olmak üzere çevreyi kirletmektedir [21].

BGD atığının suda çözünürlüğü 20 °C' de 0,256 g fosfojips/ 100 g su' dur. Bu nedenle yapıların dışında kullanılması yağmur suyuyla karşılaştığında az da olsa çözünebileceği için önerilmemektedir [22]. Son yıllarda baca gazı desülfürizasyon ünitesi atığının havadaki CO_2 tutulumunda kullanılabileceği tezine yoğunlaşan çalışmalar görülmektedir [23].

BGD ile benzer özellik gösteren fosfojips; fosforik, hidroflorik, sitrik ve borik asit üretimi proseslerinden, termik santrallerin desülfürizasyon ünitesinden açığa çıkmaktadır [24]. Yeraltı su kaynaklarının kontaminasyonu ve hava kirliliği başta olmak üzere çevresel etkilerin azaltılması için yeniden kullanımları ve düzenli depolanması önemlidir. BGD sülfür ve kalsiyum karbonat geri kazanımı açısından oldukça iyi bir kaynaktır. Gerek sülfür, gerekse kalsiyum karbonat gübre, asit, çelik, petrol, çimento üretimi, yol stabilizasyonu, nötralleştirme gibi uygulamalarda oldukça fazla kullanım alanına sahiptir [25].

Açığa oldukça fazla miktarda BGD jips atığı çıkmasına rağmen, bu atığın değerlendirilmesi çoğunlukla çimento ve yapı endüstrisi ile sınırlı kalmaktadır [22].

1.1.2 Su Kirliliği ve Endüstriyel Atık Sular

Su kirliliği; Çevre ve Orman Bakanlığı'nın 2004 yılında yayınlamış olduğu Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği' nde "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 boşaltılması" şeklinde tanımlanmaktadır [26].

Sular fiziksel, kimyasal ve biyolojik açılardan kirlenebilmektedirler. Bunun sonucunda içilebilir ve kullanılabilir su kaynakları azalmaktadır. Dünyada bulunan su kaynaklarının % 97' si tuzlu, geri kalan % 3' lük kısma tekabül eden 35 milyon km^3' lük kısım ise tatlı su kaynağıdır. Doğal su çevrimine dahil olan miktar ise sadece binde 3' lük kısımdır. Artan endüstrileşme ve nüfus var olan kaynakları oldukça büyük bir hızla tüketmekte; arıtım ve yeniden kullanım işlemleri ise tüketim hızının çok gerisinde kalmaktadır [27]. Günümüzde 884 milyon kişi güvenli suya ulaşamamaktadır. 2,5 milyar kişi yetersiz sanitasyon koşullarında hayatını sürdürmektedir. Halbuki güvenli su sağlandığında; yılda 1.400.000 çocuk ölümü, 500.000 sıtmaya bağlı ölüm, yetersiz su kaynaklarına ulaşım ve beslenmeye bağlı olarak 860.000 ölüm, 280.000 boğulma nedenli ölümün önüne geçilebilecektir. Bu faydalara ek olarak; su kaynaklarının planlı ve dikkatli kullanımı, ekonomik açıdan da büyük fayda sağlayacaktır. Bu nedenle su kirliliğinin önlenmesi, önlenemeyen su kirliliğinin arıtılarak üretim süreçlerine yeniden kazandırılması büyük önem arz etmektedir [28].

Atık su; Çevre ve Orman Bakanlığı' na göre, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda gelen suları tanımlamaktadır [26]. 2015-2023 yıllarını kapsayan Atık Su Arıtım Eylem Planı' nda da belirtildiği gibi atık sular önlem alınmaksızın doğaya bırakılamaz [29].

1.1.2.1 Atık Suların Özellikleri

Atık suların fiziksel özelikleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

➢Toplam katı madde: Kentsel atık sular ortalama olarak 750 mg/L toplam katı madde içerirler. Bunun 500 mg/ L' si çözünmüş halde bulunur.

➢Koku: Atık su içerisindeki organiklerin bozulmasıyla açığa çıkan gazlardan kaynaklı oluşmaktadırlar.

➢Sıcaklık: Atık suyun değişen koşullarla sıcaklığının değişeceğini ifade eder.

➢Renk: Normal şartlar altında renksiz ve kokusuz olması gereken su, kentsel ve endüstriyel atıklardan kaynaklı renklenebilir [30].

Atık suların kimyasal özellikleri:

➢Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ): Mikroorganizmalarca kullanılan, çözünmüş oksijen miktarını tanımlar.

➢Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ): Atık sudaki organik madde içeriğine bağlı olarak tanımlanır.

➢pH: Atık sudaki hidrojen iyonu miktarının parametresidir.

➢Klorür, alkalinite, azot, fosfor, kükürt: İnsan idrarından, kalsiyum, sodyum, potasyum, magnezyum gibi elementlerin suya karışmasından ya da doğrudan atık suda kendiliğinden var olmasından kaynaklanan parametrelerdir.

➢Ağır metaller: Kurşun, krom, kadmiyum, çinko vb. ağır metallerin varlığı atık su toksisitesini doğrudan etkiler. Biyolojik arıtımla giderilmediğinden, ileri arıtım tekniklerine ihtiyaç duyulur.

➢Gazlar: Azot, oksijen, metan gibi gazlardır [30].

Atık suların biyolojik özellikleri:

➢Bitkiler, hayvanlar, mantarlar, algler, bakteri ve virüsler gibi organizmalar bu gruba girmektedir. Hastalık yapıcı özellik gösterirler [30].

1.1.2.2 Kaynaklarına Göre Atık Sular

Atık sular evsel atık sular, endüstriyel atık sular ve sızıntı suları olmak üzere kaynaklarına göre üç ana başlıkta incelenebilirler.

Evsel atık sular; evler, kurumlar, ticari işletmelerden boşaltılan; insan ve hayvan dışkısı, banyo, lavabo ve yıkamadan kaynaklanan sulardır [31]. Bu tür sular; % 99' unun su, % 1' inin organik ve inorganik maddeler ile hastalık yapıcı mikroorganizmalardan oluştuğu pis görünüşlü ve kokulu sular olarak adlandırılmaktadır [32].

Sızıntı suları; katı atık depolama sahalarından salınan ya da yer altı suları ile yer üstü sularının birleşmesiyle oluşan atık su çeşidi olup; içerdikleri kimyasal elementler sebebiyle genellikle fiziksel ayırma teknikleriyle arıtılamayan, ileri arıtma yöntemleri gerektiren sulardır [11].

Endüstriyel atık su; endüstri kuruluşlarından, imalathanelerden, atölyelerden, tamirhanelerden, küçük sanayi sitelerinden ve organize sanayi bölgelerinden kaynaklanan her türlü işlem ve yıkama artığı suları, proses suları ile karıştırılmadan ayrı olarak işlem görüp uzaklaştırılan kazan ve soğutma sularını kapsamaktadır [26].

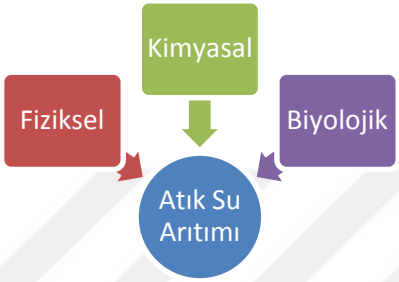
Endüstriyel atık sular, en önemli atık su sınıfını oluşturmaktadır. Yapılarında ağır metaller, pestisitler, deterjan ve tuz içermektedir. Tarım arazilerini, yer altı kaynaklarını olumsuz etkilemekte; canlı sağlığını tehdit etmektedir. Tarımda verimin azalmasına ve toprak kirliliğine bağlı olarak bitkilerde başlamak üzere besin döngüsünde aksamalara yol açmaktadır. Endüstriyel atık sular ortaya çıktıkları endüstrilere göre farklı zararlı maddeler içermektedirler. En çok madencilik, tekstil ve kimya sektörlerinden açığa çıkan atık suların tahribat gücü yüksektir [33].

1.1.2.3 Atık Suların Arıtılması

Atık su arıtımı, kullanım sonucu oluşan ve ilk özellikleri değişmiş atık suların, deşarj edilecekleri ortamın özelliklerini bozmayacak şekilde fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle temizlenmesi, yabancı maddelerden arındırılması demektir. Atık suyun

barındırdığı kirliliğin miktarı ve türüne göre yöntemlerden biri ya da birkaçı kullanılabileceği gibi; bu yöntemlerin yetersiz kaldığı hallerde membran filtrasyon ve adsorpsion gibi ileri arıtma teknikleri uygulanabilmektedir [34].

Bu arıtma tekniklerini (Şekil 1.10) bazı kaynaklar fiziksel arıtımı içerecek şekilde birincil arıtma, biyolojik ve kimyasal arıtımı içerecek şekilde ikincil arıtma ve ileri arıtım tekniklerini kapsayacak şekilde üçüncül arıtma işlemleri olarak da alt başlıklara ayırmaktadır [4].



Şekil 1.10 Atık su arıtım türleri

➢Fiziksel arıtma: Mekanik arıtım olarak da bilinir. Diğer yöntemlere göre daha basit ve daha ekonomiktir. Atık su içerisindeki istenmeyen maddelerin fiziksel yöntemler kullanılarak bertaraf edilmesidir. Genellikle diğer arıtma teknikleriyle ve onlardan önceki basamakta bir ön işlem olarak uygulanır. Izgaralar, elekler, kum tutucular, yüzdürme, çöktürme ve dengeleme sistemleri alt başlıklarında incelenmektedirler [34].

○Izgaralar; makromoleküler maddeleri ayırmaya yarar. Ayrılan maddeler yakma vb. işlemlerle ortadan kaldırılırlar.

○Elekler; büyük tanecikli maddelerin tutulması amacıyla kullanılmaktadırlar. Elek boyutuna göre kaba ve ince elekler bulunmaktadır.

○Kum tutucular; kum, çakıl vb. maddeleri ayırarak sonraki aşamalarda sistemde birikmelerinin önüne geçerek, sistemin ömrünü uzatan bir ayırma yöntemidir.

○Yüzdürme sistemleri; özgül ağırlığı sudan küçük taneciklerin su yüzeyine çıkmasına dayanır. Yağ ve sabun gibi maddeler için kullanışlıdır.

○Çöktürme sistemleri; yoğunluğu sudan büyük maddelerin su dibinde birikimi esasına dayanır.

oDengeleme sistemleri; pH kontrolü ve nötralizasyonu sağlamak ve atık sudaki değişiklikleri minimum seviyeye indirmek gibi amaçlarla kullanılmaktadır [4].

➢Kimyasal arıtma: Kimyasal arıtma sistemleri, kirliliğe neden olan, suda çözünmüş ve askıda veya kolloidal halde bulunan maddelerin fiziksel durumunu değiştirerek çökelmelerini sağlamak üzere uygulanan arıtım prosesidir. Genellikle sertlik gideriminde kimyasal çöktürmeden faydalanılır. İstenmeyen metal, hidroksit veya karbonat bileşiği haline getirilip giderilir. Bu amaçla kireç [$Ca(OH)_2$], soda (Na_2CO_3) ya da kostik soda (NaOH) kullanılır [9].

oNötralizasyon; asidik ya da bazik karakterdeki atık suların pH' sinin ayarlanması işlemidir. Mekanik karıştırıcılar, depolama tankları, dozaj pompaları, pH kontrol sistemleri nötralizasyon işlemi için gerekli ekipmanlardır [4].

oKoagülasyon; atık suya ilave edilmiş koagülantların, uygun pH' de, sudaki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmasına denir. Polielektrolit, kireç, demir sülfat, demir klorür yaygın kullanılan koagülant maddelerdir [4].

oFlokülasyon, koagülantlar yardımıyla oluşan flokların çökmesi işlemidir [4].

➢Biyolojik arıtma: Doğada kendi kendine gerçekleşmesi çok zaman alacak biyolojik reaksiyonları hızlandırarak, kontrol edilebilir bir ortamda gerçekleştirilmesi esasına dayanan ve mikroorganizmalar sayesinde ilerleyen bir arıtım uygulamasıdır. Aerobik ya da aneorobik olarak ortamdaki oksijen varlığına göre sınıflandırılmaktadır. Biyolojik arıtmada toksisite, konsantrasyon, pH gibi ortam koşulları oldukça etkilidir ve ortam koşullarının sınır değerler üzerinde ya da altında olması mikroorganizmaların canlılığını ve verimini etkileyeceğinden çok iyi proses kontrolü ve genellikle ön arıtma gerektirir [4], [32].

➢İleri atık su arıtma yöntemleri: Azot ve fosfor giderme, filtrasyon, dezenfeksiyon, iyon değiştirme, ultrafiltrasyon, ters osmoz, kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon ileri arıtma yöntemlerindendir [34].

oAzot ve fosfor gidermede; temel arıtım sistemlerinin kombine halde kullanılmasıyla, aktif çamur, biyofilm ve çöktürme prosesleri vasıtasıyla arıtım olanaklıdır [34].

oFiltrasyon: askıda katı maddesi bulunan veya kolloidal özellik gösteren atık sularda, filtre yardımıyla bu maddelerin tutulumunun gerçekleştirilmesidir. Filtrelerin temizliği ve tıkanmaması yöntemin başarısı için önem arz etmektedir [34].

oDezenfeksiyon, bakteri ve virüslerin uzaklaştırılması için tercih edilmektedir. En yoğun kullanılan dezenfeksiyon materyali klordur [34].

oİyon değiştirme metodunda, iyon değiştirici kolonlar vasıtasıyla, iyonların elektriksel yüklerinin yardımıyla atık sudaki anyon ve katyonlar atık sudan arıtılmaktadır [35].

oTers osmoz, bir membran filtrasyon sistemidir, membran boyunca uygulanan basıncın osmotik basınçtan büyük olması durumunda, osmoz prensiplerin ters yönde yürür. Bu durumda suyun az yoğun ortama doğal hareketi tersine çevrilerek, çok yoğun ortamdan az yoğun ortama yön değiştirir ve arıtım sağlanmış olur. Bunun için yüksek basınç değerleri uygulamak gereklidir [36].

oUltrafikasyon, ortalama gözenek çapı 10-1000 Å olan membranların kullanıldığı, genellikle anizotropik yapı gösteren, ters osmozdan daha düşük uygulama basınçları gerektirdiğinden endüstriyel anlamda ekonomik kaygılara bağlı olarak daha çok tercih edilen bir ileri arıtım tekniğidir [36].

oAdsorpsiyon, fazlar arasında gerçekleşen bir yüzey işlemi olup, atık sudaki istenmeyen maddelerin katı bir yüzey üzerinde tutundurulması işlemidir [36].

1.1.2.4 Atık Sularda Ağır Metal Kirlilikleri

Ağır metaller yoğunlukları 5 g/cm^3, atom ağırlıkları 63,5 ile 200,6 arasında değişen elementleri tanımlamaktadır. Özellikle metal kaplama, batarya üretim, gübre, madencilik, kağıt, tarım ilacı endüstrileri ile metalurjik işlemler, fosil yakıtların yakılması ve plastik endüstrisinden sulara büyük miktarlarda atık metaller geçmektedir. Organik kirliliklerin aksine biyo-bozunur olmayan ağır metaller canlı vücudunda birikmektedir. Arsenik, krom, kadmiyum, kurşun, çinko gibi ağır metallerin canlı vücudunda birikiminin; yüksek kan basıncı, konuşma bozukluğu, yorgunluk, uyku bozukluğu, psikolojik rahatsızlıklar, alerjik reaksiyonlar, konsantrasyon güçlüğü, depresyon, otoimmün hastalıklar, hücresel enzimlerin inhibasyonu, hafıza kaybı ve ölüm gibi zararlı sonuçları

bulunmaktadır. İnsan vücudu mangan, demir, krom, bakır, çinko gibi ağır metallerin az miktarlarına metabolik faaliyetlerin sağlıklı şekilde devam edebilmesi için ihtiyaç duysa da; bu metallerin gerektiğinden fazla alınması sayılan ölümcül sonuçları doğurmaktadır. Amerikan Çevre Ajansı (US Environmental Protection Agency, EPA) ve Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization, WHO) içme sularında kabul edilebilir konsantrasyon limitlerini Çizelge 1.5' te yer alan şekilde belirlemiştir [37].

Çizelge 1.5' ten de anlaşılabileceği gibi; adı geçen ağır metallerin içme sularına karışması önemli bir tehlikedir. Örneğin kadmiyum elementinin izin verilen limit değerleri 0,005 ile 0,003 arasında değişmektedir. Bu durum kadmiyum elementinin çok düşük konsantrasyonlarda bile ne kadar toksik olabileceğine dair fikir vermektedir [37].

Çizelge 1.5 Ağır metallerin içme sularında kabul edilebilir sınır değerleri [37]

Kirletici Madde	EPA Limitleri		WHO rehber değeri (mg/L)
	Maksimum kirlilik seviyesi(mg/L)	Amaçlanan maksimum kirlilik seviyesi (mg/L)	
Kurşun	0,015	0	0,01
Krom	0,1	0,1	0,95
Kadmiyum	0,005	0,005	0,003
Arsenik	0,01	0	0,01
Civa	0,002	0,002	0,006
Bakır	1,3	1,3	2
Çinko	5	-	3
Nikel	-	-	0,07

Bazı ağır metaller ve etkileri aşağıda özetlenmiştir:

➢Kurşun (Pb): İnsan vücuduna sindirim kanalıyla alınıp ciğerlere ve oradan kana karışarak tüm vücuda yayılan, birikebilen, zararlı ve çözünmeyen bir metaldir. İnsan vücuduna alınımında ana kaynak kurşun karışmış içme sularıdır. Anemi, kanser, böbrek rahatsızlıkları ve sinir sistemi hastalıklarına yol açar [38].

➢Krom (Cr): Genelde kayaç yapısında bulunmaktadır. Doğada en çok bulunan 6. geçiş elementidir. +2,+3 ve +6 değerlikli formda bulunur. Cr(III) ve Cr(VI) doğada en kararlı halde bulunan yapılarıdır ve Cr(III) daha az zehirli olup, insan vücudunda gereklidir. Cr(VI) ise tekstil, elektrokaplama, metal kaplama, deri endüstrisinin yoğun olduğu yerlerde endüstriyel atık sularda bulunur ve böbrek hastalıkları, ishal, kusma, pulmaner emboli gibi hastalıklara sebep olur [38].

➢Kadmiyum (Cd): Atom numarası 48, kütle numarası 112,41 dir. Yoğunluğu 8,64 g/cm^3, erime noktası 321 °C, kaynama noktası 765 °C'dir. Hekzagonal kristal yapıda bulunur. Gümüş beyaz, açık mavi renkte parlak bir metaldir. Kuru havada kararlıyken; nemli havada oksidasyona uğrar. Su buharıyla reaksiyonundan kadmiyumoksit ve hidrojen açığa çıkar. Seyreltik nitrik asitle hızlı, hidroklorik asit ile yavaş reaksiyon verir. Bazlarla çözünmez, çözeltilerden çinko yardımıyla çöktürülebilir. Doğada çinko cevherinde bulunur. En çok bilineni grinokit ismiyle de bilinen CdS' dir. Doğada sfalerit (ZnS) ile kaplanmış olarak rastlanır. Demir çelik ve plastik endüstrilerinden, kaplama sanayinden, soğutma kolonlarından açığa çıkan kadmiyum, toksisitesi düşünüldüğünde atık sulardaki en önemli kirliliklerden biri olarak kabul edilir. İnsan vücudunda özellikle böbreklerde birikir ve yarı ömrü 10-35 yıl olarak bilinir. Pigmentlerde ve nikel-kadmiyum bataryalarında da kullanılmaktadır. Galvanize borular ve metal akşamlardan da kadmiyum salınımı gerçekleşmektedir. Diş uygulamalarında amalgam olarak, seramiklerde renklendirici olarak kullanılan Cd; UV güneş ışını fotometresinde de kendisine yer bulmaktadır. Ağızdan alınması sonucu; tükürük salgısı artışı, tıkanma, kusma, karın ağrısı, anemi, böbrek bozuklukları, ishal ve kabızlık görülür. Solunması durumunda; öksürük, boğaz kuruluğu, nefes darlığı, baş dönmesi, kusma, göğüs ağrısı, alt solunum yolu enfeksiyonu, akciğer kanaması şeklinde belirtilerin ortaya çıkmasına sebep olur. Kadmiyum, kemik içi boşluklara yerleşerek iskeletin yapısını bozar, vücudu

taşımayı zorlaştırır. Yüksek dozda D vitamini verilerek, özellikle karın ve göğüs ağrısı şikâyetlerinin azaltıldığı, tedavi bulgusu olarak kayıtlara geçmiştir [11],[38].

➢Arsenik (As): Atık sulara hem doğal kaynaklardan hem insan faaliyetleri sonucunda karışmaktadır. Volkanik kayalar ve sedimanter kayaçlardan yer altı ve yer üstü sularına karışabilmekte olan arsenik; madencilik, metalurji, ahşap endüstrisi ve pestisitlerden de açığa çıkmaktadır. Pek çok kanser türüne yol açmaktadır ve özellikle atıksulardaki miktarı sınır değerin çok üstünde olan Hindistan ve Tayvan' da kanser oranının yüksek olması araştırma sonuçlarını destekler niteliktedir. Deri, akciğer ve böbrek kanseri ile tümörler, vasküler rahatsızlıklar ve diyabet limit değerlerin üstünde arsenik birikiminde karşılaşılan sorunlardandır. Yeni doğanlarda kilo kaybı ve bebek ölümüne yola açtığı da bilinmektedir [38].

➢Civa (Hg): Doğada farklı formlarda bulunabilen civanın elementel hali zararlıdır. Mineral kayaçlardan, fosil yakıtlardan elde edilen metalik metil-civa formu ise en zararlı etkiye sahiptir. Böbreklere, üreme ve bağışıklık sistemine, hematolojik, kardiyovasküler ve solunum sistemi ile beyne zarar verir. İnsan idrarında ve kanında kabul edilebilir sınır değerleri 4 µg/L ve 8 µg/L' dir [38].

➢Bakır: Endüstriyel ve tarım proseslerinde çok karşılaşılan bir ağır metaldir. Civanın ardından en toksik elementlerden biridir. Normal şartlarda metabolizma için gereklidir ancak; gerekenden fazlası kan basıncını arttırır, solunum sistemine, akciğer ve böbreklere zarar verir. Kramp ve kusmalara yol açıp, ölüme sebep olabilir [38].

➢Çinko (Zn): Atom numarası 30, kütle numarası 65,38' dir. 7,14 g/cm^3 yoğunluğa, 419,5 °C erime, 908 °C kaynama sıcaklığına sahiptir. Hekzagonal yapıdadır. Doğada en çok sfalerit (ZnS) olarak bulunur. Sülfürlerin yükseltgenmesi ile oluşan minerallerde de (Zinkit (ZnO), Goslarit ($ZnSO_4.7H_2O$), Kalamin ($ZnCO_3$), Hemimorfit [$Zn_4Si_2O_7(OH)2.H_2O$], Villemit (Zn_2SiO_4), Franklinit [$(Zn,Mn)O.Fe_2O_3$] ve Hidrozinkit [$2ZnCO_3.3Zn(OH)_2$]) bulunmaktadır. Yaşayan organizmalarda biyolojik proseslerin ve fizyolojik fonksiyonların devamında önemli rol oynayan çinko elementi gereğinden fazla alınması durumunda sindirim sistemi, deri alerjileri, kramp, kusma ve anemiye neden olur. Pirinç kaplama, kağıt sanayi, çelik endüstrisi, galvanizleme ve çinko-pirinç metal işlerinden atık sulara

geçer. Literatürde çinkonun atık konsantrasyonu için 1-48 mg/L arasında değişen değerler kaydedilmiştir. Tedavisi için hidroelektrolitik dengenin sağlanması, irritasyona karşı kortikosteroid verilmesi, kan değişimi, diyaliz, B vitamini ve nikotonik asit kullanımı maruziyet düzeyine göre önerilmektedir [11], [38].

➢Nikel (Ni): Batarya üretimi, çinko temelli alaşım üretimi, baskı, elektrokaplama, gümüş arıtımı esnasında açığa çıkar. İnsan vücudunda öksürük, göğüs ağrısı, bulantı, akciğer kanseri, nefes darlığı, siyanoz, hızlı soluma gibi etkilere sebep olur [38].

Ağır metallerin zararlı etkilerinden korunmak ve sulu çözeltilerden geri kazanmak için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, elektrokimyasal arıtım ve adsorpsiyon bu yöntemlerin başında gelmektedir. Bunların arasında adsorpsiyon; etkinliği, uygulama kolaylığı ve maliyeti gibi etmenlerle öne çıkmaktadır. Kalsit, gotit, birnesit, aktif çamur, metal oksit kaplama kum ve zeolit gibi materyaller adsorban olarak geliştirilmiştir. Fosfat içeren minerallerden özellikle apatitler atık sulardan ağır metal adsorpsiyonunda etkinlikleriyle ön plana çıkmaktadırlar. Apatitler, mineral, sentetik veya canlı kemikleri gibi kalıntılarda bulunur ya da bunlardan üretilirler. Ağır metallere ilişkin özet Çizelge 1.6’ da verilmiştir [38].

Çizelge 1.6 Ağır metallerin kaynakları, etkileri ve arıtım yöntemleri [38]

Ağır Metal	Kirlilik Kaynağı	Toksik etkiler	Arıtım teknikleri
Kurşun	Boya endüstrisi Pestisitler Sigara ve motorlu taşıt emisyonları Kömür yanması Madencilik	Anemi Kanser Böbrek hastalıkları Sinir sistemi rahatsızlıkları Çocuklarda zeka geriliği ve davranışsal problemler	Ters ozmos İyon değiştirme Membran ayırma Filtrasyon Adsorpsiyon Semantasyon Kimyasal çöktürme
Krom	Endüstriyel atık sular Soğutma kolonu Elektrokaplama Metal kaplama	İshal, kusma Pulmoner akciğer rahatsızlıkları	Membran prosesleri İyon değiştirme Koagülasyon Flokülasyon Solvent ekstraksiyon Siyanit arıtımı Adsorpsiyon
Kadmiyum	Çelik ve plastik endüstrisi Soğutma kolunu Elektro ve metal kaplama Ni-Cd bataryalar Cd-Te pigments Galvanizasyon, gübre	Böbrek hastalıkları Kanser Bronşit Fibriyoz İskelet hastalıkları	Koagülasyon İyon değiştirme Çöktürme Yumuşatma Membran Ayırma Adsorpsiyon

Çizelge 1.6 Ağır metallerin kaynakları, etkileri ve arıtım yöntemleri (devamı) [38]

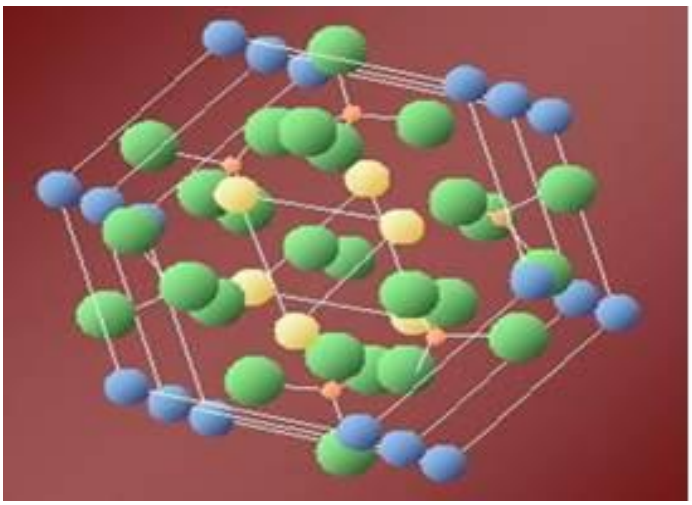
Ağır Metal	Kirlilik Kaynağı	Toksik etkiler	Arıtım teknikleri
Arsenik	Pestisitler Fungisitler Sedimanter kayaçlar, jeotermal su ve volkanik kayalar, Madencilik Metalurji Ahşap koruma	Deri, akciğer, böbrek kanserleri ve tümörler Vasküler hastalıklar ve diyabet Ölü doğum ve yeni doğanlarda kilo kaybı İşitme kaybı Üreme sistemi ve hematolojik hastalıklar Sinir sistemi rahatsızlıkları Nörodavranışsal rahatsızlık ve anormallikler	Koagülasyon Kireç giderme Demir-mangan değişimi İyon değişimi Aktifleştirilmiş alüminyum Ters ozmos Mikro ve ultra filtrasyon
Civa	Mineral kaynaklar, fosil yakıtlar ve kayaçlar Pestisitler Bataryalar Kağıt sanayi	Böbrekler ve üreme sistemi hastalıkları Bağışıklık sistemi, hematolojik, kardiyovasküler, solunum sistemi rahatsızlıkları Beyin	Çöktürme Biyoremidasyon Adsorpsiyon İyon değişimi Membran filtrasyon
Bakır	Pestisitler Madencilik Kimya sanayi Metal borular	Solunum sistemi rahatsızlıkları Bulantı, kusma kramp Böbrekler ve akciğerde hasar Ölüm	İyon değişimi Reverse ozmos Membran uygulamaları Kimyasal çöktürme Elektrokimyasal arıtım
Çinko	Pirinç kaplama Ahşap üretimi Kağıt sanayi Galvanizleme Tesisat işleri	Sindirim sitemi rahatsızlıkları Deri reaksiyonları Kramp Kusma Anemi	Çöktürme Membran prosesleri İyon değiştirme Adsorpsiyon

Çizelge 1.6 Ağır metallerin kaynakları, etkileri ve arıtım yöntemleri (devamı) [38]

Ağır Metal	Kirlilik Kaynağı	Toksik etkiler	Arıtım teknikleri
Nikel	Batarya üretimi Alaşım sanayi Kaplama ve elektrokaplama Gümüş geri kazanımı	Öksürük Akciğer kanseri Solunum sistemi rahatsızlıkları Bulantı, kusma Başağrısı	Elektroliz Membran teknolojileri İyon değiştirme Adsorpsiyon Koagülasyon Flokülasyon İndirgenme ve çöktürme

1.1.3 Hidroksiapatit (HAP)

Hidroksiapatit (HAP) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ kimyasal formülüyle bilinen temel bir fosfat grubu bileşiği olup, zayıf asit, nötral ve bazik pH'lerde kalsiyum ve fosforun termodinamik kararlılığı en yüksek, en az çözünür bileşiğidir (Şekil 1.11) [39]. Hekzagonal kübik yapılı bir materyal olup; a=b=9.432 °A ve c=6.881 Å'dır. Yoğunluğu 3,219 g/cm^{3}'dir [40].



Şekil 1.11 Hidroksiapatit [41]

Bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.7' deki gibidir.

Çizelge 1.7 Hidroksiapatitin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri [40]

Özellik	**Değer**
Molekül Formülü	$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$
Ca/P oranı	1,67
Kristal Yapı	Hekzagonal
Young Modülü (GPa)	80 – 110
Elastiklik Modülü (GPa)	114
Baskı Dayanımı (MPa)	400 – 900
Gerilme Dayanımı (MPa)	115 – 200
Yoğunluk (g/cm3)	3,16
Bağıl Yoğunluk (%)	95 - 99,5
Kırılma Dayanımı (Mpa.m1/2)	0,7 - 1,2
Sertlik (HV)	600
Bozunma Sıcaklığı (°C)	>1000
Erime Noktası (°C)	1614
Dielektrik Sabiti	7,4
Isıl İletkenlik (W/cm.K)	0,013
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyouygunluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücresel Uygunluk	Yüksek
Kemik İletkenliği	Yüksek

Fosfor bileşikleri içinde en az çözünür bileşik olsa da; asidik ortamda kısmen çözünmektedir. Termal işlemler uygulandığında 900-1200 °C arasında bozunduğu görülmüştür. Ca/P oranının 1,67 dışında seçilmesi ise alfa, beta, trikalsiyum fosfat ve

tetra-kalsiyum fosfat vb. farklı fazların oluşumuna neden olmaktadır. Canlı vücudunda bulunan kemik ve dişlerin yapısındaki kalsiyum fosfatlı bileşiklerle yüksek benzerlik (insan kemiğine en yakın yapay malzeme olarak kabul edilirler) göstermektedir [42].



Şekil 1.12 Kemik yapısıyla uyumlu hidroksiapatit [42]

Uygulama alanları; dental implantlar, ortopedik uygulamalar, ilaç salınımı, çene kemiği uygulamaları, oküler implantlar gibi dental ve medikal alanlardır. Biyouyumluluğu, kimyasal ve biyolojik afinitesi sayesinde yapay kemik uygulamalarında kullanılmaktadır. Biyouyumluluğunun yanında adsorpsiyon özellikleri sayesinde atık su arıtımı gibi adsorpsiyon uygulamalarında da kullanılmaktadır. Sıvı kramotografisi, nükleik asit ve virüslerin izolasyonu ve saflaştırılması, ağır metal geri kazanımı, toprak iyileştirme uygulamaları bulunmaktadır. Atık sulardan ağır metal giderimi ve su kalitesinin iyileştirilmesi işlemlerinde fosfatlı bileşikler kullanılabilmekte; bu bileşikler içinde en yüksek verimi HAP sağlamaktadır [40], [42].

1.1.3.1 Hidroksiapatit Üretim Yöntemleri

Günümüze değin, HAP tozu sentezlemek için kullanılan yöntemler yaş, kuru ve hidrotermal yöntemler üç ana başlığı altında incelenebilmektedir. Bu metotlar; sol-gel, homojen çöktürme, hidrotermal, mekano-kimyasal, PF plazma sprey, yanma sentezi, ultrasonik sprey kurutma, sonokimyasal sentez olarak ayrıntılandırılabilir (Çizelge 1.8) [39]. Tüm bu sentezlerde kontrol kolaylığı ve pahalı ekipmanlar gerektirmemesi sebebiyle genellikle yaş sentez metodu tercih edilmektedir. Genellikle plaka halinde ya da iğnemsi yapıda üretilse de ultrasonik sprey kurutma gibi metotlarla sentezlendiğinde reolojik özellikleri düzensiz formdakilerden daha iyi olan küresel biçimle HAP partikülleri de elde edilebilmektedir [43].

Çizelge 1.8 Genel HAP üretim yöntemleri [43]

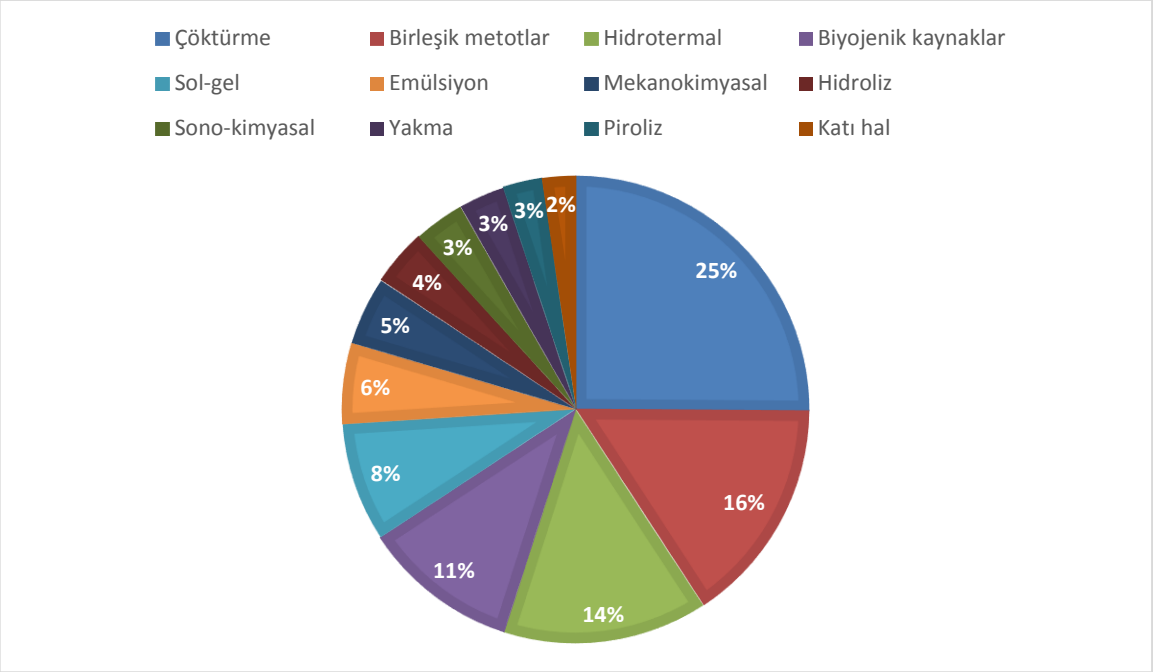
Yöntem	Tanecik büyüklüğü
Hidrotermal yöntemler	4 - 1125 nm
Çöktürme yöntemleri	20 - 100 nm
Mikroemülsiyon yöntemleri	40 - 120 nm
Yanma sentezi	0.45 µm
Sol-gel sentezi	10 - 15 nm

Farklı otoriteler; üç ana başlığı yaş yöntemler, kuru yöntemler ve yüksek sıcaklık prosesleri olarak kabul ederek Çizelge 1.9' da verilen sınıflandırmayı kabul ederler [44].

Çizelge 1.9 HAP üretim yöntemlerinin karşılaştırılması [44]

Yöntem		Partikül boyutu	Üretim maliyeti
Kuru Yöntem	Katı hal metodu	Mikron	Düşük
	Mekano-kimyasal yöntem	Nano	Düşük
Yaş Yöntem	Kimyasal çöktürme	Nano	Düşük
	Hidroliz	Değişken	Yüksek
	Sol-gel metodu	Nano	Değişken
	Hidrotermal	Nano-mikron	Yüksek
	Emülsiyon	Nano	Yüksek
	Sono-kimyasal metot	Nano	Düşük
Yüksek sıcaklık prosesi	Yakma sentezi	Nano-mikron	Düşük
	Biyolojik kaynaklardan üretim	Nano	Değişken

1999-2011 yıllarını kapsayan bir literatür araştırmasında konuyla ilgili yayınlanan 657 makaleden, 165' i çöktürme, 103' ü birleşik teknikler, 93' ü hidrotermal, 71' i biyojenik kaynaklarla, 54'ü sol-gel metoduyla ilgilidir (Şekil 1.13) [44].

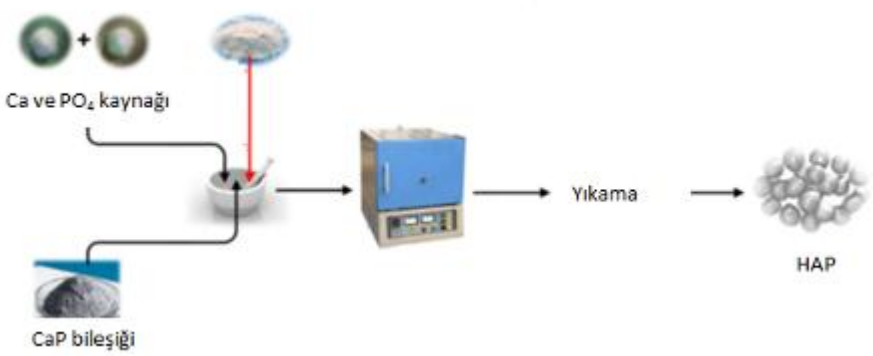


Şekil 1.13 1999-2011 yılları arasında HAP üretim makalelerinin yöntemlere göre dağılımı [44]

•Kuru Yöntemler:

Yaş yöntemlerin aksine solvente ihtiyaç duymazlar. Proses parametrelerinden görece az etkilenirler. Katı hal ve mekano kimyasal metot olmak üzere iki alt başlıkta incelenirler [44].

○Katı hal metodu: Büyük miktarlarda HAP üretimine olanak sağlar. Genel üretim prosedürü Şekil 1.14' teki gibidir.



Şekil 1.14 Katı hal yöntemi [44]

Temel olarak başlangıç materyalleri (Ca ve P kaynağı olarak kullanılabilecek Ca-P tuzları veya bu elementleri içeren kimyasallar) öğütülür ve kristal yapıyı oluşturabilmek için yüksek sıcaklıklarda kalsine edilir. [44].

Katı fazdaki iyonların düşük difüzyon katsayılarından dolayı, faz kompozisyonunun her zaman homojen olmaması gibi bir dezavantajı vardır. En büyük avantajı kolay ve ekonomik bir yöntem olmasıdır. Bu durum atık su arıtımı vb. alanlarda büyük sorun yaratmasa da, üretilen partiküller vücut içinde kullanılacaksa ciddi bir sorun teşkil eder. Bundan kaynaklanan kinetik olumsuzluğun önüne geçmek için mekano-kimyasal yöntem geliştirilmiştir [44].

○Mekano- kimyasal yöntem: Nanokristal alaşım ve seramik üretiminde tercih edilen bir yöntemdir. Düzensiz şekilli partiküller ve heterojen faz formu sunan katı hal sentezinin aksine; düzgün yapılı tanecik üretimi sağlar. Basınç etkisiyle yüzey grup bağlarının gevşemesi, katılar arasındaki termodinamik ve kinetik reaksiyonları arttırmaktadır. Tek seferde üretim miktarının çokluğu, basitlik ve yaş yöntemdeki gibi düzgün ve küçük partikül boyutları sağlamak gibi faydaları vardır. Şekil 1.15' te verildiği gibi kalsiyum ve fosfat içeren başlangıç materyalleri bilyeli öğütücü yardımıyla öğütülüp, karıştırılır ve HAP sentezlenmiş olur. Burada reaktiflerin cinsi ve etkileşimleri ile bilyeli öğütücünün özellikleri ve olayın gerçekleştiği atmosferin koşulları reaksiyon parametreleridir [44].



Şekil 1.15 Mekano- kimyasal yöntem [44]

•Yaş yöntemler:

Düzgün şekilli ve nano boyutlu sentezler için tercih edilen yöntemlerdir. HAP morfolojisi ve partikül boyutunu kontrol edebilme olanağı sağladığından, nano HAP üretiminde en çok tercih edilen yöntemler bu başlık altında incelenir. En büyük dezavantajı kullanılan

göreceli düşük sıcaklıklara bağlı olarak HAP saflığında kuru yöntemlere göre geride kalması ve HAP yanında farklı CaP fazlarının oluşumunun da görülebilmesidir. Organik solventlerin ya da çoğunlukla suyun çözelti ortamı olarak kullanıldığı bu reaksiyonlarda çözeltinin kaynama noktasından düşük, ona yakın ya da yüksek sıcaklıklarda çalışabilme olanağı vardır [44].

○Kimyasal çöktürme yöntemi: Yaş çöktürme, sulu çöktürme gibi isimlerle de bilinir. HAP sentezi için kullanılan ilk yöntemdir. Tek seferde fazla ürün vermesi ve ucuz bir yöntem olması nedeniyle tercih edilen bir metottur. Farklı başlangıç materyallerine göre bazı farklılıklar içerebilir. Şematik gösterimi Şekil 1.16' deki gibidir [44].



Şekil 1.16 Kimyasal çöktürme yöntemi [44]

Örneğin kalsiyum hidroksit ve ortofosforik asit kullanılarak başlatılan sentez yan ürün olarak sadece su ürettiğinden pratik bir yoldur. Reaksiyon sıcaklığına (yapının kristalinitesini belirler) ve fosforik asit ilavesinin hızına göre değişen boyutlarda HAP partikülleri sentezlenir. Düşük sıcaklıkta sentezlenen HAP molekülleri monokristalin faz gösterirler. Amonyum fosfat ve kalsiyum hidroksit (veya kalsiyum hidrojen fosfat) başlangıç materyali ile düşük sıcaklıklarda HAP üretmek mümkündür. Kalsiyum nitrat ve amonyum fosfattan da oda sıcaklığı ve karıştırma koşullarında üretim sağlanabilmektedir [44].

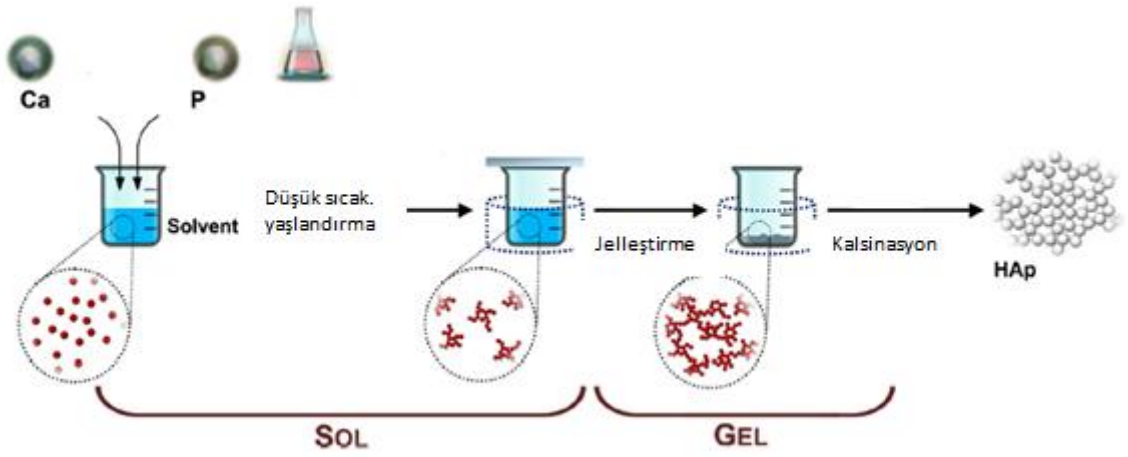
Çöktürme yöntemi genellikle bazik ortamda gerçekleştiğinden, sentez için 10 ve 11 pH değerleri istenmektedir. Bazı araştırmacılar yapıyı kararlı hale getirmek için yüksek sıcaklıklarda sinterleme yoluna gitmişlerdir. Yöntemin ilk halinde yapay vücut sıvısı (YVS) içinde çöktürme yapılırken; su bazlı kalsiyum-fosfat çözeltileri ile asit baz titrasyonu yöntemleri geliştirilmiştir. Biyomimetrik tortu yöntemi ismi de kullanılır. Yöntem yapay vücut sıvısının (37,5 °C ve pH=7,4) hazırlanması, kimyasal işlem, termal işlem ve bekletme aşamalarından oluşmaktadır. İnsan kan plazmasının suni bir tekrarı olan YVS,

kan plazmasındaki konsantrasyonlarına uygun olarak iyonların eklenmesi ile oluşturulur. Metal yüzeyinde apatit oluşumu için kimyasal işlem basamağına geçilir. Saf aseton ve destile su ile yıkanan numune NaOH çözeltisinde 1 gün süreyle, 60 °C' de tutulur, sodyum titanat hidrojeli oluşturulur. Kostik banyosundan alınan numuneler destile su ile yıkanır, 40 °C' de, 1 gün olgunlaşmaya bırakılır [42], [45].

Isıl işlem safhasında 600 °C' ye kademeli olarak çıkılır ve 1 saat kalma süresi sonucunda soğutma işlemi tatbik edilir. Oluşan numuneler YVS' ye daldırılır, çözeltinin bir kısmı periyodik olarak taze çözeltiyle yenilenir. İyon değişimi sonucunda metal yüzeyine kaplanmış HAP elde edilir [42], [45].

○Hidroliz metodu: Bu yöntemde HAP partikülleri diğer CaP tuzlarının hidrolizinden elde edilirler. Safsızlık içermesi, yabancı iyonların varlığı ve sentez hızının yavaşlığı gibi sebeplerle 1990' ların başında kısa süre ilgi çekmiş olsa da günümüzde fazla uygulama alanı bulamamaktadır [44].

○Sol-gel Sentezi: Parametrelerinin kontrol edilebilirliği sayesinde, moleküler düzeyde kalsiyum ve fosforun karışmasına dayanan etkili bir sentez yöntemidir (Şekil 1.17).

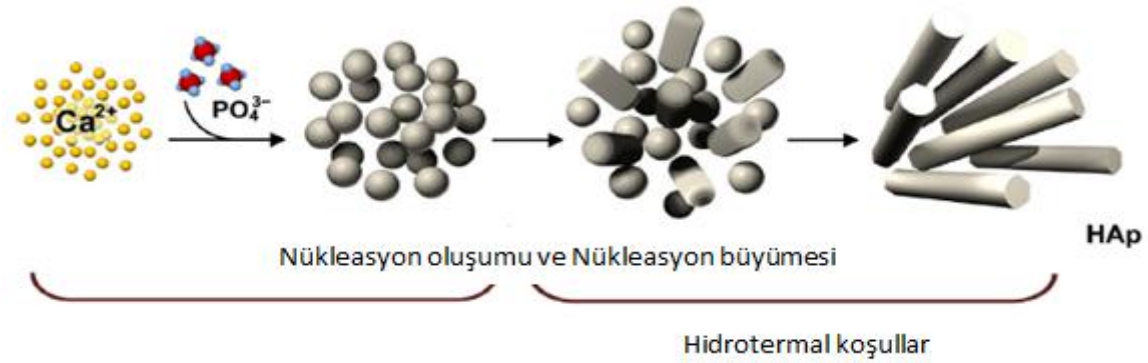


Şekil 1.17 Sol-gel yöntemi [44]

Özellikle insan vücudunda kullanımı planlanan HAP partikülleri için yüksek saflık sağladığından uygundur. Kalsiyum nitrat tetrahidrat ($Ca(NO_3)_2.\ 4H_2O$) ve trietil fosfat Ca/P= 1,67 stokiometrik oranıyla reaksiyona sokulduğu bir çalışmada, sentezlenen moleküllerin kurutulup, kalsine edilmesinin ardından üretim tamamlanmıştır. Kalsiyum nitrat tetrahidrat ve fenil diklorofosfat kullanılarak 400 °C' de yürütülen sentezde ise

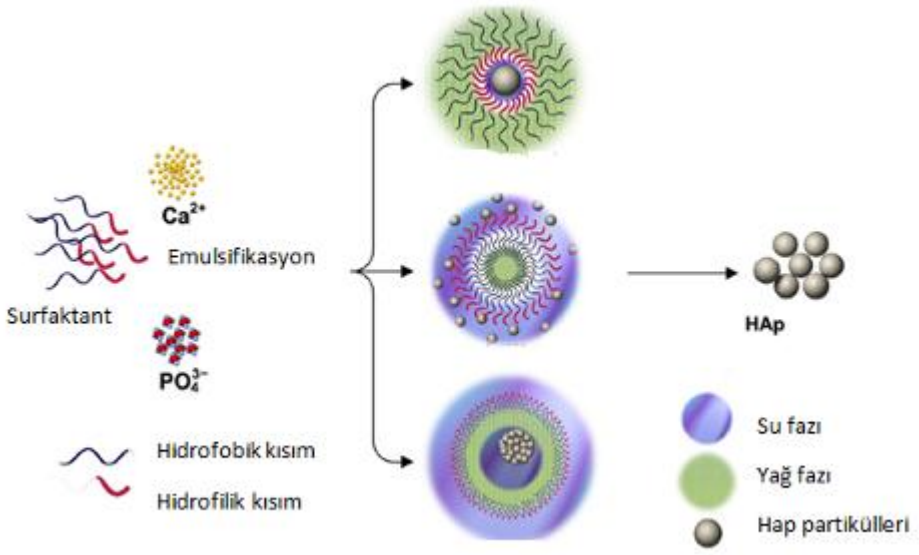
düşük saflıkta ve kristalinitede ürün üretilmiştir. Buradan hareketle sol-gel metodunda artan sıcaklık değerlerinin HAP saflığını ve kristalinitesini arttırdığı söylenebilir. $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ ve fosfoasetik asit reaksiyonundan 700-1100 °C arasında yapılan çalışmada kristalinitenin yine sıcaklıkla arttığı görülmüştür [44], [46].

○Hidrotermal Teknik: Materyal sentezi özellikle de seramik materyallerin üretimi alanında 20. yy' da tam olarak kullanılmaya başlanmış bir yöntemdir. Hidrotermal yöntem, oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda, tek yada heterojen faz reaksiyonlarının yardımıyla ve 100 kPa' dan yüksek basınçlar kullanılarak seramik materyalin doğrudan sulu çözeltiden elde edilmesi işlemidir. Sıcaklık ve basıncın artışıyla verimde artış görülür. Nükleasyon ve çekirdek büyümesi aşamalarından meydana gelir, genellikle bir otoklavda gerçekleştirilir**.** Şematik gösterimi Şekil 1.18' de verildiği gibidir [44].



Şekil 1.18 Hidrotermal yöntem [44]

○Çoklu emülsiyon yöntemi: Benzen gibi bir yağ fazında K_2HPO_4 iç fazı ile $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ dış fazında fazlar arası reaksiyon yürütülmesi esasına dayanır (1 gün, pH=12 ve 323 K koşullarında). Düşük sıcaklık gerektirmesi ve sentezlenen ürünün partikül çapının düşük olması gibi avanjtaları vardır (Şekil 1.19) [44].



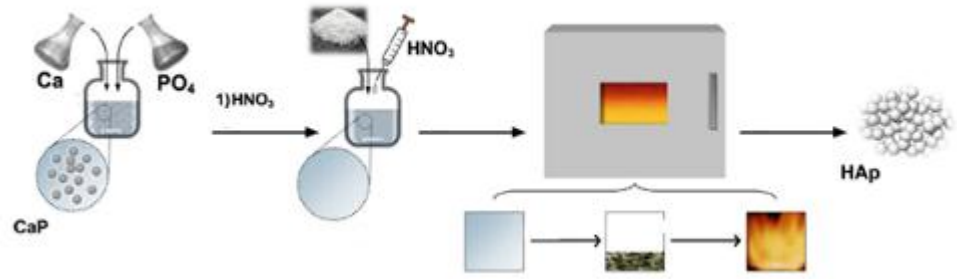
Şekil 1.19 Çoklu emülsiyon yöntemi [44]

○Sonokimyasal yöntem: Sıvı faz içerisinde akustik kavitasyondan faydalanarak mikrotaneciklerin oluşması ve çökmesi esasına dayanır. Daha uniform, daha küçük ve daha saf üretim olanağı sağlar [44].

•Yüksek sıcaklık sentezleri:

Başlangıç materyallerinin tam veya kısmi yanması esasına dayanır. Yakma ve piroliz olmak üzere ikiye ayrılır [44].

○Yakma sentezi: Oksitlenmiş seramik üretimi amacıyla kullanılan geleneksel bir metottur.

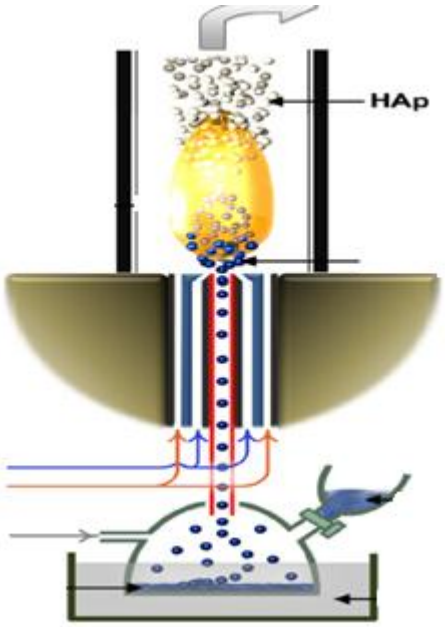


Şekil 1.20 Yakma sentezi [44]

En önemli özelliği tek adımda ve yüksek saflıkta ürün üretme olanağı sağlıyor oluşudur. Basit hazırlık gerektirmesi, başlangıç materyalerinin ucuz oluşu ve homojen ürün

sağlaması açısından avantajlıdır. Kalsiyum nitrat ve nitrik asit gibi oksitleyiciler ve üre, sitrik asit gibi organik yakıtlar arasında sulu fazda çok hızlı ekzotermik bir indirgenme reaksiyonu meydana gelir (Şekil 1.20) [44].

○Piroliz: Yüksek kristallikte, homojen, stokiometrik HAP üretimi için tercih edilebilecek bir doğrudan üretim yöntemidir. Ultrasonik jeneratör kullanarak başlangıç çözeltisinin aleve ya da bir elektrik fırınının sıcak alanına püskürtülmesi temeline dayandığından püskürtme pirolizi olarak da adlandırılır. Şematik gösterimi Şekil 1.21 ile verilir [44].

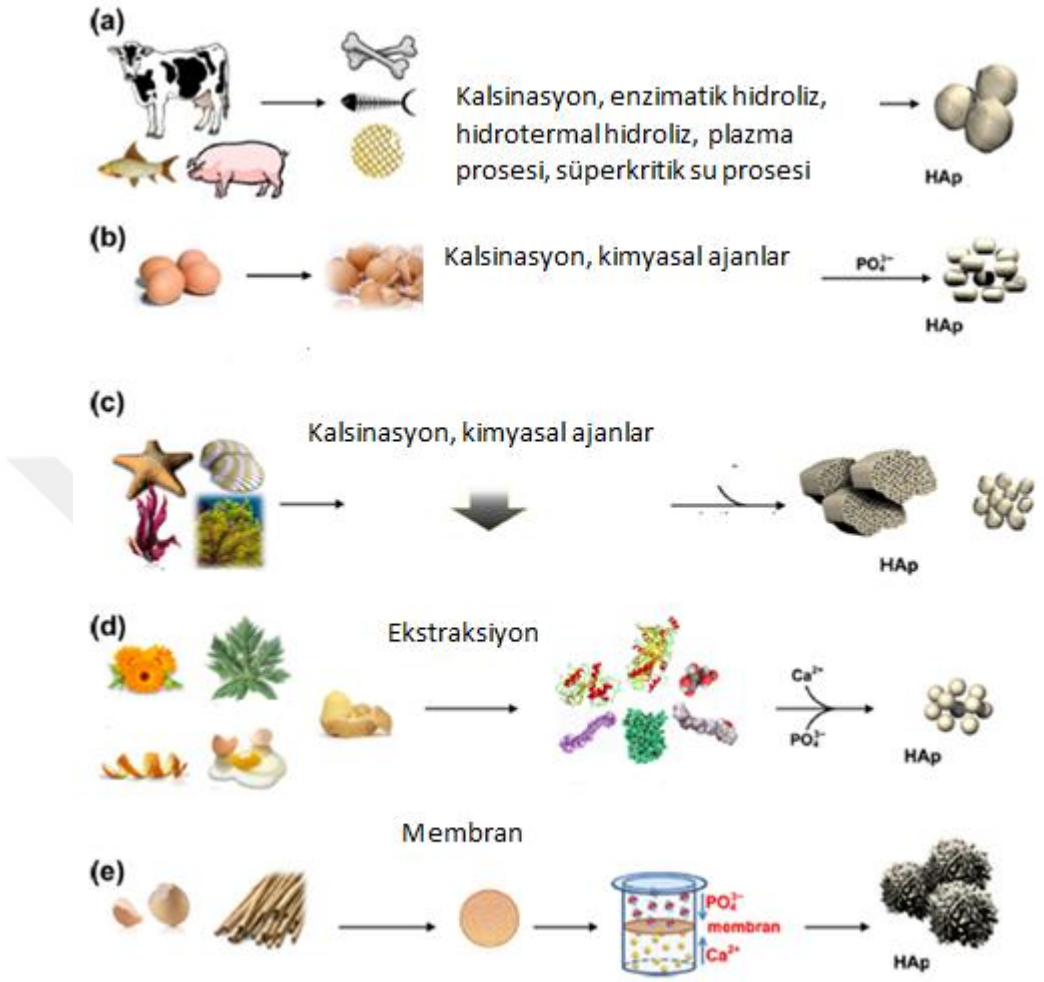


Şekil 1.21 Piroliz yöntemi [44]

Bilimsel çalışmaların ilerlemesiyle teorik kabul gören bu sınıflandırmaya yeni ve özel bazı metotlar eklenmektedir. Biyojenik kaynaklardan HAP üretimi ve elektroeğirme yöntemi ile HAP üretimi gibi yöntemler, son çalışmalarla literatüre girmiştir. Kullanılan katkı maddelerine ve ham madde çeşitliliğine göre de sentez yöntemleri çeşitlillik kazanmaktadır. Örneğin bor katkılı HAP partikülleri, kitosan kompozit HAP partikülleri vb. HAP üretimlerine rastlanmaktadır [44], [47].

•Biyojenik Kaynaklardan: Hayvan kemikleri, balık iskeleti, yumurta kabuğu vb. biyoatıklardan, deniz canlılarından, doğal biyomoleküllerden, biyomembran kullanarak, bazı minerallerden HAP üretimi gerçekleştirilebilir (Şekil 1.22). Yine süt ve süt ürünleri üretiminde ham madde olan kalsiyum tozu da HAP girdisi olarak kullanılabilir. Bu

kaynaklardan sentez yapabilmek için kalsinasyon, ekstraksiyon, enzimatik hidroliz, plazma prosesi, alkali hidrotermal hidroliz gibi ön işlemler gerekmektedir [47-49].



Şekil 1.22 Biyojenik kaynaklardan üretim yöntemleri [44]

•Elektroeğirme yöntemi: $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ ve $(NH_4)_2HPO_4$ reaktifleri kullanılarak başlatılan sentez, titanyum, etanol vb. kimyasalların eklenmesiyle jel ürün elde edilene kadar sürdürülür. Yöntemi diğerlerinden ayıran çözeltiye fiber özellik kazandırılmasıdır. Çözeltinin şırınga ile çekilen küçük miktarlarına yüksek gerilim uygulanmasına bağlı olarak üretim gerçekleştirilir. Her yöntemde olduğu gibi farklı ortam parametrelerinin reaksiyon verimine etkisi farklıdır [50].

1.1.3.2 Hidroksiapatit (HAP)' in Adsorban Olarak Kullanımı

Apatit yapısı, iyon değişimine olanak sağlayan bir yapıdır ve adsorpsiyon uygulamalarında bu özellik ön plana çıkmaktadır. Fosfat grubunda yer alan apatitler

$Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$ genel formülüyle bilinirler. Floroapatit [$Ca_5(PO_4)_3F$], kloroapatit [$Ca_5(PO_4)_3Cl$] ve hidroksiapatit [$Ca_5(PO_4)_3OH$] bu ailenin en yaygın üyeleridir. HAP ise bu ailenin içinde iki değerlikli metal iyonlarını gidermede kullanılabilen tek inorganik bileşiktir [33].

Gözenekli yapısı, spesifik yüzey alanı, stabilitesi, yüzey yükü, yüzeydeki fonksiyonel grupları ve hidrofilisitesi gibi özellikleri sayesinde etkin bir adsorbandır. Üretim yöntemlerinin farklılığı, kolay bulunurluğu ve düşük maliyetli bir ürün olması sayesinde önemi daha da artmaktadır [51].

HAP ile ağır metal geri kazanımı iki aşamadan oluşur. İlki; yüzeyde gerçekleşen hızlı kısmi bozulmadır. İkinci adım ise, yapısındaki kalsiyum iyonlarının metal iyonlarıyla yer değiştirmesi ve metal iyonlarının HAP bünyesine alınımıdır [33].

Bu esnada üç farklı alternatif bulunmaktadır.

1. Yapıdan ayrılan kalsiyum iyonları ile yapıya yerleşen diğer metal iyonlarının miktarı eşit olabilir.

2. Yüzeyde biriken metal iyonlarının miktarı, ayrılan metal iyonlarının miktarından fazla olabilir (yüzey kompleksitesine bağlı olarak).

3. Yüzeyden ayrılan metal iyonlarının miktarı, birikenlerden fazla olabilir ki bu durumda ortamdaki metal iyonu varlığının az olduğu çıkarımı yapılabilir, HAP' ın çözündüğü söylenebilir ve yeni bir fosfat fazının oluştuğu gözlenebilir [33].

Pratikte üçüncü durumla çok karşılaşılmazken, bir ve ikinci durumla yoğun olarak karşılaşılmaktadır. Sulu çözeltideki metallerin, adsorban HAP yüzeyine birikimi esnasında ortama hidrojen iyonu verilmesine bağlı olarak, sulu ortamın pH' sinin artan asitlikle düştüğü gözlenmiştir [33].

1.1.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon uygulama pratiğine göre farklı şekilde tanımlanabilen fazlar arası bir taşınım işlemidir. En genel tanımıyla; bir maddenin, bir başka madde yüzeyinde ya da fazlar arası yüzeyde, temas yüzeyindeki çekim kuvvetlerinin etkisiyle birikmesi, konsantrasyonunun artması olarak tanımlanabilir [52].

Tarihte bilinen ilk adsorpsiyon uygulaması MÖ 3750 yılına dayanmaktadır. İlk kez odun kömürü yardımıyla bakır, kalay ve çinkonun uzaklaştırılması için Mısır ve Sümer uygarlıkları tarafından kullanılmıştır. Takip eden yıllarda (MÖ 460) yine odun kömürü kullanılarak içme suyu arıtımı yapılmıştır [52].

Adsorpsiyonun sistematik bir biçimde sayısal yollarla izlenebilirliği de sağlanarak deneylenmesi ise 1773 yılında Scheele' nin gözlemlerine dayanmaktadır. 1777 yılında F. Fontana ise odun kömürü ve kil kullanarak gaz adsorpsiyonu denemeleri gerçekleştirmiştir. Lowitz' in 1778 yılında odun kömürü kullanarak tartarik asit çözeltisi renk giderme çalışmaları ilk modern adsorpsiyon uygulaması olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmayı 1814 yılında Jousanne' nin gazların gözenekli malzemelerle tutunabildiğini kanıtladığı çalışması takip etmiştir [52].

Terim olarak adsorpsiyon; ilk kez H. Kayser tarafından 1881 yılında kullanılmıştır. 1909 yılında ise absorpsiyon terimi Mc Bain tarafından tanımlanmıştır. 1903 yılında Tswett'in seçimli adsorpsiyon çalışmaları yayınlanmıştır [52].

Her ne kadar bu alanda gelişmeler görülse ve Freundlich denklemi kullanılsa da denklemi kanıtlayacak bir bağıntının henüz bulunamamasına bağlı olarak adsorpsiyon izotermlerinin yorumlanması için geçerli bir teori 1914 yılına kadar ortaya atılamamıştır. 1918 yılında Langmuir' in kinetik denemelerden hareketle bilim çevrelerine sunduğu adsorpsiyon denklemiyle birlikte bu konudaki güçlüklerde kısmi rahatlama görülmüştür [52].

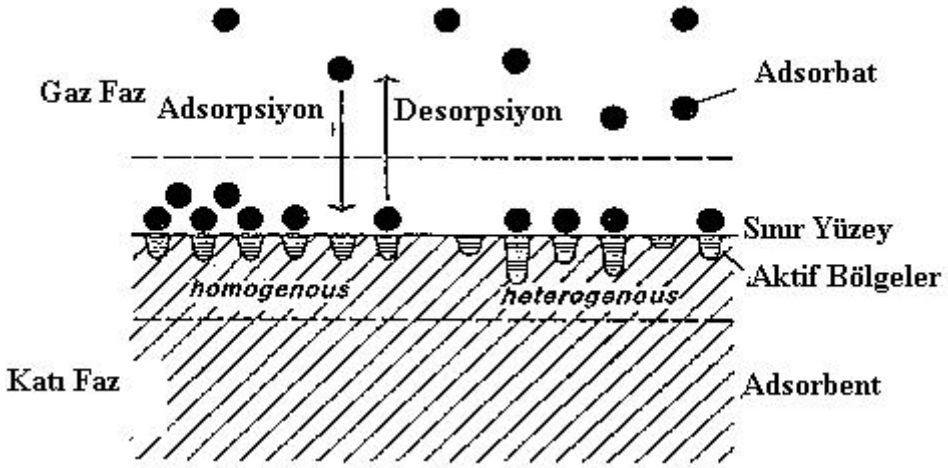
1920 yılında Avrupa' da kurulan filtrasyon arıtımı alt yapısını 1930 yılında Amerika' da kurulan filtrasyon alt yapısı izlemiştir. Her ikisinde de amaç su arıtımı sağlamaktır [52].

1940 yılında aktif karbonun adsorban olarak kullanılabilmesine olanak sağlayan özellikleri keşfedilmiştir. 1970' li yıllarda ise aktif karbonun adsorpsiyon uygulamalarında kullanımı oldukça artmıştır [52].

1970' li yıllardan sonra adsorpsiyon uygulama alanları adsorban olarak kullanılan malzemelerdeki artışa, endüstriyel gereksinimlere, adsorpsiyon prosesindeki gelişmelere bağlı olarak artmıştır. Özellikle adsorban malzeme tiplerindeki çeşitlenme, uygulamanın hemen her endüstride kullanılmasının yolunu açmıştır [36].

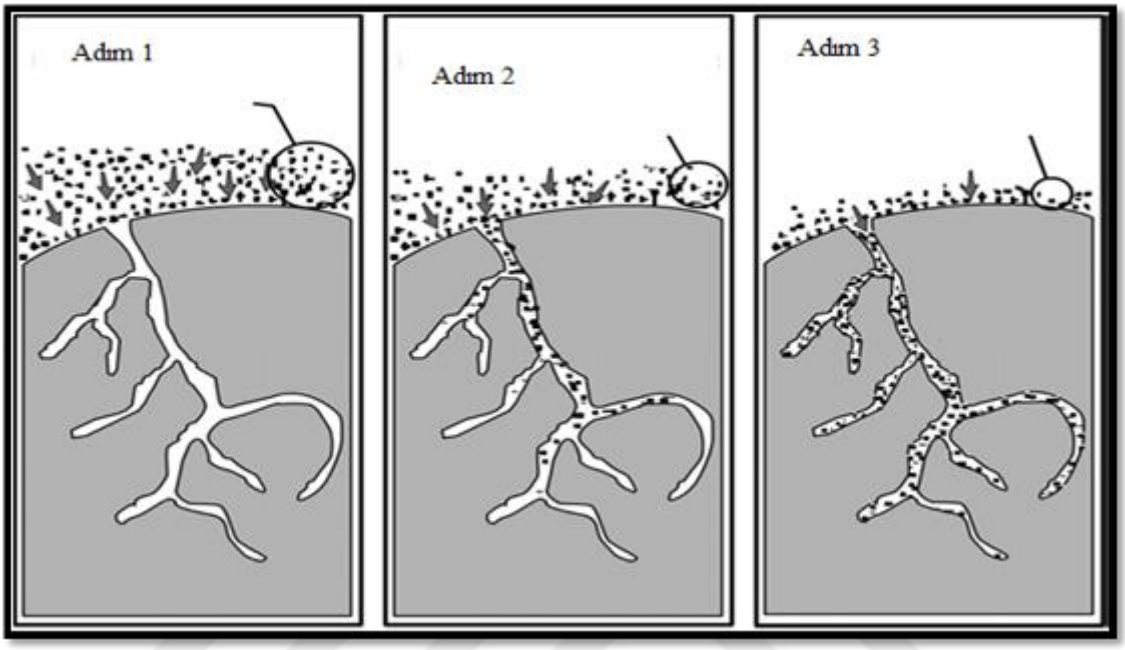
Atık arıtımı penceresinden bakıldığında ise; adsorpsiyon, gaz ve sıvılar gibi akışkan fazlardan maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan fazlar arası bir taşınım prosesidir. Diğer bir deyişle; kimyasal maddelerin akışkan fazdan (sıvı veya gaz) sıvı ya da katı yüzeyinde birikmesini sağlayan bir zenginleştirme sürecidir. Atık su arıtımında, özellikle birden fazla çözünmüş madde içeren çözeltilerde oldukça etkili bir geri kazanım yöntemi olup; yöntem molekül ya da iyonların sulu çözeltiden adsorpsiyon yoluyla katı yüzeye alınımını kapsamaktadır. Katı yüzeylerin enerjisi yüksek aktif alanlardan oluştuğu varsayımından hareketle ve çeşitli elektronik ve üç boyutlu özellikleri sayesinde sulu fazdaki komşu moleküleriyle etkileşim içine girmektedir. Adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzey genellikle enerji düzeyi birbirinden farklı aktif alanlardan oluşur yani yüzey heterojendir [53].

Adsorpsiyon teorisinde; adsorpsiyon için gerekli yüzeyi sağlayan katı materyal adsorban olarak, katı yüzeyde konsantrasyonu artan maddeler adsorbat; adsorbatın, adsorban üzerinde konsantrasyonunun artması işlemi ise adsorpsiyon olarak adlandırılır (Şekil 1.23). Sıvı fazın konsantrasyonu, sıcaklık, pH vb. parametreler değiştirilerek adsorplanmış materyalin yüzeyden geri salınarak, tekrar sıvı faz içine dönmesi de olanaklıdır. Bu durum desorpsiyon olarak adlandırılır. Adsorbanların başlangıç etkinliklerinin kaybolması deaktivasyon; desorpsiyondan arta kalan adsorbanların aktif hale getirilmesi reaktivasyon olarak adlandırılmaktadır [53].



Şekil 1.23 Adsorpsiyon [11]

Adsorban üç aşamada taşınımını tamamlar (Şekil 1.24). Birinci adım; adsorplanacak taneciğin partikül yüzeyine doğru hareket etmesidir. İkinci adımda malzeme partikül yüzeyinde oluşan film tabakayı aşarak derine doğru hareketlenir. Son olarak ise materyal gözenekli yapı sayesinde ilerlerken farklı katmanlarda tutulur [54].



Şekil 1.24 Adsorpsiyon mekanizması [54]

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorbanın yüzey alanı büyük öneme sahiptir. Mühendislik adsorbanları genellikle 10^2-10^3 m^2/g arasında değişen yüzey alanlarıyla gözenekli materyallerden seçilmektedir. Poroz bu malzemeler; adsorpsiyon için bir iç katman da sunmaktadır [54].

Adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetlerinin adsorban ile aralarındaki çekim kuvvetinden düşük olduğu durumlarda gerçekleşmektedir. Bu kuvvetlerin birbirine denk olmaması neticesinde adsorban-adsorbat molekülleri etkileşerek kovalent bağlar gibi kuvvetli bağlar ya da Van der Walls gibi zayıf etkileşimler kurmaktadır. Bu sayede birikme gerçekleşir [53].

Adsorpsiyon prosesinde adsorbat, adsorban yüzeyi tarafından tutulur. Bu esnada yüzey konsantrasyonu (Γ, mol/m^2), birim yüzey alanında (A, m^2) biriken madde miktarı (n_a, mol) olarak tanımlanmaktadır (1.6) [53].

$$\Gamma = \frac{n_a}{A} \tag{1.6}$$

Ancak yüzey alanı A doğrudan adsorban kütlesi olarak alınamaz. Bu nedenle kütle ile ilişkili adsorplanan miktar q ile verilmekte ve yüzey konsantrasyonu Γ yerine kullanılmaktadır. Bu miktar, adsorban kütlesi m_a olmak üzere, (1.7) formülü ile verilmektedir [53].

$$q = \frac{n_a}{m_a} \tag{1.7}$$

Adsorpsiyonun pratikteki uygulamaları göz önüne alındığında, adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon dinamiği çalışmalarının birlikte yürütülmesi, adsorpsiyonun değişken parametrelerinin anlaşılması ve analiz edilebilmesi için büyük önem arz etmektedir [53].

Adsorpsiyon dengesi, adsorbe edilen miktarı adsorbat konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı olarak tanımlar (1.8) [53].

$$q = f(c, T) \tag{1.8}$$

Sıcaklık sabit kabul edilerek, eşitlik (1.8) basitleştirilirse (1.9), adsorpsiyon izotermi konsantrasyona bağlı olarak çizilebilir [53].

$$q = f(c) \quad T = sabit \tag{1.9}$$

Adsorpsiyon kinetiği; adsorpsiyon prosesinin zamana bağlılığını ifade eder, değişen süreler boyunca değişen birikim miktarı, zamandaki değişime bağlı olarak değişen sıvı faz konsantrasyonu bu başlık altında incelenmektedir. t zaman olmak üzere (1.10) gibi ifade edilebilir [53];

$$q = f(t) \quad c = f(t) \tag{1.10}$$

Adsorpsiyon hızı genellikle sıvı fazdan katı faza yavaş kütle aktarım prosesi ile belirlenmektedir. Ancak bu proses sadece zaman değil, aynı zamanda uzaysal bağımlılık da göstermektedir. Uzay z ile ifade edilirse, (1.11) eşitliği yazılabilir [53].

$$q = f(t, z) \quad c = f(t, z) \tag{1.11}$$

Adsorpsiyon dinamiğini tahmin edebilmek için, adsorpsiyon dengesi kadar adsorpsiyon kinetiği hakkında da bilgi sahibi olmak gerekir. Adsorpsiyon teorisinin genel prensipleri sadece tek çözelti adsorpsiyonunu açıklamakla kalmaz, farklı türlerde iyon ya da molekül içeren çoklu çözeltilere dair de bilgi verir (Şekil 1.25) [53].



Şekil 1.25 Adsorpisyon dinamikleri

1.1.4.1 Adsorpsiyonun Kullanım Alanları

Adsorpsiyon atık su arıtımında yoğun olarak kulanılmaktadır. Özelleştirmek gerekirse:

- İçilebilir su arıtımında çözünmüş organik maddelerin, organik mikro kirliliklerin ve arsenik gideriminde,
- Kentsel atık su arıtımında; fosfat geri kazanımında,
- Endüstriyel atık su arıtımında ağır metaller gibi belli başlı kimyasalların geri kazanılmasında,
- Yüzme havuzu sularının arıtımında, organik maddelerin gideriminde,
- Yer altı sularındaki istenmeyen organiklerin uzaklaştırılmasında,
- Sızıntı sularından organik komponentlerin alınarak arıtımında,
- Akvaryum sularının temizlenmesinde,
- Nem uzaklaştırılmasında,
- Baca ve egzoz gazlarının temizlenmesinde,
- Çözücü geri kazanımında,
- Şeker şurubu rengi gideriminde,
- Proses atıklarının kirlilik yaratmayacak şekilde uzaklaştırılmasında,

▪Havadaki organik bileşiklerin gideriminde,

▪Doğalgazdaki karbondioksit ve kükürtlü bileşiklerin gideriminde,

▪Gaz maskeleri,

▪Petrol fraksiyonlarında renk ve istenmeyen komponentlerin uzaklaştırılmasında,

▪Yağ endüstrisinde renk gideriminde,

▪Biyolojik ayrışmaya dayanıklı ve toksik maddelerin gideriminde adsorpsiyon işlemi kullanılmaktadır.

Ayrıca; koku, boyar madde, ağır metal gibi inorganik madde vb kirleticilerin uzaklaştırılmasında, çözelti içinde yeralan birden fazla maddeden sadece birisini seçiçi şekilde ayırmanın istendiği durumlarda adsorpsiyondan faydalanılmaktadır.

1.1.4.2 Adsorpsiyonun Avantajları

Adsorpsiyon pek çok açıdan tercih edilebilecek bir yüzey işlemidir. Avantajları şunlardır:
▪Yüksek hacimli çözeltilerde yeralan düşük konsantrasyonlu kirleticiler için bile etkili bir yöntemdir.

▪Verimi yüksektir.

▪Maliyeti özellikle ileri ayırma teknikleri ile karşılaştırıldığında düşüktür.

▪Genelde ikincil atık oluşumuna neden olmamaktadır.

▪Tutulumu istenen maddenin yüzeyde biriktirilmesi işlemi olduğundan, istenmeyen ayrışma, parçalanma ve form değişiklikliklerinin önüne geçilmektedir.

▪Büyük miktarlarda elde edilebilir.

▪Düşük maliyetlidir.

▪Adsorban adsorpsiyon esnasında şeklini korur, fiziksel olarak kararlıdır.

▪Askıda adsorban rahatlıkla ayrılabilir, toksik ürün oluşturmaz.

▪Yüzeydeki aktif alanlara bağlı olsa da genellikle yüksek adsorplama kapasitesi vardır.

▪Seçici ayırma yapabilir.

▪Tekrar tekrar kullanılabilir [33], [52].

1.1.4.3 Adsorban Türleri

Her ne kadar aktif karbon yüksek verimi sayesinde tercih edilen bir adsorban olsa da; üretim maliyetleri temel alındığında nispeten pahalı bir materyal olmasından kaynaklı daha düşük maliyetli adsorban arayışlarında bulunulmuştur. Bu amaçla endüstriyel yan ürün ve atıklar, biyosorbentler, killer, silikajeller, metal oksitler ve reçineler gibi çok farklı adsorbanlar geliştirilmiştir. En bilinenleri aşağıdaki gibi gruplanmaktadır [52].

•Karbon adsorbanlar: aktif karbon, aktif karbon fiber, mezo-karbon mikro taneler, karbonlu nanomateryaller, kömür.

•Mineral adsorbanlar: silika jel, aktif alüminyum oksit, metal oksit, metal hidroksit, zeolit, kil mineralleri, inorganik nanomateryaller.

•Diğer adsorbanlar: sentetik polimer, kompozit adsorbanlar, karışık sorbentler, doğal kaynaklı adsorbanlar, makroporoz reçineler [52].

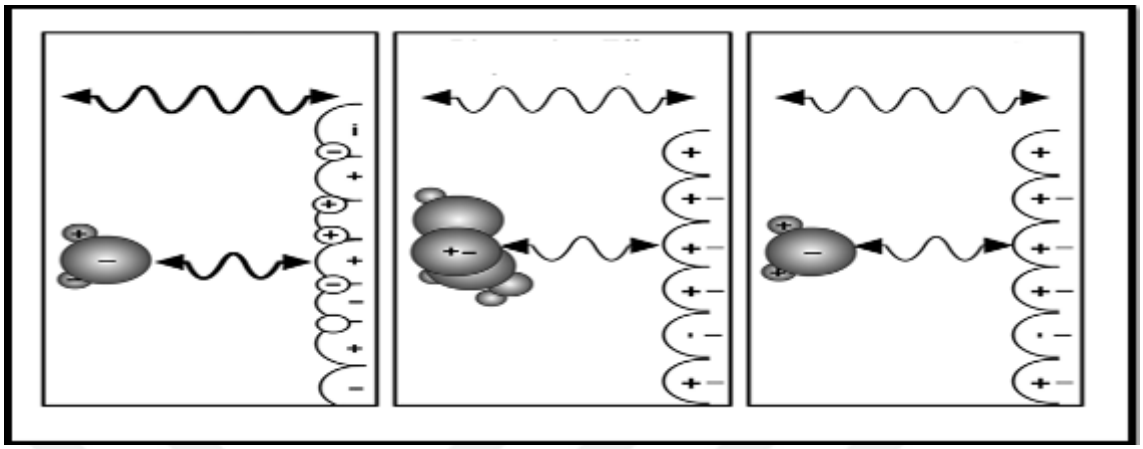
1.1.4.4 Adsorpsiyon Türleri

•Fiziksel Adsorpsiyon:

Fiziksel adsorpsiyonda (Şekil 1.26) adsorbe olacak moleküllerin arasındaki çekim kuvveti, adsorban ile oluşturdukları çekim kuvvetiyle kıyaslandığında daha düşük olmaktadır. Dipol- dipol ve Van der Waals gibi zayıf ikincil etkileşimler etkilidir. Adsorplanan moleküller tüm yüzeye dağılım göstermektedirler [52].

Kimyasal adsorpsiyona göre daha hızlı gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonda karakteristik adsorpsiyon ısısı ΔH 60 kj/mol' den düşüktür. Genellikle gereksinim duyulan enerji miktarının az olmasına bağlı olarak tersinir olarak gerçekleşmekte ve dengeye kolay ulaşmaktadır. Sıcaklık, basınç, konsantrasyon gibi işlem şartlarının değişmesine bağlı olarak desorpsiyon işlemi görülür. Düşük adsorpsiyon ısısı gerektirmesinden dolayı genellikle bu tür adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı sıcaklık artışına bağlı olarak azalır. Basınç düşürülerek de desorpsiyon sağlanabilmektedir. İşlemin tersinir olması sayesinde adsorbanların tekrar tekrar kullanımı olanağı sağlamaktadır. Tek tabakalı ya

da çok tabakalı olarak gerçekleşebilmektedir. Asal gazların adsorpsiyonu, endüstriyel gazlardan safsızlıkların giderimi, karışımlardan kokuların giderimi, fiziksel adsorpsiyon için verilebilecek örneklerdir [11], [52].



Şekil 1.26 Fiziksel adsorpsiyon [55]

•Kimyasal adsorpsiyon:

Kimyasal adsorpsiyonda adsorbe olan moleküller adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeye kimyasal bağ kuvvetleri ile tutunmaktadır. Adsorbat-adsorban arası çekim kuvvetleri fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha güçlüdür. Bu bağların dayanıklılığı maddelerin fiziksel kimyasal özellikleri ile ortam şartlarına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir [33]. Adsorpsiyon ısısı daha yüksektir ve adsorpsiyon olayı genellikle tersinmezdir. Adsorpsiyon enerjisi adsorbe olan maddenin birim molü için 20.000-100.000 kalori arasında değişmektedir. Mono-moleküler tabaka halinde gerçekleşir. Adsorpsiyon hızı daha düşüktür. Heterojen katalizör endüstrisi için vazgeçilmez bir uygulamadır [52].

•Değişim adsorpsiyonu /Fiziksel+Kimyasal adsorpsiyon:

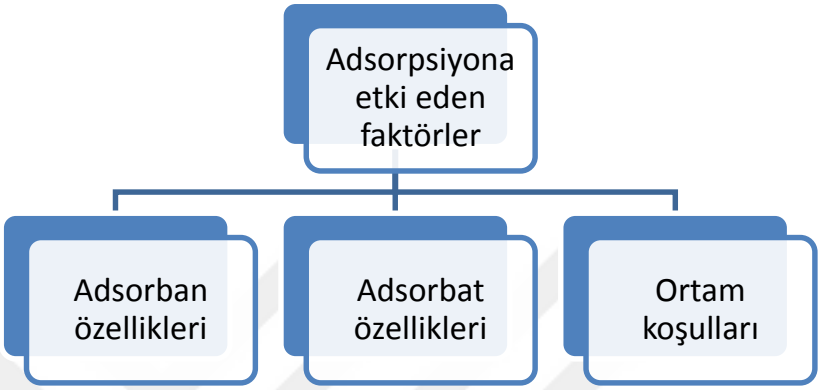
Bir adsorpsiyon sürecinde hem fiziksel hem kimyasal adsorpsiyon görülebilmektedir. Bu durumda; önce fiziksel ardından kimyasal adsorpsiyon gerçekleşir [56].

Adsorpsiyon süresince adsorbat ve adsorbanın iyonik güçlerine bağlı olarak elektrostatik kuvvetler de söz sahibi olabilmektedir. Adsorbe edilecek iyonların, yüzeyle zıt yük taşıması halinde oluşan elektriksel çekime bağlı olarak adsorpsiyon etkinliği artar [52, 57].

Adsorpsiyon prosesi genellikle tek bir tipte yürümeyip, yukarıda sayılan türlerin birbirini takip etmesi şeklinde gerçekleşmektedir [58].

1.1.4.5 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler üç ana grupta incelenebilir. Bunlar adsorbanın özellikleri, adsorbatın özellikleri ve adsorpsiyon ortamının özellikleridir (Şekil 1.27) [58].



Şekil 1.27 Adsorpsiyona etki eden faktörler

➢Adsorbanın özellikleri; adsorbanın yüzey alanı, gözeneklilik ve gözenek boyutu, adsorban miktarı ve adsorban yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özellikleri olarak alt başlıklara ayrılabilir. Adsorpsiyon kapasitesi, maddenin spesifik yüzey alanının, gözenek hacminin ve dağılımının artışı ile tanecik boyutundaki azalışa bağlı olarak artmaktadır. Bir yüzey işlemi olduğundan; gözeneklilik (σ) önemli bir koşul olup; (1.12) eşitliği ile verilmektedir. Burada v_g gözeneklerin toplam hacmi, V_T adsorplayacak maddenin toplam hacmidir [36].

$$\sigma = \frac{v_g}{V_T} \tag{1.12}$$

Adsorpsiyon prosesinde genellikle iç ve dış ısı transferi bazı kriterler kullanılarak ihmal edilebilir boyutta olduğu kanıtlandığından hesaba alınmamaktadır. Adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeyde, adsorpsiyon boyunca gerçekleşecek kütle transfer hızı genel kütle eşitliğinden yola çıkılarak (1.13) eşitliği ile verilir [36].

Kütle transfer hızı= Kütle trasnfer katsayısı x Aktif alan x itici kuvvet (1.13)

Dış kütle transferi adsorban partikülleri etrafındaki hidrodinamik sınır tabakası boyunca gerçekleşirken; iç kütle transferi partiküller arası difüzyon prensiplerine göre ilerlemektedir [36].

➢Adsorbatın özellikleri; adsorbatın fiziksel yapısı, moleküler yapısı, sıvı içindeki konsantrasyonu ve moleküler büyüklüğü olarak sınıflandırılabilir.

Sulu çözeltilerde hidrofobik özellikler ne kadar artarsa; yüzeye tutunma isteği de o kadar artmaktadır. Hidrofilik maddelerin daha düşük verimlerle adsorpsiyonu beklenen bir sonuçtur [33]. Adsorbatın molekül büyüklüğü ile gözenek çapı arasında da adsorpsiyonu doğrudan etkileyen bir bağ bulunmaktadır. Gözenek boyutuna en uygun molekülün adsorpsiyonu da en iyi şekilde olmaktadır. Genellikle birden fazla madde içeren çözeltilerde gerçekleşen adsorpsiyon; bu bileşenler arasındaki rekabetten kaynaklı o maddenin tekli çözeltisi ile gerçekleşen adsorpsiyondan daha düşük olmaktadır. Çözeltinin konsantrasyonundaki artış ise adsorpsiyon yüzeyindeki aktif alanların tamamında adsorpsiyon tamamlanana kadar adsorpsiyonu arttıracak etki göstermekte; ancak adsorpsiyon dengesinin kurulmasına bağlı olarak görülecek desorpsiyonla birlikte bir noktadan sonra sabit kalmaktadır [54].

➢Ortamın özellikleri ise; sıcaklık, pH, temas süresi, ortamdaki çözünmüş diğer maddeleri tanımlar [36], [54].

○pH: Bir maddenin adsorpsiyon verimi değişen pH'ye göre farklılık göstermektedir. Anyonik iyonlar düşük pH değerlerinde adsorbe olurken; bazı iyonlar yüzey tutulumu için yüksek pH değerleri istemektedir [36], [54].

○Sıcaklık: Genellikle ekzotermik olarak karakterize edilen adsorpsiyon olayı; düşük sıcaklıklarda daha verimli şekilde gerçekleşmektedir. Ayrıca küçük sıcaklık değişimlerinin, mekanizma üzerinde büyük etkiler yaratmadığı bilinmektedir [36], [54].

1.1.4.6 Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon aşaması 4 ana aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak adsorbat film tabakası difüzyonu adı verilen işlemle adsorban yüzeyinde sınıra difüze olur. Genellikle en yavaş ilerleyen kısımdır ve karıştırma ile hareket sağlanarak bu basamağın hızı arttırılabilmektedir. İkinci aşama sınır tabakası difüzyonudur; burada adsorbat, adsorban

gözeneklerine doğru ilerler. Üçüncü aşama parçacık içi difüzyon olarak adlandırılır ve gözeneklerde hareket eden tanecikler yüzeye doğru ilerler. Son adım ise adsorbatın adsorban yüzeyine tutulumunun gerçekleştiği aşamadır. İyi karıştırma sağlandığı koşullarda mekanizmanın hızını belirleyen ikinici ve üçüncü adımlar olmaktadır. Adsorpsiyon başlangıçta hızla devam ederken; gittikçe yavaşlayarak dengeye ulaşır [54].

Metal iyonlarının hidroksiapatit üzerine birikiminde ise pH'nin kilit önemde olduğu bilinmektedir [36].

1.1.4.7 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon olayının matematiksel olarak ifade edilmesi, adsorpsiyon prosesinin tam anlamıyla anlaşılabilmesi ve süreç modellemesinin yapılabilmesi açısından önemlidir [52].

Adsorpsiyon; adsorpsiyon-desorpsiyona eşit oluncaya kadar yani denge sağlanıncaya kadar diğer bir deyişle; yüzeyde birikme hızının yüzeyden ayrılma hızına eşit olduğu ana kadar devam etmektedir. Sıcaklık sabit iken, adsorbanın adsorpladığı madde ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi; basınç sabit iken bahsi geçen ilişki adsorpsiyon izobarı ve hacim sabit iken aynı ilişki adsorpsiyon izokoru olarak adlandırılır [52].

Literatürde farlı koşulları farklı uygunluklarda açıklayan farklı modeller bulunmaktadır. Jeager ve Erdös tarafından oluşturulan genel eşitlikten yola çıkılarak bu gün en çok kabul gören Langmuir, Freundlich, BET ve Redlich Petterson modeli gibi izoterm modelleri ortaya konulmuştur [11].

- **Langmuir İzotermi**

1918 yılında yayımladığı makalesinde Langmuir bir molekülün yüzeye çarpması durumunda yoğunlaşıyorsa, buharlaşmasından önce bir miktar zaman geçmesi gerektiğini söylemiştir. Geçen bu sürenin ise partiküllerin yüzey tabakada yoğunlaşmasına neden olduğunu ileri sürmüştür. Volmer'in termodinamik, Fowler'in istatistik çalışmalarının da katkısıyla kinetik olarak modeli türeten Langmuir, fiziksel

adsorpsiyonu açıklayabilen bu modellemeyi kurmuştur. Bu modeli geliştirirken Langmuir'in yapmış olduğu varsayımlar aşağıdaki gibidir [33], [54].

○Adsorpsiyon yüzeyde ve tek tabaka halinde oluşur.

○Adsorpsiyonda denge dinamik dengedir (biriken madde miktarı= ayrılan madde miktarı).

○Adsorpsiyonun hızı çözeltinin konsantrasyonuna ve adsorbanın yüzeyindeki kaplanmamış alanlara bağlıdır.

○Yüzey homojen özelliktedir ve yüzeyin aktivitesi her noktasında aynıdır.

○Adsorplanan tanecikler arasında etkileşim yoktur ve bu tanecikler hareketsizdir [33], [54].

Teori denge haline dayandığından; adsorpsiyon ve desorpsiyon hız denklemleri birbirine eşitlenerek Langmuir denklemi yazılabilir.

$$q_e = \frac{(Q_{maks} \times a_L \times C_e)}{(1 + a_L \times C_e)} \quad (1.14)$$

Burada; q_e birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e adsorpsiyon sonrası çözelti konsantrasyonu (mg/L), a_L sabit değer (aktivasyon enerjisine göre belirlenir, L/mg), Q_{maks} adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)'dır. Q_{max} değeri aynı zamanda (1.15) eşitliği ile ifade edilir. Burada K_L sabit değer olup, adsorbatın adsorplanma kapasitesiyle ilgilidir, birimi (L/g)'dır.

$$Q_{maks} = \frac{K_L}{a_L} \quad (1.15)$$

Eşitlik lineerleştirildiğinde (1.16) elde edilir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e \times \left(\frac{1}{K_L}\right)} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) \quad (1.16)$$

X ekseni C_e, y ekseni C_e/q_e olacak şekilde grafik çizilirse; doğrunun eğimi a_L/K_L ve doğrunun kesim noktası $1/K_L$ olacaktır. Bu tür bir izoterm, tek tabakalı, denge durumuna ulaşmış heterojen adsorpsiyon sürecini açıklamakta kullanılmaktadır [54].

•Freundlich İzotermi

Langmuir izoterminin varsayımındaki eksiklikler nedeniyle Langmuir denklemi tüm sistemlere uygulanamamaktadır. Örneğin adsorpsiyon yüzeyi her zaman homojen değildir, adsorbe olan tanecikler hareketsiz değildir ve moleküller arası etkileşmeler mevcuttur. Bu noktalardan hareketle 1926 yılında Freundlich tarafından orta dereceli basınç ve konsantrasyonlarda kullanıldığında iyi sonuç veren bir denklem geliştirilmiştir [54].

K_F adsorpsiyon kapasitesi ve n adsorpsiyon yoğunluğu olmak üzere eşitliğinde verildiği gibidir.

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \tag{1.17}$$

Eşitlik lineerleştirilirse (1.18) elde edilir.

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \tag{1.18}$$

$Logq_e$'nin $logC_e$' ye göre grafiği çizildiğinde eğim 1/n, kesim noktası $logK_F$ olarak bulunur. n değerinin 1' den büyük olması istenir. 1/n değeri 0' a yaklaştıkça yüzeyin heterojenliğinin o kadar arttığı söylenir [54].

•BET İzotermi

Brauner, Emmet ve Teller tarafından geliştirilen modelleme Langmuir'in aksine çok tabakalı adsorpsiyon kabulü yapar. Adsorpsiyon dengesinin oluşumu her bir tabakadaki dengenin oluşumuna bağlıdır. Modelin ortaya çıkışında çok katmanlı Langmuir izotermi düşüncesi ön plana çıkmaktadır. Eşitlik (1.19)' da verildiği gibidir. Burada b Langmuir sabitidir. Eşitlik her iki tarafın logaritması alınarak lineerleştirilir ve çizilen grafik yardımıyla adsorpsiyon değerleri anlamlandırılır [54].

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b \times C_e}{(C_s - C_e) \times (1 + (b-1) \times {}^{Ce}/_{C_s})} \tag{1.19}$$

Adsorpsiyon olayının hangi modelle daha iyi açıklandığının bulunabilmesi için deneysel veriler, tüm modeller kullanılarak her bir model için korelasyon katsayısı hesaplanır. Korelasyon katsayısının 1' e en yakın olduğu, verilerin lineer bir doğru oluşturmaya en yakın olduğu model; o proses için en uygun model kabul edilir.

Bu kapsamda literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde:

Yan vd, atık sulardan kurşun ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmak üzere termik santral bacagazı desülfürizasyon ünitesi atığı BGD'den hidroksiapatit sentezlemişlerdir. Bunun için partikül boyutu 0,04 mm' den küçük olan 200 mesh elek aralığındaki atık madde $(NH_4)HPO_4$ ile reaksiyona sokulmuş, pH amonyak ile bazik olarak ayarlanmış, 4 saatlik karışım sonucunda otoklava alınan ürün teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava alınarak 25 saat sonunda alınarak soğutulmuş, yıkanıp, bir gece kurutulduktan sonra adsorpsiyon denemeleri için hazır hale gelmiştir. Adsorpsiyon denemeleri sonucunda pH= 5-6 değerinin en uygun aralık olduğu, ikili çözeltiden adsorpsiyon veriminin ayrı ayrı hazırlanan ağır metal çözeltilerindekinden düşük olduğu kaydedilmiştir [21].

Mohamed vd.; fosfojips atığından bazik ortam ve 1 saatlik reaksiyon koşullarında nano yapılı çift fazlı (HAP ve β-TCP) kalsiyum fosfat üreterek, yapay vücut sıvısı içinde insan vücuduyla uyumluluğunu test ettikleri çalışmalarında her ne kadar 80 °C' de saf HAP molekülleri elde etseler de 800 °C' de kalsine edilen ürünlerin karakteristik piklerinin daha keskin olduğunu tespit etmişlerdir. 800 °C' yi aşan sıcaklıklarda ise HAP partiküllerininin β-TCP' ye bozunduğunu gözlemlemişlerdir [24].

Smiciklas vd., nötralizasyon yöntemiyle ($Ca(OH)_2$ ile H_3PO_4' ün reaksiyonundan) HAP üretimi gerçekleştirdikleri makalelerinde pek çok farklı parametrenin sentez ve kadmiyum adsorpsiyonunda etkilerini incelemiş ve en önemli parametrenin sıcaklık olduğu sonucuna varmışlardır. Oda sıcaklığında ve karıştırma olmaksızın üretilmiş HAP partikülleri partikül boyutunun küçük olması ve spesifik yüzey alanının büyük olmasına bağlı olarak, adsorpsiyon için en iyi sonucu vermişlerdir. Üretilen hidroksiapatitin kesikli sistemler için uygun olduğu ancak kolon ve filtreli uygulamalarda tıkanmalara yol açabileceğinin altı çizilmiştir [39].

Pasinli vd., çalışmalarında hazırladıkları yapay vücut sıvısı içerisinde titanyum metal yüzeye kaplanmış halde çöktürme metoduyla HAP üretmeyi başarmışlardır [42].

Li-yun vd.; ultrasonik irradyasyon yardımıyla çöktürme metodunu kullandıkları çalışmalarında kalsiyum nitrat ve diamonyum hidrojen fosfat başlangıç materyallerinden farklı koşullarda HAP nanopartikülü sentezlemişlerdir. Kalsiyum konsantrasyonu 0,2

mol/L, ultrasonik güç 300 W iken sentezin gerçekleşmediğini kaydettikleri araştırmalarında; 353 K, 300 W, Ca/P oranı 2-2,5 iken küresel nanopartiküller elde etmişler, kristal boyutunun sentez sıcaklığı ve ultrasonik gücünün artışına bağlı olarak azaldığını göstermişlerdir [43].

Mobasherpour vd., kimyasal çöktürme metoduyla HAP sentezledikleri çalışmalarında 100-1200 °C arasında oluşan HAP partiküllerinin arttığını ve bu sıcaklığa kadar herhangi bir diğer kalsiyum fosfat fazına dönüşümün gerçekleşmediğini kaydetmişlerdir [45].

Balkaya ve Cesur; fosfojips kullanılarak adsorpsiyon metoduyla kurşun giderimini araştırdıkları çalışmalarında, 1,5 saatlik temas süresi sonunda % 87,6 verimle kurşunun fosfojips üzerine adsorbe olduğunu kanıtlamışlardır [59].

Corami vd., HAP' ın etkinliğini tekli ve çoklu metal çözeltileri için inceledikleri makalelerinde; her iki çözeltide de adsorpsiyon gözlense de Cd' nin tekli çözeltisinin, Cd+Pb+Zn+Cu sistemindekinden daha yüksek adsorpsiyon değerlerine sahip olduğu görülmüştür [60].

Nayar ve Guha, portakal ve patates kabuğu, yumurta kabuğu, papaya yaprağı ve aynısefa çiçeği ekstraktı kullanarak farklı tanecik boyutlarında HAP sentezi gerçekleştirmişlerdir [61].

Çoruh ve Ergun, çalışmalarında farklı oranlarda uçucu kül, fosfojips ve kırmızı çamur içeren karışımlarla atık sulardan çinko geri kazanımını deneylemişlerdir. Bu üç katkı maddesiyle hazırlanan karışımların adsorpsiyon verimini arttırdığı, bu amaçla kırmızı çamur ve uçucu külün kullanımının daha uygun olduğu sonucuna varmışlardır [62].

Kousalya vd., sentezledikleri HAP-kitin/kitosan hibrit biyokompozit malzemesiyle Fe(III) iyonu geri kazanımını çalıştıkları araştırmalarında en yüksek adsorpsiyon verimini nano HAP/ kitosan kompleksiyle elde etmişlerdir [63].

Meski vd., HAP üzerine çinko adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında kalsinasyon sıcaklığının 600 °C' den 800 °C' ye çıkması halinde adsorpsiyonun azaldığı, adsorban dozunun artmasıyla arttığı ve çinko konsantrasyonundaki ve Ca/P oranındaki artışla azaldığını söylemişlerdir [64].

Mobasherpour vd., çöktürme metoduyla sentezledikleri HAP yardımıyla sulu çözeltilerden nikel geri kazanımına ilişkin yürttükleri çalışmada maksimum adsorpsiyon kapasitesini 46,17 mg/g Ni olarak hesaplamışlardır. Adsorpsiyon veriminin sıcaklık ve adsorban miktarına bağlı olarak arttığını kaydetmişlerdir [65].

Zhang vd., kimyasal yapısı BGD atığıyla çok benzer olan atık fosfojipsten mikrodalga senteziyle nano partiküllü HAP sentezleyerek; ürettikleri HAP ile atık sulardan flor giderimini çalışmışlardır. Hekzagonal yapılı, 20 nmX60 nm partikül boyutlarında, yüksek saflıkta HAP sentezledikleri çalışmalarında; atık sulardan flor geri kazanımı üzerinde pH artışının ter orantılı etki yaptığını kaydetmişlerdir [66].

Mousa ve Hanna, fosforik asit üretimi yan ürünü gübre atığından sulu ortamda bazik reaksiyon koşullarında, sentezledikleri HAP partiküllerini 600 ve 900 °C' de kalsine ederek özelliklerini inceledikleri çalışmalarında 80 °C' lik kurutma sıcaklığı ve 600 °C kalsinasyon sıcaklığından sonra elde edilen ürünlerde kristal yapının olukça düşük olduğunu ancak; kalsinasyon sıcaklığı arttırıldıkça kristal yapının belirginlik kazanmasına rağmen trikalsiyum fosfata dönüşümün gözlendiğini kaydetmişlerdir. HAP partiküllerine ek olarak, yan ürün olarak süzme sonrası alt faza geçen amonyum sülfatı da geri kazanarak, kimya endüstrisi için faydalı olan bir ürün elde etmişlerdir [67].

Telesca vd., prefabrik yapı materyali ham maddesi (bağlayıcısı) olarak kullandıkları BGD ve uçucu küle dair araştırmalarında 2 saat ile 7 gün süre ve 55 ile 85 °C sıcaklıklar arasında % 40 BGD, % 35 kalsiyum hidroksit ve % 25 uçucu kül karışımının hidrotermal muamelede özelliklerini inceleyerek BGD' li karışımın, yapı materyalinin özelliklerini iyileştirdiğini göstermişlerdir [68].

Lopes vd., kırmızı çamur ve fosfojips kullanarak yürüttükleri araştırmada % 75 kırmızı çamur + % 25 fosfojips karışımının en yüksek arsenik adsorpsiyonu sağladığını kaydetmişlerdir [69].

Koca vd.; farklı kimyasal başlangıç maddelerinin ($Ca(OH)_2$ ve H_3PO_4; $Ca(NO_3)_2$ ve $(NH_4)_2HPO_4$; CaO ve H_3PO_4) farklı oranlarda ve yöntemlerle karıştırılmasının, HAP üretimine etkisini araştırdıkları çalışmalarında, $Ca(OH)_2$ ve H_3PO_4 kullanarak sentezledikleri HAP partiküllerinin saflığının daha yüksek olduğunu, ultrasonik banyo

yöntemiyle sentezlenen partiküllerin ise ultrasonik homojinatör yardımıyla sentezlenen partiküllerden daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu göstermişlerdir [70].

Bazargan-Lari vd., hayvan kemikleri ve kitosan kullanarak sentezledikleri HAP/ Kitosan kompozit materyaliyle sulu çözeltilerden bakır iyonlarının geri kazanımına dair yaptıkları çalışmada endotermik fizisorpsiyon olayını gözlemlemişler ve pH' nin 4' ten 7' ye artması durumunda adsorpsiyonun arttığını belirtmişlerdir [71].

Smiciklas vd., HAP yardımıyla sulu çözeltilerden kobalt giderimini inceledikleri araştırmalarında EDTA varlığının kompleks oluşumuna bağlı olarak ve 4-8 arasında artan pH' nin optimum 5,1 pH' de reaksiyonun gerçekleşmesine bağlı olarak, adsorpsiyonu azalttığını kaydetmişlerdir [72].

Kil-Han vd., 600 psi, 300 °C ve 30 dakika reaksiyon koşullarında, mikrodalga-hidrotermal metotla $Ca(OH)_2$ ile H_3PO_4' den % 99,995 saflıkla HAP nanopartikülleri sentezledikleri çalışmalarında en önemli reaksiyon parametresinin Ca/P oranı olduğunu söylemişlerdir [73].

Yan vd., soda külü üretimi amonyak soda prosesi alkali atığından HAP sentezleyerek, kurşun geri kazanımında adsorban olarak kullanımını incelemişlerdir. Sentez için optimum koşulları Ca/P oranı 1,29, reaksiyon sıcaklığı 165,87°C, reaksiyon süresi 14,5 saat olarak belirlemiş; üretilen HAP' ın adsorpsiyon kapasitesini 1429 mg/g olarak hesaplamışlardır [74].

1.1.5 Tez Çalışması Kapsamında Literatüre Yapılan Katkılar

Bu tez kapsamında sulu ortam reaksiyonuyla atık BGD' den HAP sentezlenerek atık sulardan Zn ve Cd gideriminde adsorban olarak kullanımı incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar uluslarası kongrelerde sunulmuş ve makale olarak yayınlanmıştır.

Demir vd. tarafından gerçekleştirilen çalışmada Çayırhan Park Termik Santrali' nden elde edilen BGD atığı kullanılarak farklı sıcaklıklarda HAP sentezi gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında, 30 °C ve 40 °C' de yürütülen denemeler sonucunda, sıcaklığın sentez verimine olan etkisi araştırılmıştır. Ham maddenin uygunluğunun ve ürünün

karakterizasyonunun belirlenebilmesi için X ışınları Difraktometresi (XRD) ve Fouirer Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) cihazları kullanılmıştır [51].

Demir vd. tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise oda sıcaklığında başlangıç maddelerinin molar oranlarının HAP sentezi üzerine etkisi araştırılmıştır. XRD ve FT-IR cihazları ile karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

1.2 Tezin Amacı

Literatürde hidroksiapatit üretimi ile ilgili kaynaklar incelendiğinde pek çok değişik kaynaktan hidroksiapatit sentezine rastlanmış olsa da; termik santral bacagazı ünitesi atıklarının bu amaçla kullanımına rastlanılmamaktadır.

Endüstriyel atık sulardan ağır metal giderimine ilişkin yapılan çalışmalarda kullanılan çok çeşitli adsorban materyallerden birinin de HAP olduğu görülmüştür. Ancak BGD atığından sentezlenmiş HAP partiküllerinin ağır metal gideriminde kullanımına dair çalışmaların yapıldığı görülmemiştir.

Literatürde HAP üretim yöntemlerine dair oldukça zengin çalışmalar vardır. Ancak BGD atığından sulu ortam reaksiyonu ile üretilen HAP moleküllerine dair ve bu yöntemle üretilmiş HAP moleküllerinin ağır metal adsorpsiyonunda kullanımına dair çalışmaya rastlanılmamıştır.

Tezin birincil amacı; Çayırhan ve Orhaneli Termik Santrali Baca Gazı Desülfürizasyon Ünitesi' nden elde edilen BGD atığını kullanarak sulu ortamda gerçekleşen kimyasal reaksiyon ile hidroksiapatit sentezlenmesi ve üretilen bu HAP moleküllerinin atık sulardan adsorpsiyon yoluyla Zn ve Cd gideriminde kullanım olanağının araştırılmasıdır. HAP sentezine etki eden parametrelerin araştırılması ve aynı zamanda adsorpsiyon veriminin ve kinetiğinin incelenmesi de hedeflenmiştir. Ham madde ve üretilen HAP partiküllerinin analizinde XRD, FT-IR, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Yüzey Alanı Analiz Cihazı (BET), cihazlarından yararlanılmıştır. Adsorpsiyon denemelerinin analizleri ise İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ile yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için farklı modeller önerilerek, bu modellerin başarıları karşılaştırılmış ve sistemi açıklayan en uygun model seçilmiştir. Adsorpsiyon reaksiyonu denkleminin belirlenmesi için yine bu kapsamda çalışma yapılmıştır.

Tezin bir diğer amacı ise; endüstriyel katı ve sıvı atık sorununa bir atıkla başka bir atığı arıtarak; çevreci, sürdürülebilir, ekonomik bir çözüm yolu sunabilmektir. Bu sayede çevreye faydalı bir uygulamanın ekonomik fayda sağlayabilir hale gelmesiyle, üreticiler için çift yönlü avantaj sağlanmış olacaktır.

1.3 Hipotez

Termik santraller; enerji ihtiyacının günden güne arttığı dünyamızda, bu enerji ihtiyacını karşılamanın en önemli yolu olarak görülmektedir. Her geçen gün kurulu santrallere yenileri eklenmekte ve nispeten basit ve ekonomik bir enerji üretim yöntemi olduğundan bu eğilimin yakın zamanda terkedilmeyeceği ön görülmektedir. Ancak termik santraller açığa çıkardıkları büyük miktarda enerji yanında açığa çıkardıkları atıklarla da gündem oluşturmaktadır. Özellikle yakma sonucu oluşan kükürtlü baca gazlarının doğrudan havaya verilmesinin çok ciddi çevre ve sağlık soorunlarına yol açtığı bilinmektedir.

Bir diğer önemli sorun ise; endüstriyelleşmeyle birlikte artan su kirliliğidir. Üretim gerçekleştiren her sanayi kolundan, her gün artan miktarlarda sıvı atıklar ortaya çıkmakta ve bu sıvı atıkların arıtılmaksızın akarsu ve denizlere deşarjı tehlike arz etmektedir. Özellikle bu atık sularda bulunan ağır metallerin etkileri geri döndürülemez ve ölümcül olmaktadır. Bunların içerisinde Zn ve Cd en toksik, en zararlı elementlerden sayılmaktadır.

Hidroksiapatit ise gözenekli yapısı, gösterdiği yüksek spesifik yüzey alanı ve içerdiği kalsiyum sayesinde özellikle metal adsorpsiyonunda kullanım alanı bulan bir biyo malzemedir. Yüzey şarjı ve çift değerlikli iyon barındırması sayesinde de adsorpsiyon uygulamalrı için uygun bir ham maddedir.

Bu çalışmada çevre için sorun oluşturan termik santral atığı BGD kullanılarak; HAP üretimi hedeflenmiştir. Hedeflenen HAP partiküllerinin atık sulardan Zn ve Cd ağır metallerinin adsorpsiyon yöntemiyle gideriminde kullanılması, bir diğer hedeftir. Böylelikle çevreye zararlı atık bir malzemenin adsorpsiyonuda kullanılacak yararlı bir malzemeye dönüşümü ve bu malzemenin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Yapılan çalışmalar sonunda; ham madde ve ürün özelliklerine dair bilgi

sahibi olunmuş, HAP üretimine etki eden sıcaklık ve süre gibi parametreler ile adsorpsiyon verimi incelenmiş, adsorpsiyon kinetiğinin modellenmesi sayesinde; çalışmanın başarısı ve ilerleme olanakları araştırılmıştır.

BÖLÜM 2

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, Orhaneli ve Çatalağzı Termik Santrallerinin yaş proses ile çalışan baca gazı desülfürizasyon ünitelerinden alınan atık ham madde kullanılarak yeni bir yöntemle hidroksiapatit sentezlenmiş; üretilen bu hidroksiapatitin hazırlanan sentetik atık sulardan bazı ağır metallerin adsorpsiyon metoduyla giderimindeki etkinliği incelenmiştir. Bu deneysel çalışmada kullanılan karakterizasyon cihazları, deney ekipmanları, ham madde ve diğer kimyasallar ile sentez yöntemi ve adsorpsiyon mekanizması bu bölümde detaylı olarak açıklanmıştır.

2.1 Hammadde ve Ürünlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Enstrümental Analiz Cihazları

Hammaddelerin ve ürünlerin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla X-Işını Difraktometre cihazı (X-Ray Diffraction, XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, FT-IR), Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) cihazları kullanılmıştır. Adsorpsiyon etkinliğinin ölçülebilmesi için İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) cihazından ve Brauner Emmet Teller Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (Brauner Emmet Teller Surface Area Measurement, BET)' ndan yararlanılmıştır.

2.1.1 X Işını Difraktometre Cihazı (XRD)

Katıların kristal yapısı, yapıyı oluşturan atom ve moleküllerin o katı maddeye özel bir biçimde biraraya gelmesi ile oluşmaktadır. X Işını kırınımıyla bu geometrik düzlemdeki biraraya gelişi inceleyen ilk kişi Max Van Laue' dir. XRD cihazında işlem, her bir kristal fazın X ışınlarını karakteristik farklarla kırması esasına dayanmaktadır. Bu kırınımlar o fazın parmak izidir. XRD' nin analiz sırasında numunenin tahrip olmaması, analiz sonrası numunenin tekrar kullanılabilmesi, çok küçük miktarlarda numunenin bile analiz edilebiliyor oluşu gibi avantajları bulunmaktadır. X ışınlarının dalga boylarının atomik düzeyde oluşu, bu tekniği yapısal araştırmalarda kullanılabilir kılmaktadır. Katı malzemeleri incelemede kullanılan X ışınlarının dalga boylarının yaklaşık 0,5 Å - 2,5 Å arasında değiştiği bilinmektedir. Bu teknikte analizi yapılacak numunenin küçük ve homojen tane boyutuna öğütülmesi gerekmektedir. Katı ve bütün yüzeylerin ise düz olmaları gerekmektedir [76], [77]. X ışınlarının kristal yapıdaki kırılımının açıklanmasında Bragg Kanunu kullanılır (2.1).

$$n\lambda = 2\,dsin\theta \tag{2.1}$$

Burada n maxsimum kırınım sayısı (birimsiz), λ dalga boyu (nm), d atomlar arası uzaklık (nm), 2θ ise gelme ve yansıma açısının toplamıdır (derece).

XRD ile kristal yapıyı ve yapının saflığını belirleme, kristalin doğrultusunu ve örgü sabitini tayin etme işlemleri kısa sürede gerçekleştirilmektedir. Mineral ve kayaçların tanımlanmasında, metal analizlerinde, seramik, polimer, ince film kompozisyonu tayinlerinde, safsızlıkların tespitinde bu analiz kullanılabilmektedir.

Scherrer eşitliği (2.2) kullanılarak analizden elde edilen veriler yardımıyla partikül büyüklüğü hesaplanabilmektedir.

$$\tau = \frac{K\times\lambda}{\beta\times cos\theta} \tag{2.2}$$

Bu eşitlikte τ ortalama tanecik boyutu, K boyutsuz şekil faktörü, λ dalga boyu, β FWHM değeri ya da maksimum yoğunluğun yarısı (2θ olarak da kullanılabilir), θ ise Bragg açısıdır [78].



Şekil 2.1 XRD cihazı

Bu çalışmada; Cu-Kα tüplü, 45 kV ve 40 mA parametrelerinde Philips PANalytical XRD analiz cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.1).

2.1.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR)

FT-IR yöntemi, kızıl ötesi ışınlarının absorbsiyonu ile yapıyı oluşturan kimyasal bağların titreşimlerinin ölçülmesi esasına dayanır. Kızıl ötesi radyasyonu kimyasal bağların gerilme ve bükülme gibi hareketleri ile absorbe edilir. Titreşimlerdeki bu değişiklikler spektral piklerin oluşmasını sağlar [79].



Şekil 2.2 FT-IR cihazı

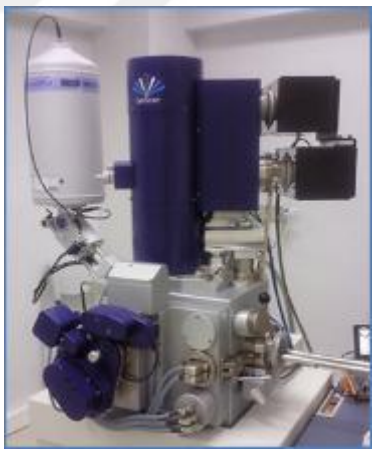
Burada ayırt edici nokta, yapıdaki fonsiyonel grupların her birinin titreşimi ve spektrumunun kendine özgü oluşudur. Elektromanyetik ışıma dizisinde 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arası kızılötesi bölgesi olarak kabul edilir ve bu bölge; yakın dalga boylu kızıl ötesi

(4000~14000 cm^{-1}), orta dalga boylu kızıl ötesi (400~4000 cm^{-1}) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (4~400 cm^{-1}) olmak üzere üç ana bölgeye ayrılır. Orta dalga boylu bölge, aynı zamanda görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kabul edilir ve cihaz bu aralıkta analizi gerçekleştirir [79].

Bu çalışmada; Perkin Elmer- Spectrum One cihazı kullanılarak FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.2).

2.1.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Cihaz ilk kez 1935 yılında Max Knoll tarafından üretilmiş olup; 1965 yılında ilk kez ticari anlamda üretilip, piyasaya sunulmuştur. Cihaz, yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltilen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme prensibine dayanır. Çözme gücünün, çözme derinliğinin ve büyütme imkânının yüksekliği en önemli avantajları arasında yer alırken; yüksek ilk kurulum maliyeti ve bakım masrafları, iletken numuneye ihtiyaç duyması dolayısıyla yapılan altın kaplama işleminin maliyeti ve vakum ortamı gerektirmesi gibi dezavantajlara da sahiptir [80].



Şekil 2.3 SEM cihazı

SEM cihazında dar bir elektron demeti numune yüzeyine taranır gibi gönderilir. Bunun sonucunda yüzeyden salınan ikincil elektronlar ve geri yayılan elektronlar sayesinde yüzey yapısı belirlenir. SEM görüntülerinin çözünürlüğü 1 nm' den daha yüksektir. Yüzey morfolojisi hakkında yönü değiştirilmiş sinyaller sayesinde bilgi sahibi olunmasını sağlar.

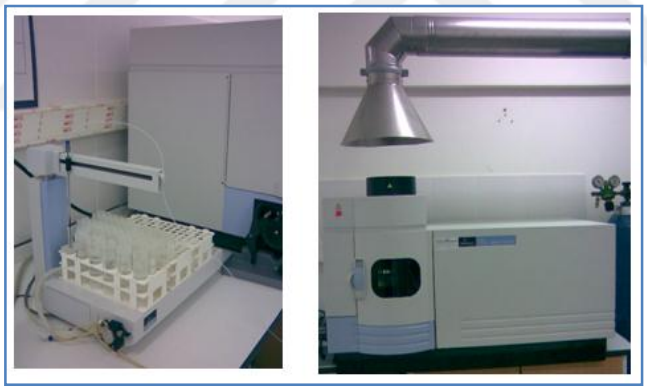
İkincil elektronların görüntülerinin izlenebilmesi, geri yansıtılan elektronlarınkinden genellikle daha zordur [80].

Yapılan karakterizasyon çalışmasında; CamScan- Apollo 300 cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.3).

2.1.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

ICP-OES' te elektromanyetik indüksiyon ile yüksek sıcaklığa ulaştırılan argon plazması numuneyi uyarmakta ve uyarılan elementlerin her biri kendine özgü dalga boylarında ışıma yapmaktadır. Cihazın çalışma prensibi; sıvı numunenin yüksek sıcaklıktaki plazmaya püskürtülmesi, gaz fazına geçen atomize haldeki elementlerin yaptığı ışımayı bir dedektör vasıtasıyla ölçmek ve numune içerisindeki elementleri belirlemektir [81].

ICP-OES ile elementel düzeyde analiz yapmak mümkündür. Ancak cihazda sadece sıvı malzeme ile çalışılmakta olduğundan, katı maddeye dair bir analiz isteniyorsa, öncelikle çözümlendirme işlemi yapılmalıdır [81].



Şekil 2.4 ICP-OES cihazı

Deneyler esnasında; Perkin Elmer-Optima 2100 DV optik emisyon spektrometresi kullanılmıştır (Şekil 2.4).

2.1.5 Brauner Emmet Teller Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET)

Bu cihaz, toz haldeki veya yığınsal durumdaki numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano, mezo, makro por boyutu ve boyut dağılımının incelenmesi analizlerinde kullanılmaktadır. İlaç endüstrisinden seramiklere, katalizörlerden kaplamalara, adsorpsiyon uygulamalarından boya sanayine, maden, metaller, polimerler, yakıt

hücreleri gibi çok geniş bir alanda maddelerin yüzey özelliklerinin ve boyut dağılımlarının anlamlandırılması amacıyla analiz yöntemleri içerisinde kendisine yer bulabilmektedir [82].

Cihaz; toplam gözenek hacmi, mikrogözenek boyut dağılımı ve hacmi, adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri analizlerine olanak sağlamaktadır [82].

Analiz öncesinde numuneler degas ünitesine yerleştirilerek saflaştırma ve suyun uzaklaştırılması işlemleri gerçekleştirilmektedir. Bunun için degas ünitesinde vakumlu ısıtma yapılmaktadır. Daha sonra numuneler, sıvı azot sıcaklığında azotun adsorbat olarak kullanılmasıyla analiz edilmektedir. Maddenin hangi basınç değerinde hangi miktarda azot adsorpladığı bilgisi analiz sonrası elde edilen adsorpsiyon izoterminden elde edilmektedir. BET teorisinin kullanılmasıyla, yüzey alanı hesaplanmaktadır. Küçük miktarda numune ile (örneğin 1 gram) analiz gerçekleştirilmektedir [83]. Bu denemelerde Micromeritics ASAP 2020 cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 BET cihazı

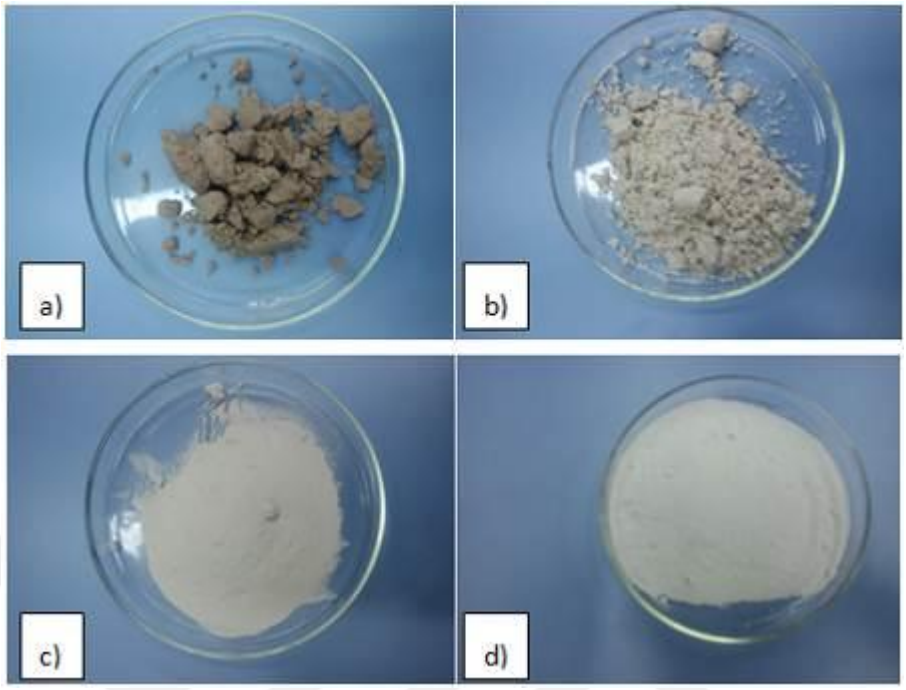
2.2 Deney Ekipmanları ve Ham maddeler

Deneylerde hammadde olarak Orhaneli EÜAŞ ve Çayırhan Park Termik Santralleri bacagazı arıtma tesisi atığı; orto-fosforik asit (H_3PO_4), amonyak çözeltisi (NH_4OH) kimyasalları, saf su, etüv ve porselen havan ekipmanları kullanılmıştır.

2.2.1 BGD Atığı

Bu çalışmada; Çelikler Orhaneli Termik Santrali (Orhaneli EÜAŞ) ve Çayırhan Park Termik Santrali baca gazı desülfürizasyon ünitelerinden temin edilen atık BGD kullanılmıştır.

Atıkların yıkama ve kurutmadan önceki halleri ile ön işlem sonrası halleri Şekil 2.6’ da verilmiştir.



Şekil 2.6 Bacagazı atıklarının ham ve ön işlem görmüş halleri a) Orhaneli BGD ham madde, b) Çayırhan BGD ham madde, c) Orhaneli BGD kurutulmuş ham madde, d) Çayırhan BGD kurutulmuş ham madde

2.2.2 Diğer Kimyasallar

Hidroksiapatit sentezini gerçekleştirmek için % 85 saflıkta Merck Chemicals'tan temin edilen orto-fosforik asit ile pH ayarlamasında kullanılmak üzere amonyak çözeltisi (% 26, Riedel-de Haen) kullanılmıştır. Sentetik atık suların hazırlanmasında çinko nitrat hekzahidrat (% 98, Acros Organics) ve kadmiyum nitrat tetrahidrat (% 99, Sigma Aldrich) katı kimyasallarından yararlanılmıştır.

2.2.3 Terazi

Denemeler için gerekli miktarlar Ohaus Pioneer (Şekil 2.7) marka terazi kullanılarak tartılmıştır.



Şekil 2.7 Terazi

2.2.4 Etüv

Orhaneli ve Çayırhan Termik santrali bacagazı arıtma tesisi atığı BGD'lerin neminin giderilmesi için MMM Group Ecocell marka etüv ile kurutma işlemleri için Nüve FN 400 marka etüv kullanılmıştır (Şekil 2.8).



a) b)

Şekil 2.8 a) Nem giderme b) Kurutma işlemlerinde kullanılan etüv

2.2.5 Porselen Havan

Nemi giderilen ham maddelerin ve denemelerin ilerleyen aşamasında sentezlenen HAP partiküllerinin gerek analizler için uygun hale getirilmesi gerekse de homojen boyut dağılımını sağlamak adına porselen havanda mekanik şekilde öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Porselen havan

2.3 Hammaddelerin Karakterizasyonu

Sentez öncesi gerçekleştirilen nem analizi ve bazı enstrümental analiz sonuçları ilerleyen bölümlerde verilmiştir.

2.3.1 BGD'lerin Nem Analizi

Orhaneli ve Çayırhan numunelerinden 4'er gram (4± 0,05 g) alınarak etüvde 105 °C' de 24 saat sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Desikatöre alınan numuneler soğuduktan sonra tartılmıştır. 3 paralel ölçüm alınarak çalışılmıştır. % nem oranı (2.3) no' lu eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\%\, Nem = (B - A) \times \frac{100}{A} \qquad (2.3)$$

Verilen denklemde; A, kurutulmuş numunenin kütlesi (g) ve B nemli numunenin kütlesidir (g).

2.3.2 BGD ve HAP Partiküllerinin XRD Analizi

Sentez denemelerinde kullanılan ham maddelerin kristal yapı özellikleri X ışınları difraktometresi cihazı ile belirlenmiştir. Bunun için cihaz; Cu Kα tüpüyle, dalga boyu λ= 1,5406 °A koşullarında, 2θ= 0-90° derece aralığında; ½-1 slit kullanılarak, yaklaşık 1 gram örneğin cihaz aparatına yerleştirilerek, cihaza alınması ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen HAP moleküllerinin kristal özellikleri de aynı koşullar altında incelenmiştir.

2.3.3 HAP Partiküllerinin SEM Analizi

Denemelerden sentezlenen HAP partiküllerinin mikro yapı, yüzek morfolojisi, topografik bazı özellikleri hakkında bilgi olmak amacıyla SEM cihazı kullanılmıştır. Az miktarda numune yapışkan bantlar ile cihazın numune kabına sabitlenerek önce altınla kaplanıp iletken hale getirildikten sonra 1000 ve 5000 büyütme ile cihazdan görüntü alınmıştır.

2.3.4 BGD' lerin ve HAP Partiküllerinin FT-IR Analizi

FT-IR cihazından yararlanılarak hem hammaddelerin hem de ürünün yapısında yer alan kimyasal bağlara dair tanımlayıcı bilgi elde edilmiştir. Bunun için öncelikle ham maddelerin 4000-650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Zayıflatılmış Toplam Yansıtma (Attenuated Total Reflectance-ATR) yöntemiyle dört tekrar yapılarak ham maddelerin yapısal bağları hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Üretilen partiküller içinse karakteristik HAP piklerinin 650 cm^{-1}' den daha düşük dalga boylarında gözlemlenmesinden kaynaklı öncelikle pelet cihazıyla (Şekil 2.10) peletleme işlemi yapılmış ardından analiz gerçekleştirilmiştir. Peletleme işlemi için 0,001 gram alınan numune, 0,1 gram KBr ile karıştırılmış, agat havanda öğütülmüş ve cihaza özel peletleme cihazı kullanılarak basınç etkisi altında (200 bar) 3-4 dakika süreyle peletler hazırlanmıştır.



Şekil 2.10 Peletleme cihazı

2.4 HAP Sentezi

Temin edilen atık hammaddelerden uygulanan yeni bir kimyasal metotla HAP sentezlenmesi için temel reaksiyon denklemi (2.4) ve (2.5) baz alınarak belirlenen

miktarlarda (mol oranının sentez verimine etkisini belirlemek için) atık ham madde alınarak 50 ml saf su içinde 30 dakika boyunca 500 rpm'de karıştırılmıştır (Şekil 2.11).

$$5\ CaSO_4\ 2H_2O + 3\ H_3PO_4 \rightarrow Ca_5(PO_4)_3 + 5\ H_2SO_4 + 9\ H_2O \quad (2.4)$$

$$10\ NH_4OH + 5\ H_2SO_4 \rightarrow 5\ (NH_4)_2SO_4 + 10\ H_2O \quad (2.5)$$

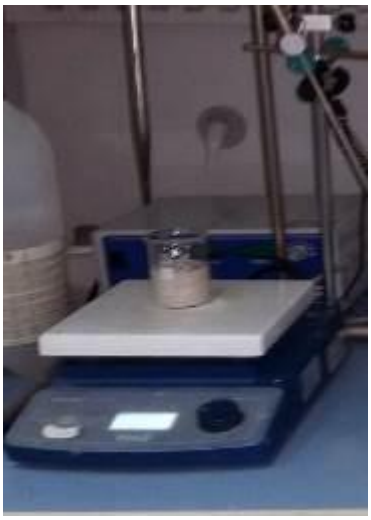
Belirlenen miktarda orto-fosforik asit ilave edilerek, tam karıştırma sağlanmıştır. Takiben yeteri miktarda amonyak çözeltisi damla damla eklenerek pH 11' e eşitlenmiştir.

Denemeler için belirlenen mol oranları Çizelge 2.1 'deki gibidir.

Çizelge 2.1 Deneylerde kullanılan mol oranları

Mol oranı ($H_3PO_4/CaSO_4$)	
0,6	2,4
0,8	3
1	3,4
1,2	4
2	4,79

Ortamdaki saf su miktarının etkisi ön denemeler esnasında 25 ml, 50 ml ve 100 ml saf su için araştırılmıştır.



Şekil 2.11 HAP sentezi

Optimum mol oranının belirlenmesinin ardından, sıcaklığın sentez üzerine etkisinin belirlenebilmesi için deneyler oda sıcaklığında, 30 °C ve 40 °C' de yapılmıştır. Temas süresinin etkisinin belirlenebilmesi için 1, 2 ve 4 saatlik reaksiyon süreleri seçilerek karşılaştırılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda karışım vakum filtrasyon (Şekil 2.12) ile 110 mm' lik mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülmüş, süzüntünün ph' si 7' ye eşit olana kadar yıkama yapılarak, süzgeç kağıdında kalan ürünün yapısındaki safsızlıkların uzaklaştırılması ve oluşan yan ürün amonyum sülfat' ın Nuçe erlenine geçmesi sağlanmıştır.



Şekil 2.12 Vakum filtrasyon

Süzgeç kağıdının üstünde kalan ürün süzgeç kağıdıyla birlikte petri kabına alındıktan sonra, 80 °C' de 1 gece boyunca kuruması sağlanmıştır. Kurutulan ürün 1 gece sonunda etüvden alınarak porselen havanda öğütülmüş (Şekil 2.13) ve adsorpsiyon denemeleri için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 2.13 Öğütülmüş HAP

2.5 Adsorpsiyon Deneyleri

Sentezlenen Hidroksiapatit partikülleri kullanılarak atık sudan ağır metal adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için deney düzeneğinde endüstriyel atık su yerine kullanılacak olan sentetik atık su çözeltileri (Şekil 2.14) hazırlanmıştır. Bu işlem için sırayla çinko nitrat hekzahidrat (% 98) katısından ve kadmiyum nitrat tetrahidrat (% 99) katısından gerekli miktarlarda alınarak, 1 L' lik balon jojelerde saf su içinde çözündürülerek 30, 40, 50 ppm' lik atık su çözeltileri hazırlanmıştır.



Şekil 2.14 Sentetik atık su çözeltileri

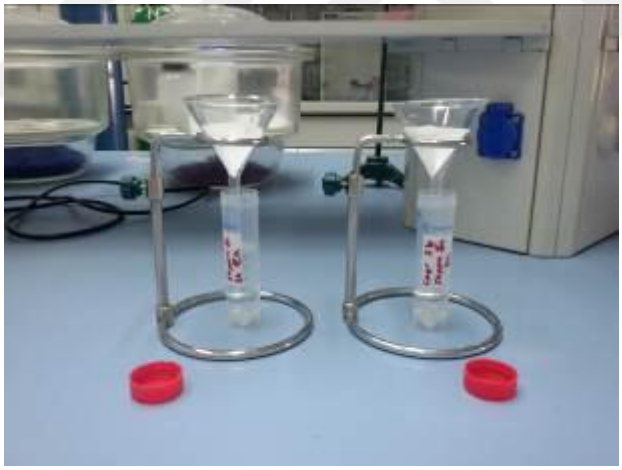
Hazırlanan çözeltilerin pH' sinin asidik olduğu bilinmektedir ve herhangi bir pH ayarlamasına gidilmemiştir. Sentetik atık su çözeltileri 1 saatlik süre boyunca karıştırılmışlardır.

Adsorpsiyon denemeleri 500 rpm sabit karıştırma hızında, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 1, 2, 3 ve 4 saatlik süreler boyunca Zn ve Cd atık sularından 1 ve 2 gramlık adsorban miktarlarının adsorpsiyon etkinlikleri çalışılmıştır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Adsorpsiyon deneyi

Seçilen süreler sonunda tamamlanan adsorpsiyonun ardından, huni yardımıyla süzme işlemi (Şekil 2.16) gerçekleştirilmiş ve berrak süzüntülerin ICP-OES ile elementel analizleri yapılarak, adsorpsiyon verimi hesaplanmıştır.



Şekil 2.16 Süzme işlemi

2.5.1 ICP-OES Analizi

Bu analiz için süzülüp, katı adsorbandan ayrılan sıvı atık su çözeltisi tüplere alınmıştır. Öncelikle hazırlanan standart çözeltiler kullanılarak cihaza bir kalibrasyon doğrusu çizdirilmiş ve ölçümlere başlanmıştır (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 ICP-OES analizi

Zn ve Cd ağır metalleri için analiz yapılmış ve adsorpsiyon sonrasında atık suda kalan ağır metal konsantrasyonu ppm cinsinden cihazdan alınarak yorumlanmıştır.

2.5.2 BET Analizi

Çayırhan ve Orhaneli BGD atıklarından sentezlenen HAP partiküllerinin yüzey alanı ölçümlerinin yapılması için numuneler öncelikle 300 °C' de 3 saat boyunca degas işlemine bırakılmıştır. Ardından; sıvı azot kullanılıp, gözeneklerin sıvı azotu adsorplama kapasitelerinden yola çıkılarak numunelerin yüzey alanları hesaplanmıştır.

BÖLÜM 3

DENEYSEL SONUÇLAR

3.1 BGD' lerin Nem Analizi Sonuçları

Orhaneli ve Çayırhan BGD atıklarının nem analizlerine dair yapılan çalışmanın sonuçları Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 BGD' lerin nem analizi sonuçları

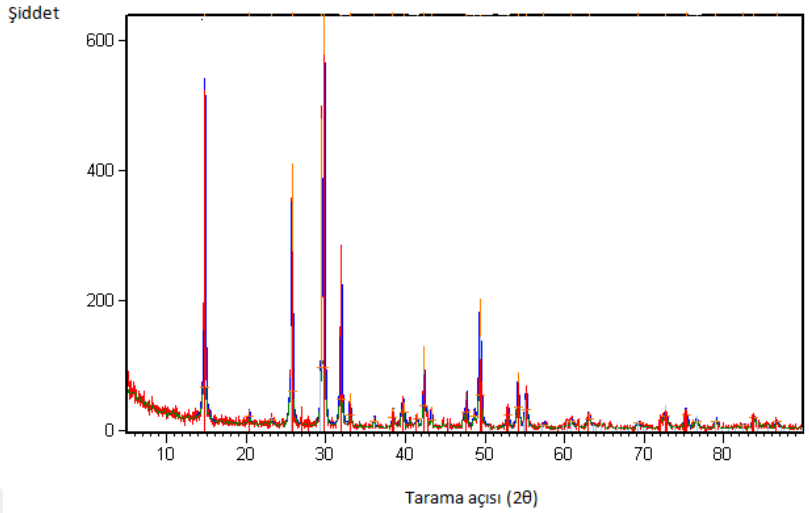
Atık	Rutubetli numune ağırlığı (g)			Kuru numune ağırlığı (g)			% nem			% nem (ortalama)
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Çayırhan	4,0050	4,0000	4,0030	3,1050	3,3751	3,3051	24,35	18,69	21,13	21,39
Orhaneli	4,0000	4,0070	4,0000	2,9461	2,9720	2,9520	35,77	34,80	35,50	35,35

Buna göre; Orhaneli' nden alınan numunenin yüzey suyunun dafa fazla olduğu anlaşılmaktadır. Beklendiği üzere; kurutma sonrasında Orhaneli BGD atığından uzaklaşan su miktarı, Çayırhan BGD atığından uzaklaşan su miktarından yüksek olmuştur.

3.2 BGD' lerin ve HAP Partiküllerinin XRD Analizi Sonuçları

Çayırhan Termik Santrali Bacagazı Arıtım Ünitesi'nden alınan yaş proses atığının XRD analiz paterni ve bileşimi sırayla Şekil 3.1 ve Çizelge 3.2' de verilmiştir. Çizelge 3.2' den de görüleceği üzere atığın karakteristik piki basanit yapısına ait olup, ek olarak kireç taşına rastlanmıştır. Yaş proseste kireç taşı ile SO_2 gazlarının çöktürülmesi işlemi

uygulandığından sonuçlar beklenti ile uyumludur. Yapıda rastlanan her iki bileşiğin de kalsiyum oranının oldukça yüksek olması; bir kalsiyum apatiti olan hidroksiapatit sentezinde kullanılabileceğini göstermektedir.



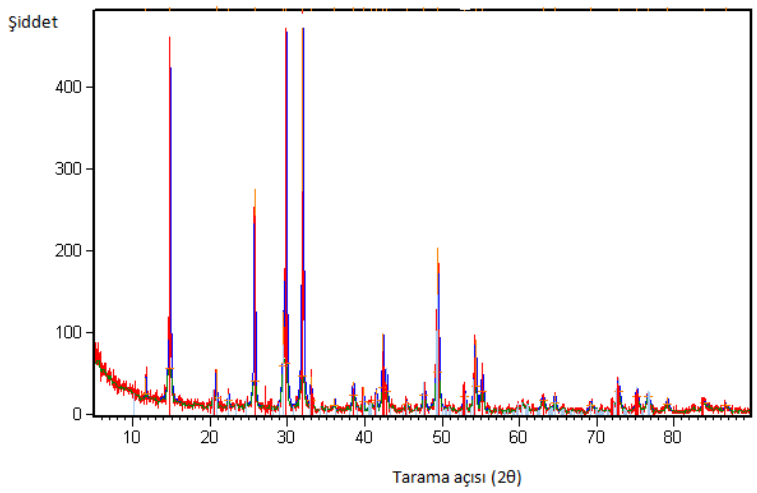
Şekil 3. 1 Çayırhan BGD XRD paterni

XRD paterninde 15, 30, 40 ve 50 ° tarama açılarında rastlanan pikler yapıyı tanımlayan karakteristik pikler olup, literatür tarafından desteklenmektedir.

Çizelge 3.2 Çayırhan BGD XRD analizi

Referans Kodu	Bileşen İsmi	Kimyasal Formül	Skor
00-033-0310	Basanit	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	75
00-001-0837	Kalsit	$CaCO_3$	49

Orhaneli Termik Santrali' nden alınan atık örneğine ait analiz sonuçları ise Şekil 3.2 ve Çizelge 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3.2 Orhaneli BGD XRD paterni

Görüldüğü üzere, Orhaneli atığının içerdiği basanit skoru Çayırhan' ınkinden yüksektir. Kalsit yerine ise 2 mol sulu jips bileşiğini barındırmaktadır. Bu yapı da HAP sentezi için uygun gözükmekte; gözlenen karakteristik piklerin ilgili bileşenler ile uyumlu olduğu literatürden de teyit edilebilmektedir.

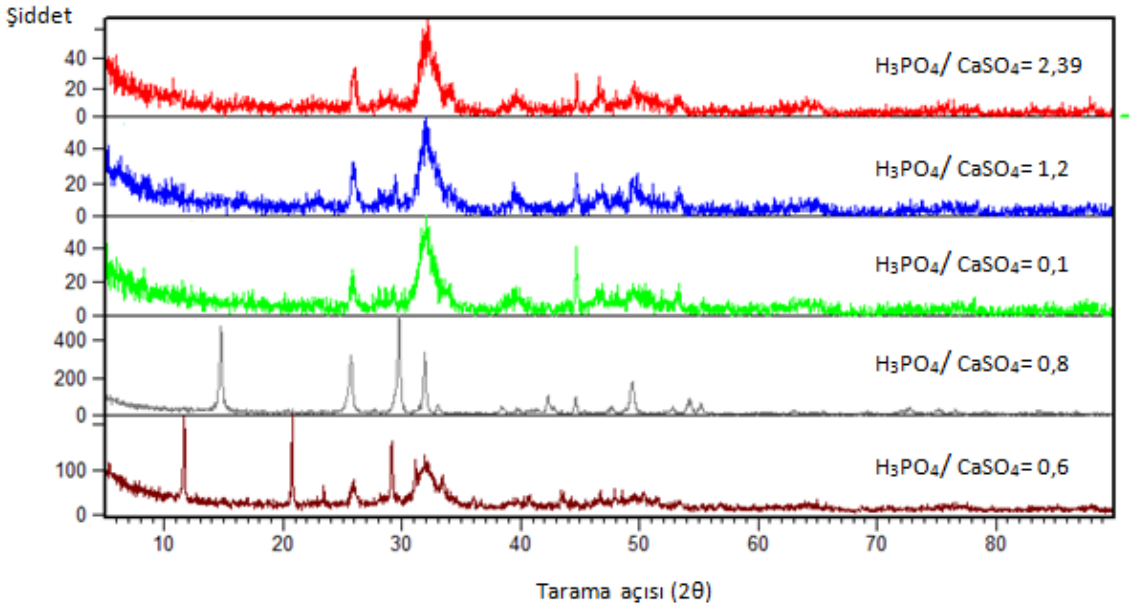
Çizelge 3.3 Orhaneli BGD XRD analizi

Referans Kodu	Bileşen İsmi	Kimyasal Formül	Skor
00-033-0310	Basanit	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	81
01-074-1433	Jips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	13

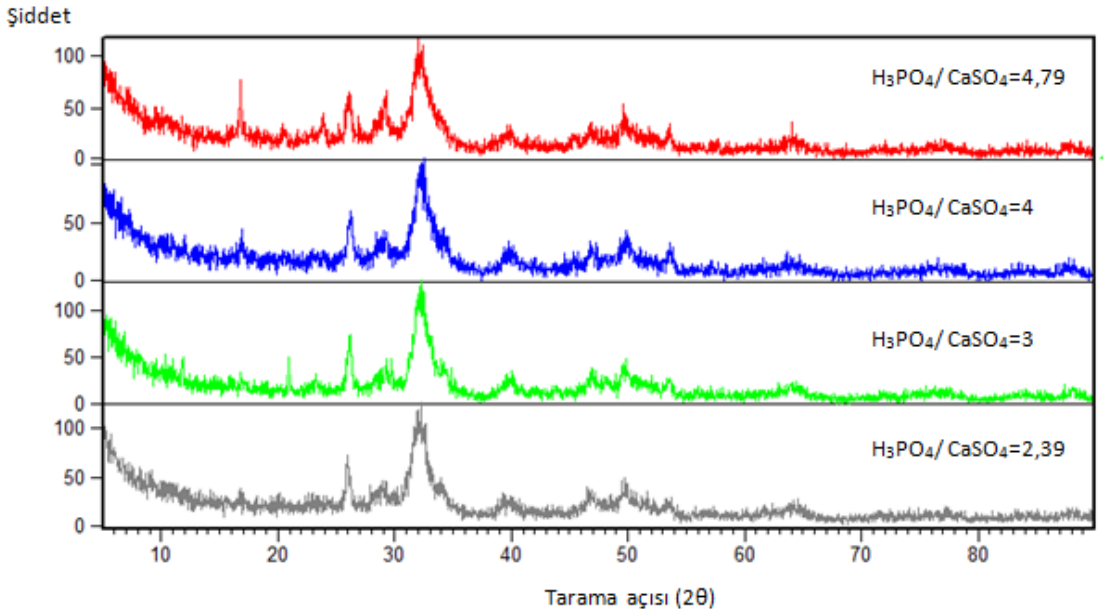
Yapılan XRD analizi sonucunda bu ham maddelerin kalsiyum zengini atıklar olduğu tespit edilmiş, HAP sentezlemek için uygun bir kalsiyum kaynağı olabileceği görülmüştür.

Çayırhan ve Orhaneli atıkları kullanılarak yapılan HAP sentezlerinin XRD sonuçları ise; değişen parametrelere göre değişiklik göstermektedir.

Öncelikle Çayırhan atığı için farklı mol oranlarında sentez denenerek XRD skor ve paternlerinden yola çıkılarak optimum mol oranı belirlenmiştir. Buna göre 1 saatlik reaksiyon, oda sıcaklığı koşullarında çalışılan mol oranları ve elde edilen sentez skorları Çizelge 3.4' de verildiği gibidir. Bu verilere ait XRD paternleri ise Şekil 3.3 ve Şekil 3.4' de verilmiştir.



Şekil 3.3 Çayırhan HAP sentez mol taraması (0,6-2,39 mol oranı)



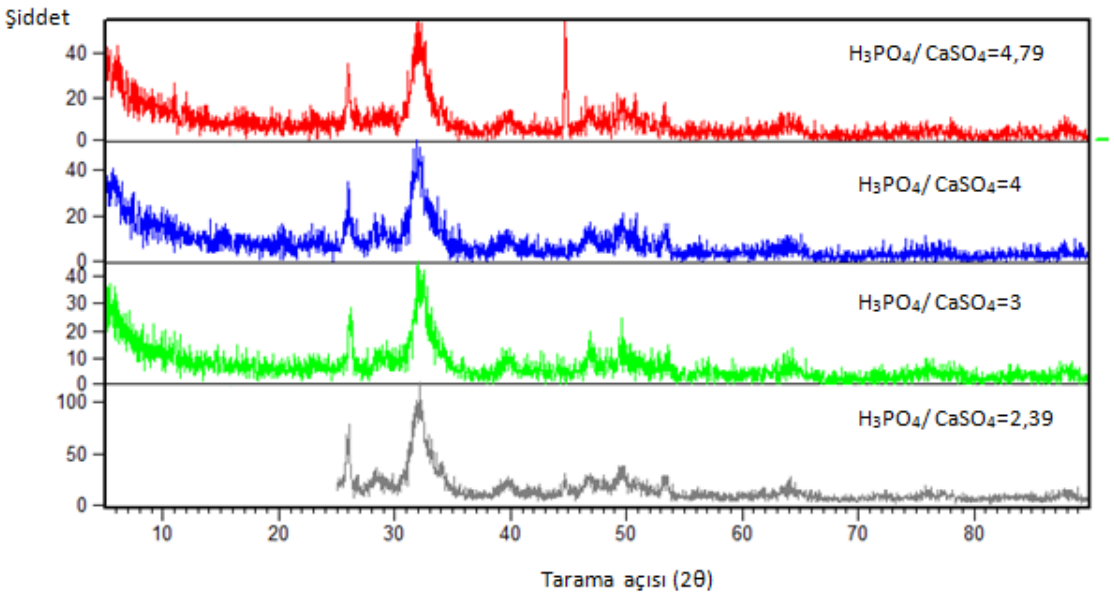
Şekil 3.4 Çayırhan HAP sentez mol taraması (2,39- 4,79 mol oranı)

Çayırhan BGD' den farklı ortofosforik asit/ BGD mol oranlarında sentezlenen HAP partiküllerinin XRD skorları incelendiğinde; mol oranının 4' e eşit olduğu denemelere kadar sürekli bir artış gözükmekte; en yüksek değere ulaşılan bu noktadan sonra yaklaşık 5 mol oranıyla yapılan sentezde ise skorun tekrar sert bir düşüşle 27' ye gerilediği fark edilmektedir. Bu durumda, Çayırhan BGD için HAP sentezinde uygulanacak en uygun mol oranı 4 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.4 Çayırhan mol oranına göre HAP sentez sonuçları

Mol oranı (H_3PO_4/ $CaSO_4$)	Referans no	Bileşen ismi	Formülü	Skor
0,6	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	15
0,8	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	17
1	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	18
1,2	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	21
2,39	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	41
3	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	45
4	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	50
4,79	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	27

Orhaneli atığının mol taramasına ait XRD verileri ve XRD paterni ise Şekil 3.5' de ve Çizelge 3.5' de verilmiştir.



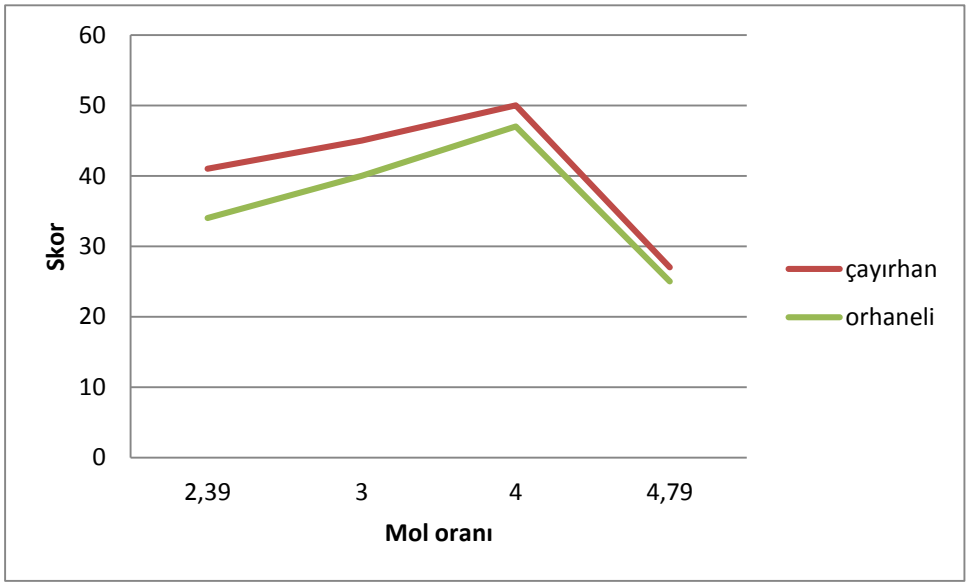
Şekil 3.5 Orhaneli HAP sentez mol taraması (2,39- 4,79)

Orhaneli atığıyla yapılan ön denemelerde mol oranı 2,39' un altındayken skorların 10'un altında kalması sonucunda; analiz edilecek veriler 2,39- 4,79 mol oranı aralığı olarak seçilmiştir.

Çizelge 3.5 Orhaneli mol oranına göre HAP sentez sonuçları

Mol oranı (H_3PO_4/ $CaSO_4$)	Referans no	Komponenet ismi	Formülü	Skor
2,39	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	34
3	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	40
4	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	47
4,79	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	25

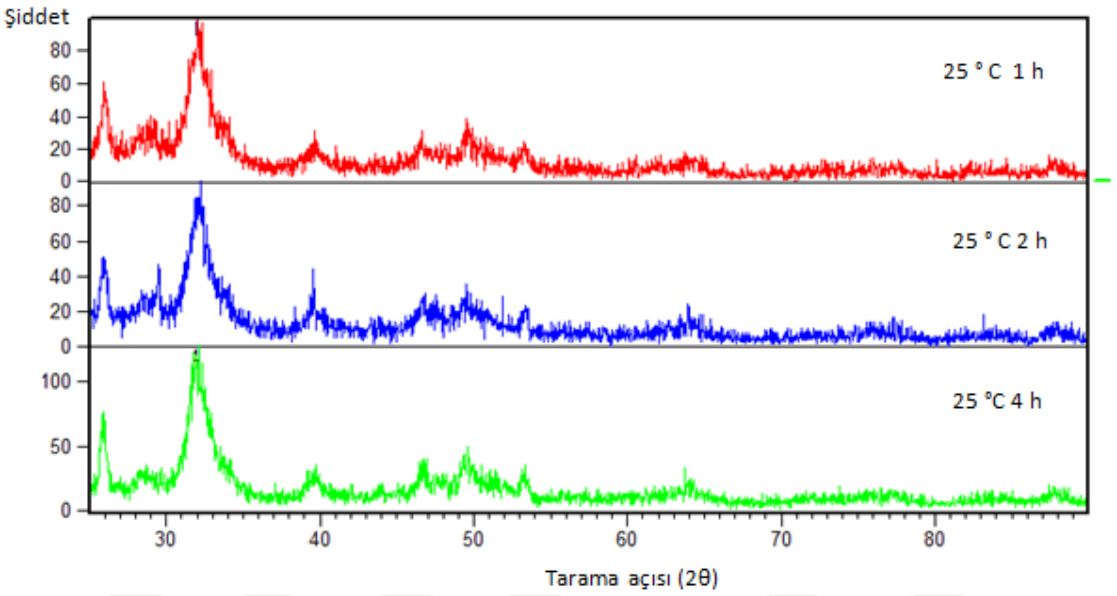
Orhaneli atığından sentezlen HAP partikülleri mol oranına göre incelendiğinde; mol oranı 4' e kadar artış görüldüğü, değerin burada en yüksek noktasına ulaştıktan sonra, 4,79 mol oranı için tekrar düştüğü görülmektedir. Orhaneli atıtğından sentezlenen HAP moleküllerinin eğilimi Çayırhan atığından sentezlenen HAP partiküllerinini eğilimi ile aynı yöndedir. Ancak iki atık BGD' den elde edilen skolarlar karşılaştırıldığında; Çayırhan atığından daha yüksek skorla HAP elde edildiği görülmektedir (Şekil 3.6).



Şekil 3. 6 Çayırhan ve Orhaneli BGD' lerin HAP sentez verimlerinin karşılaştırılması

Her iki atık için de en uygun molar oran 4 olarak belirlendiğinden daha sonraki denemeler bu mol oranı üzerinden yürütülmüştür.

Çayırhan BGD atığından 1, 2 ve 4 saatlik reaksiyon süreleri sonucunda oda sıcaklığında sentezlenen HAP moleküllerinin XRD analizlerine dair grafik ve veriler Şekil 3.7 ve Çizelge 3.6' da sunulmuştur.



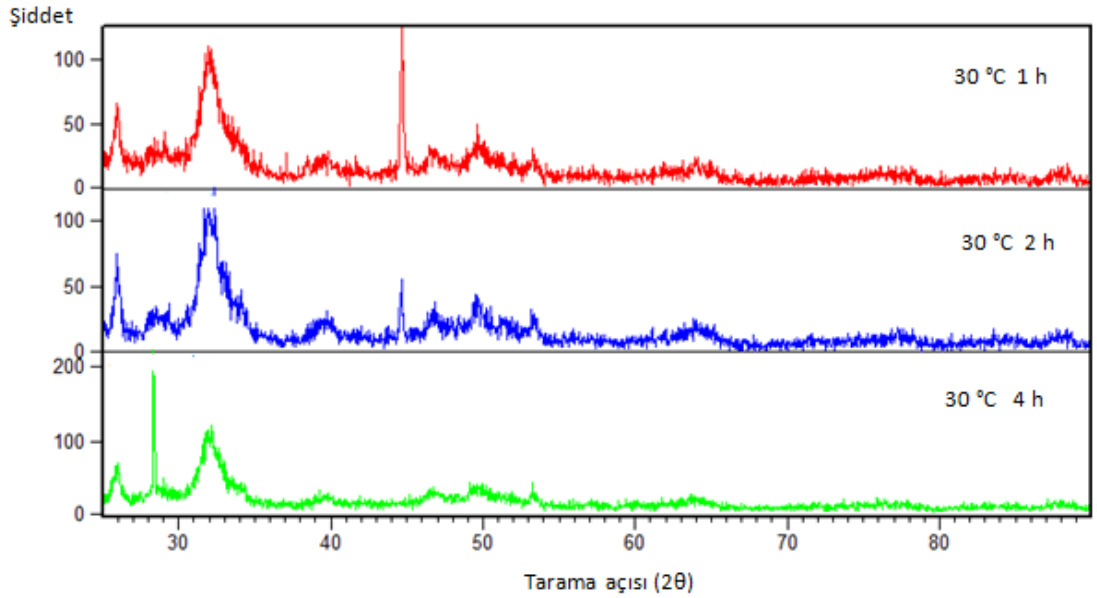
Şekil 3. 7 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin XRD paterni (25 °C- 1, 2 ve 4 h)

Çizelge 3.6 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin XRD sonuçları (25 °C- 1, 2 ve 4 h)

Süre (h)	Referans no	Bileşen ismi	Formülü	Skor
1	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	28
2	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	36
4	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	51

Oda sıcaklığında, süre artışıyla HAP üretiminde artış görülmüştür. Karakteristik pikler her üç reaksiyon süresinde de gözlenmiş; 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda piklerin daha keskin olması bu sürede elde edilen verimin daha yüksek olabileceği sonucunu da düşündürmüştür.

Çayırhan BGD' den 30 °C' de sentezlenen HAP partiküllerinin paterni Şekil 3.8' de verilmişken, analiz sonuçları Çizelge 3.7' de görülmektedir.



Şekil 3.8 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin XRD paterni (30 °C- 1, 2 ve 4 h)

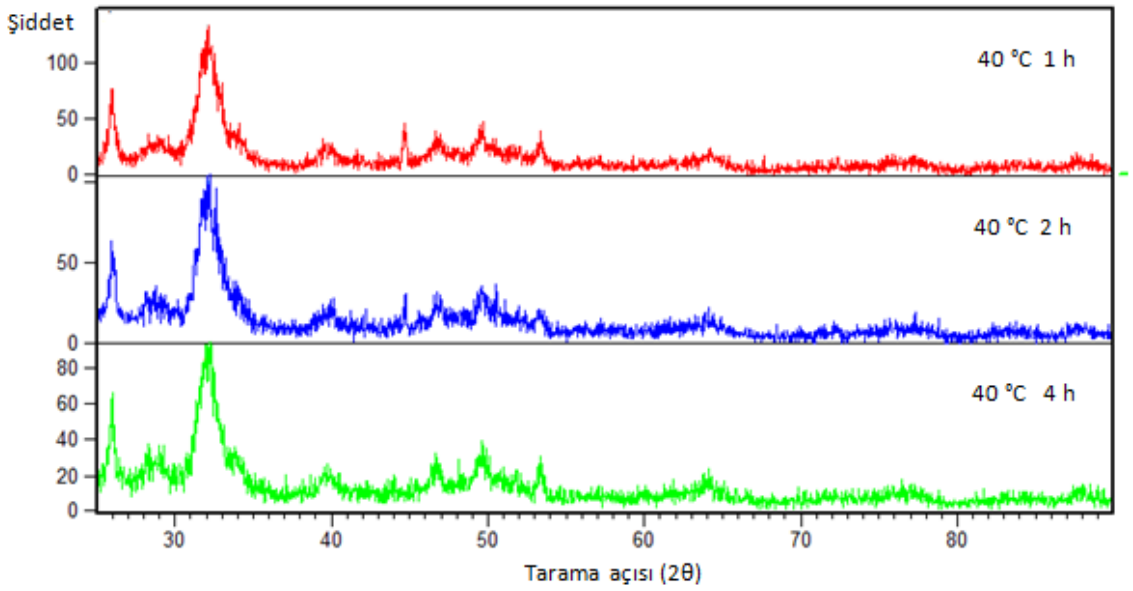
Sıcaklığın 30 °C olarak değişmesiyle tekrarlanan deneylerde oda sıcaklığındaki sonuçlardan farklı olarak, en düşük skor 2. saat sonunda elde edilmiştir.

En yoğun pik şiddetinin 1. saat sonunda üretilen HAP partiküllerinde elde edilmiş olması ve en yüksek skoru vermesine rağmen beklenen karakteristik piklerden 45°' lik pikin 4 saatlik üretim sonucunda elde edilen HAP partiküllerinde görülmemiş olması; sentezin sıcaklık parametresiyle doğru orantılı değişmediği kanısını güçlendirmiştir.

Çizelge 3.7 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin XRD sonuçları (30 °C- 1, 2 ve 4 h)

Süre (h)	Referans no	Bileşen ismi	Formülü	Skor
1	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	37
2	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	26
4	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	49

Çayırhan'dan BGD' den 40 °C' de sentezlenen HAP partiküllerinin paterni Şekil 3.9' da verilmişken, analiz sonuçları Çizelge 3.8' de görülebilir.



Şekil 3.9 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin XRD paterni (40 °C- 1, 2 ve 4 h)

Seçilen en yüksek sıcaklık değeri olan 40 °C' de sentezlenen HAP partiküllerinin paterni incelendiğinde her reaksiyon süresi için benzer yoğunlukta karakteristik piklerin oluştuğu gözlenmiştir. XRD' den skorların birbirine en yakın olduğu sıcaklık değerinin yine 40 °C olması, diğer sıcaklıklardan ayırt edici bir özellik olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 3.8 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin XRD sonuçları (40 °C- 1, 2 ve 4 h)

Süre (h)	Referans no	Bileşen ismi	Formülü	Score
1	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	26
2	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	38
4	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	31

Sıcaklığın etkisinin araştırıldığı denemeler sonucunda üç farklı sıcaklık için tanımlanabilecek ortak bir eğilim görülmemiş; verim üzerinde doğrudan etkisinin olmadığı bulunmuştur. Bu sonuç, Bölüm 1' de anlatılan literatür verileriyle uyumluluk göstermektedir. Örneğin 1 ve 4 saatlik reaksiyon süresi için en uygun sıcaklık 30 °C olarak gözlense de; bu sıcaklık 2 saatlik denemelerde düşük skorların alındığı süreyi temsil etmektedir.

Reaksiyon süresinin araştırıldığı denemeler göz önüne alındığında; oda sıcaklığı ve 30 °C için en uygun süre 4 saat olarak ölçülürken; 40 °C denemelerinde bu süre 2 saat olarak belirlenmiştir.

Bu sonuçlarla mol oranı taraması sonuçları birlikte düşünüldüğünde (örneğin 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen skor, 4 saat sonunda elde edilen skorla eş değerdedir) sıcaklık ve sürenin sentezi etkilemediği görülmüştür.

Çayırhan atığı ile yapılan çalışmalar ve literatür verileri ışığında süre ve sıcaklık taraması Orhaneli atığı için yapılmamıştır.

Çayırhan BGD atığı ile yürütülen ve ortamdaki su miktarının etkisinin incelendiği çalışmada ise molar oran 3 iken; oda sıcaklığında ve 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda 25, 50 ve 100 ml sulu ortam için sentez denemeleri tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.9' da sunulmuştur.

Çizelge 3.9 Çayırhan BGD' den HAP sentezine ortamdaki su miktarının etkisi

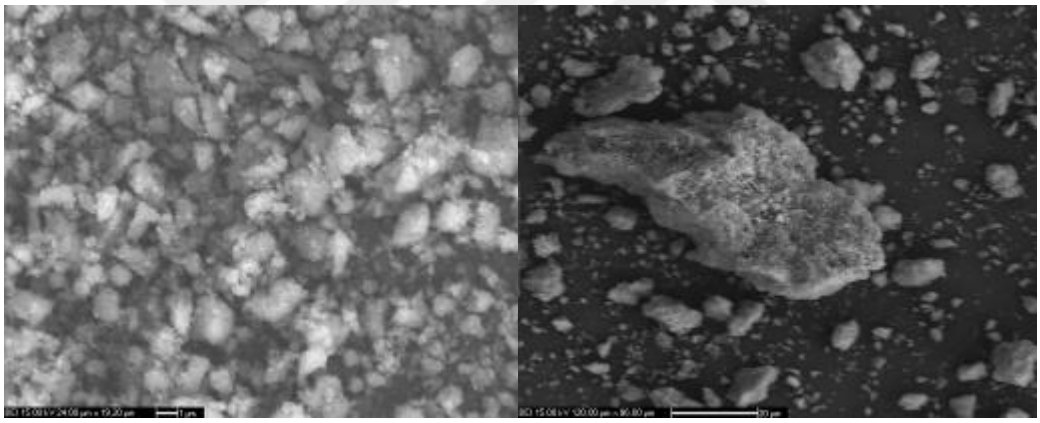
Saf su miktarı (ml)	Referans no	Bileşen ismi	Formülü	Skor
25	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	28
50	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	45
100	00-001-1008	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	20

Ortamdaki su miktarı karışımın doygunluğunu etkilediğinden sentezin başarısı üzerinde doğrudan etkilidir. 50 ml sulu ortam en uygun olarak bulunmuş olup; bu miktarın hem yarısına inildiğinde hem iki katına çıkıldığında skorlarda yarı yarıya sayılabilecek düşmeler gözlenmiştir. Bu durumdan hareketle karışımın 50 ml su ile doygun hale geldiği ve bu doygunluk noktasında malzemelerin birbirleriyle en yüksek etkileşim halinde olduğu görülmüştür.

Schrerrer eşitliği kullanılarak sentezlenen HAP partiküllerinin kristal boyutları ve latis parametreleri hesaplanmıştır. Buna göre Çayırhan ve Orhaneli atıklarından sentezlenen HAP partiküllerinin her iki değeri de birbirine yakın olup; kristal büyüklükleri Çayırhan BGD için 28,4, Orhaneli BGD için 28,34 nm bulunmuştur. Latis parametresi değerleri Çayırhan ve Orhaneli BGD için sırasıyla 0,0057 ve 0,0059 °A olarak hesaplanmıştır.

3.3 HAP Partiküllerinin SEM Analizi Sonuçları

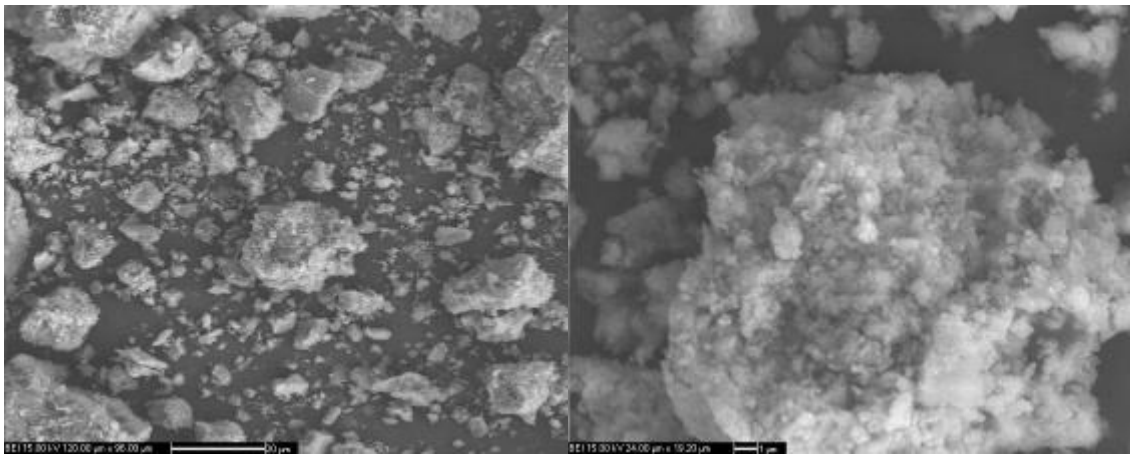
Çayırhan atığından optimum koşullarda sentezlenen HAP partiküllerinin yüzey morfolojisini tanımlayan SEM görüntüleri 1000 ve 5000'li büyütme oranlarıyla Şekil 3.10' de verilmiştir. Şekillerden de görülebileceği gibi; orta tane boyutlu, gözenekli bir yüzey yapısı elde edilmiştir. Yüksek kalsiyum oranının yapının bu şeklinde pay sahibi olduğu düşünülmektedir. Gözenekli ve orta tane boyutlu bu yapının adsorpsiyon için uygun bir alan sağladığı kaydedilmiştir.



a) b)

Şekil 3.10 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin SEM görüntüleri (a) 1000 b) 5000 büyütme oranında)

Orhaneli BGD atığı için de orta tane boyutlu ve kısmi gözenekli bir yapıya rastlanmıştır (Şekil 3.11). Çayırhan atığı için söylenen adsorpsiyon için uygun özellikler taşıması çıkarımı; bu atık için de yapılmıştır. Küçük tane boyutunun spesifik yüzey alanını arttırması dolayısıyla; gözenekli yapının ise sadece yüzeyde değil gözenekler arasında da adsorpsiyona olanak vereceği bilindiğinden sentezlenen HAP partiküllerinin adsorpsiyon özelliklerinin iyi olması beklenmektedir.



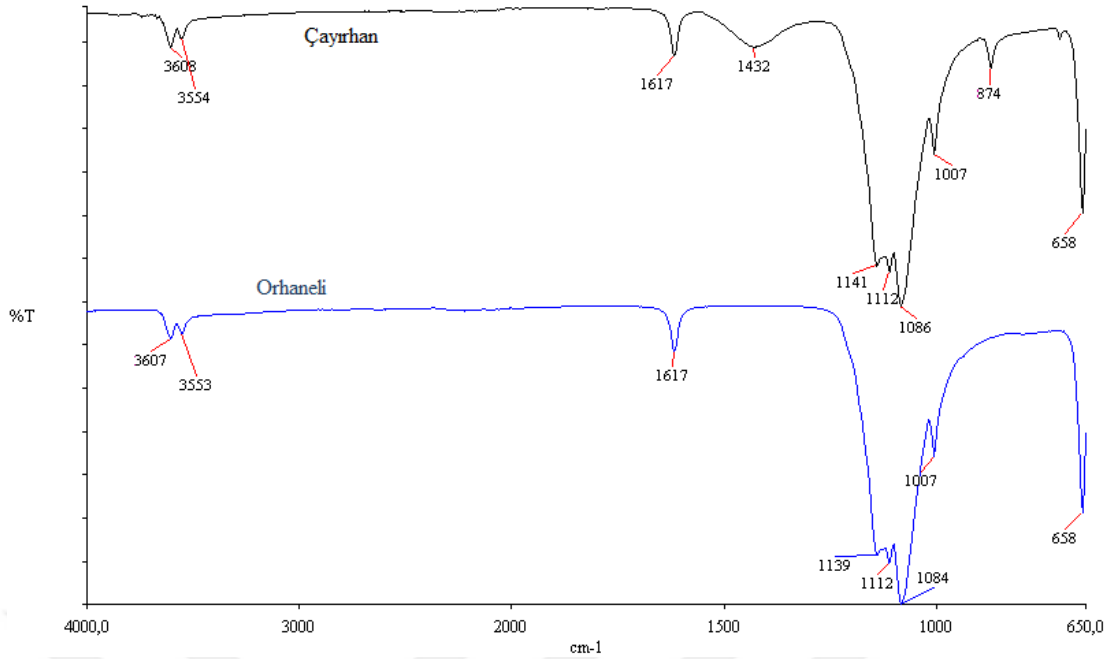
a) b)

Şekil 3.11 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin SEM görüntüleri (a) 1000 b) 5000 büyütme oranında)

SEM görüntülerinden çıkarılabilecek bir diğer sonuç ise; her iki atıktan sentezlenen HAP partiküllerinini kristalin değil amorf fazda oluştuğudur (beklenen gözenekli yerine düz bir yapının elde edilmiş olmasından hareketle). Bu sonuç FT-IR analiz sonucuyla uyumlu olup, XRD' den elde edilen skorların neden beklenenden düşük olduğu sorusunu cevaplamaktadır.

3.4 BGD ve HAP Partiküllerinin FT-IR Analizi Sonuçları

Çayırhan ve Orhaneli BGD atığının FT-IR spektrumu Şekil 3.12' de verildiği gibidir. Çayırhan BGD'nin 1432 ve 874 cm^{-1}' de verdiği pikler hariç gözlemlenen diğer pikler ortaktır ve hemen hemen aynı bantlarda kaydedilmiştir.



Şekil 3.12 Çayırhan ve Orhaneli BGD' lerin FT-IR analizi

3607-3608, 3554-3553, 1617, 1432, 1139-1141, 1112, 1084-1086, 1007, 874 ve 658 cm^{-1}' de görülen pikler BGD atığının yapısında bulunan bağların eğilme ve bükülme ölçümlerine aittir. 3607-3608 ve 3554-3553 cm^{-1}' de görülen pikler; basanitin H_2O gerilme ve OH bükülme bantlarıdır. H_2O bükülme bandı 1617 cm^{-1}' de gözlemlenebilmektedir. 1007 ve 1141 cm^{-1} arasında gözlemlenen pikler SO_4 titreşim bantlarına aittir. 874 cm^{-1}' de kaydedilen pik yapıdaki CO_3 grubunu tanımlamaktadır. 658 cm^{-1}' de gözlemlenen son pik ise $CaSO_4$' ün ana karakteristik pikidir (Çizelge 3.10).

Çizelge 3.10 Çayırhan ve Orhaneli BGD FT-IR analizi sonuçları

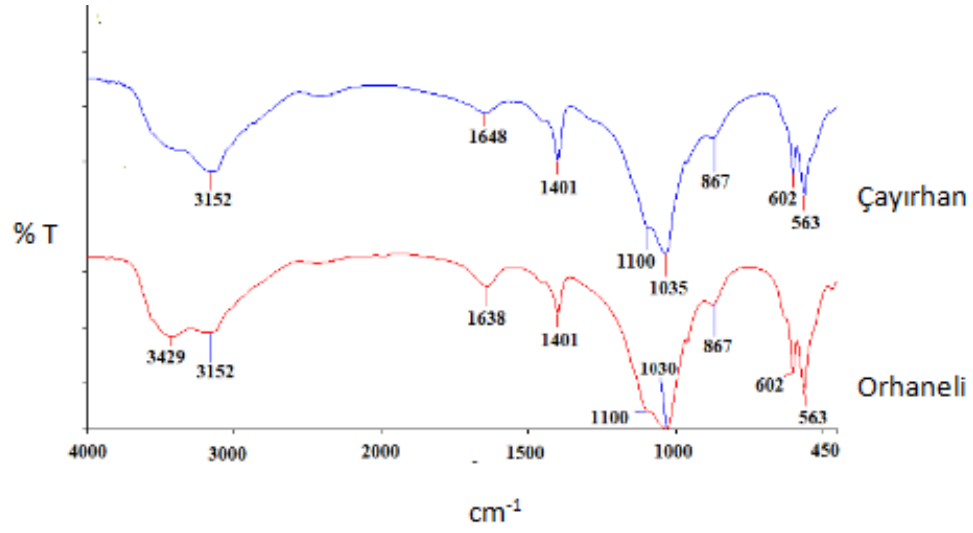
Pik cm^{-1}		Pik yorumu
Çayırhan BGD	Orhaneli BGD	
3608	3607	H-O-H gerilme
3554	3553	$[OH]^-$ bükülme
1617	1617	H-O-H bükülme
1007-1141	1007-1139	$[SO_4]^{2-}$ asimetrik gerilme

Çizelge 3.10 Çayırhan ve Orhaneli BGD FT-IR analizi sonuçları (devamı)

1007	1007	$[SO_4]^{2-}$ asimetrik gerilme
874	-	$[CO_3]^{2-}$ gerilme
658	658	$CaSO_4$ karakteristik piki

Çayırhan BGD' de 874 cm^{-1}' de gözlemlenen karbonat pikinin Orhaneli atığında gözlemlenmemiş olması XRD sonuçlarıyla da uyumludur. Çünkü XRD sonuçlarından Çayırhan atığında basanit yapısı yanında kalsiyum karbonat bileşiğine de 49' luk skorla rastlanmış olmasına rağmen; Orhaneli'nde bu durum görülmemiş; yapıda sadece kalsiyum sülfatın farklı mollerde su içeren bileşiklerine rastlanmıştır.

Optimum koşullarda sentezlenen HAP partiküllerinin FT-IR analizleri (Şekil 3.13 ve Çizelge 3.11) yorumlandığında elde edilen verilerin; literatürden elde edilen HAP' a ait FT-IR spektrumlarıyla örtüştüğü görülmektedir. Buradan sentezin gerçekleştiği anlaşılmakta ve XRD verileri desteklenmektedir. Çekilen FT-IR' lerde tüm karakteristik piklerin HAP partiküllerini işaret etmesine rağmen XRD skorlarının beklenenden düşük çıkması yapının tamamen kristalin fazda değil bir kısmının da amorf fazda oluştuğunu göstermektedir (Kriptokristal yapı).



Şekil 3. 13 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin FT-IR paterni

Orhaneli ve Çayırhan BGD atığından sentezlenen HAP partiküllerine ait FT-IR analizlerinden benzer pikler verildiği görülmüştür. 3429, 3152, 1648-1638, 1401, 1100, 1035-1030, 867, 602 ve 563 cm^{-1}' de görülen pikler beklenen HAP karakteristik pikleriyle

uyumludur. 1100 cm^{-1}' de gürülen pikin diğerlerine göre daha zayıf olduğu anlaşılmıştır. 602, 1035-1030 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} fosfat gruplarını belirtmektedir. 3429 cm^{-1}' de Orhaneli BGD' de görülen pik hidroksil gruplarını işaret etmektedir. 1401 ve 867 cm^{-1}' de gözlemlenen pikler yapıdaki karbonat gruplarına aittir. Aynı zamanda; 1401 cm^{-1} piki hazırlık safhasında hava ortamından gelen atmosferik karbondioksit olarak da adlandırılabilir. 3429 ve 1648 cm^{-1} ' de gözlenen pikler ise ürünün yapısal suyundan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 3.11 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin FT-IR analizi sonuçları

Pik cm^{-1}		Pik yorumu
Çayırhan BGD	Orhaneli BGD	
3429	-	$[OH]^-$ grubu
3152	3152	Adsorplanmış H_2O
1648	1638	Adsorplanmış H_2O
1401	1401	$[CO_3]^{2-}$ grubu
1100	1100	$[PO_4]^{2-}$ grubu
1035	1030	$[PO_4]^{2-}$ grubu
867	867	$[CO_3]^{2-}$ grubu
602	602	$[PO_4]^{2-}$ grubu
563	563	$[PO_4]^{2-}$ grubu

3.5 ICP-OES Analizi Sonuçları

Adsorpsiyon denemeleri 30, 40 ve 50 ppm' lik Zn ve Cd sentetik atık su çözeltilerinin hazırlanmasıyla başlamıştır. Hazırlanan atık su çözeltilerinin pH' si; pH metre yardımıyla 5,6-5,9 arasında tespit edilmiştir. Literatürde ağır metal adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmalarda en uygun pH değeri olarak 5,5-6,5 arasında değişen pH değerlerinin sunulduğu görülmüştür. Metal adsorpsiyonu asidik ortamda veriminin arttığı bilgisi elde edilmiştir. Bu nedenle, atık su çözeltisinin asidik olan pH'sinde herhangi bir ayarlamaya

gidilmemiştir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan atık su çözeltileri sayesinde atık sudaki ağır metal konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenebilmiştir. Atık su hacmi her bir deneme için 100 ml seçilmiş ve sabit tutulmuştur. Karıştırma hızı 500 rpm seçilmiştir ve denemeler boyunca sabit tutulmuştur.

Adsorpsiyon sıcaklığı, oda sıcaklığında sabit tutulmuştur. Bunun sebebi; adsorpsiyonu etkileyen parametreler içerisinde sıcaklığın, adsorban dozu ve temas süresi gibi etmenlerin ardından daha küçük etki yapması olarak açıklanabilir.

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başında adsorban miktarının geldiği bilindiğinden; denemeler 1 ve 2 gram Orhaneli ve Çayırhan BGD atıkları için yapılmıştır.

Temas süresinin etkisinin incelenebilmesi için 1,2, 3 ve 4 saatlik sürelerle adsorpsiyon işlemine devam edilmiştir.

Çayırhan ve Orhaneli atıklarından sentezlenen HAP moleküllerinin farklı koşullar altında adsorpsiyon verimleri bu başlıkta incelenmiştir.

3.5.1 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den Sentezlenen HAP Partiküllerininin Zn Adsorpsiyon Sonuçları

Hem Çayırhan hem Orhaneli' nden alınan atıktan sentezlenen HAP molekülleri ile yürütülen Zn adsorpsiyonu sonucunda elde edilen verim değerleri Çizelge 3.12' te verilmiştir. Buradan anlaşılabileceği gibi; genel olarak Zn adsorpsiyonu verimi oldukça yüksektir.

Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesi Orhaneli BGD' den sentezlenen HAP moleküllerininkinden daha yüksektir.

Zn konsantrasyonu değişimine bağlı olarak; genellikle en yüksek verim değerleri 50 ppm iken kaydedilmiştir. Bu sonucu 30 ppm sonuçları izlerken, 40 ppm' de yürütülen deneyler; diğer konsantrasyonlardaki sonuçlara göre nispeten düşük kalmıştır.

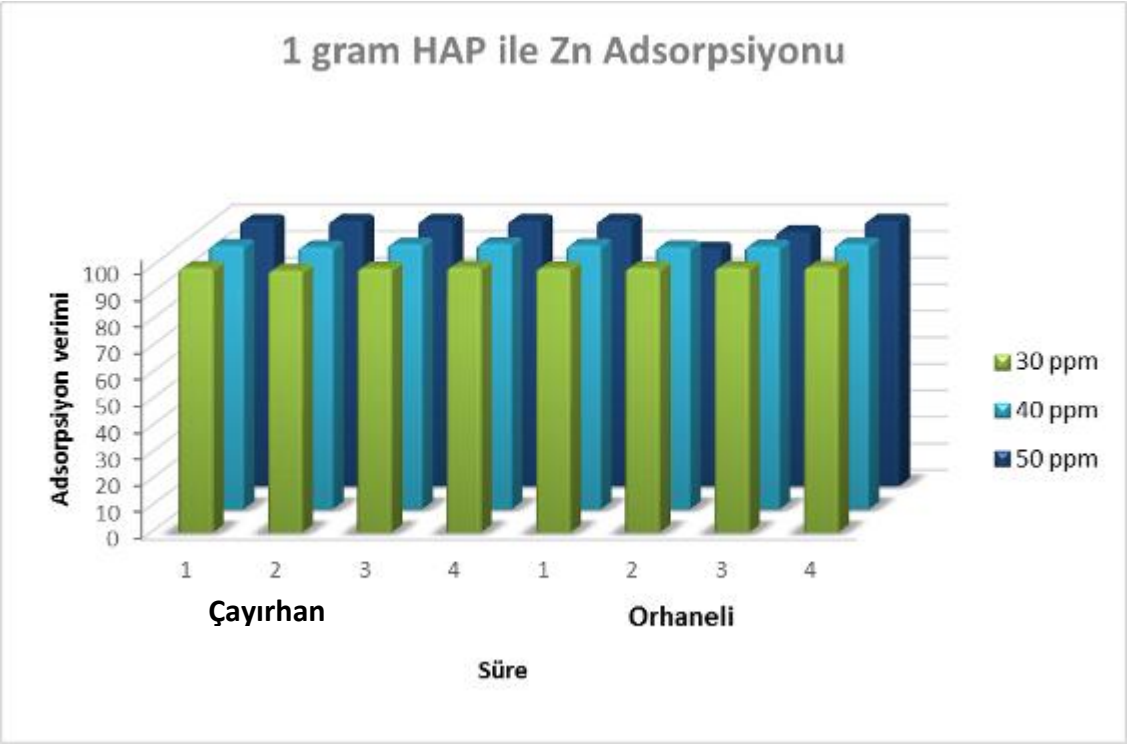
Adsorban miktarının 1 gramdan 2 grama çıkmasıyla ise beklenildiği üzere adsorpsiyon veriminin de arttığı görülmektedir.

Adsorpsiyon süresindeki artışın genel olarak Zn adsorpsiyonunu arttırdığı söylenebilir. Ancak 2 ve 3 saatlik sürelerde bazı numuneler için verimde düşüş görülmüş, 4. saatin sonunda tekrar verim artışına rastlanmıştır.

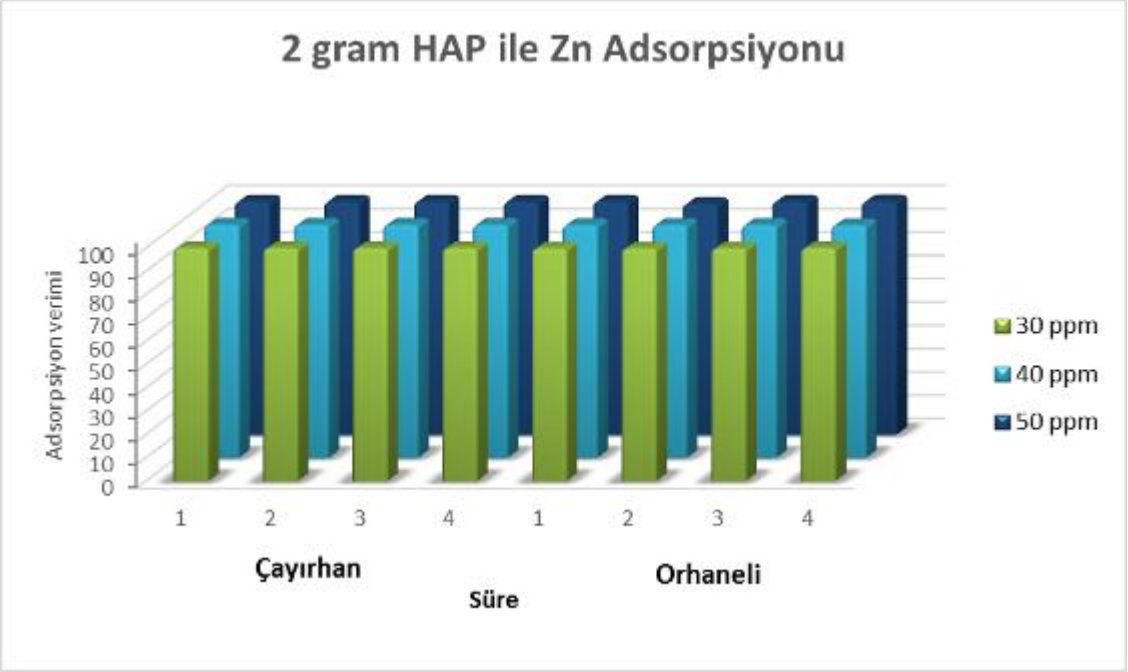
Çizelge 3.12 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin Zn adsorpsiyonu

Adsorban miktarı	Adsorban türü	Süre	30 ppm	40 ppm	50 ppm
1 gram	Çayırhan	1	99,59	99,23	99,74
	Çayırhan	2	98,66	98,72	99,95
	Çayırhan	3	99,5	99,83	99,93
	Çayırhan	4	99,83	100,00	99,93
	Orhaneli	1	99,54	99,45	99,98
	Orhaneli	2	99,57	98,73	89,53
	Orhaneli	3	99,72	99,01	95,67
	Orhaneli	4	99,88	99,82	99,92
2 gram	Çayırhan	1	99,98	99,98	99,96
	Çayırhan	2	99,97	99,96	99,95
	Çayırhan	3	99,98	99,97	99,96
	Çayırhan	4	99,99	99,99	99,99
	Orhaneli	1	99,82	99,81	99,96
	Orhaneli	2	99,84	99,87	98,88
	Orhaneli	3	99,87	99,86	99,91
	Orhaneli	4	99,92	99,73	99,98

Farklı atık BGD' lerin karşılaştırmasına 1 gram adsorban miktarı için Şekil 3.14; 2 gram adsorban miktarı için Şekil 3.15 ile ulaşılabilir.



Şekil 3.14 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen 1 g HAP' ın Zn adsorpsiyonu



Şekil 3. 15 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen 2 g HAP' ın Zn adsorpsiyonu

3.5.2 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den Sentezlene HAP Partiküllerinin Cd Adsorpsiyon Sonuçları

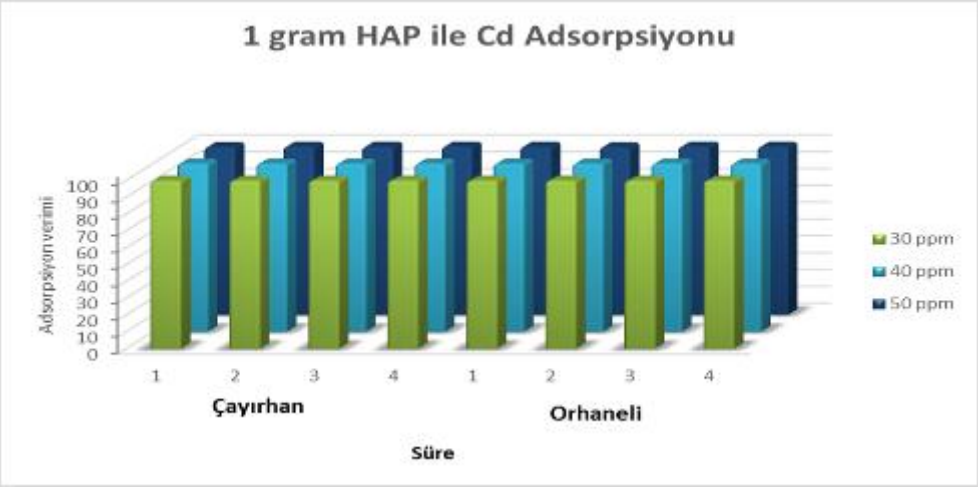
Hem Çayırhan hem Orhaneli' nden alınan atıktan sentezlenen HAP molekülleri ile yürütülen Cd adsorpsiyonu sonucunda elde edilen verim değerleri Çizelge 3.13' te verilmiştir. İki atığın karşılaştırmalarına ise 1 gram ve 2 gram adsorban miktarı için sırasıyla Şekil 3.16 ve 3.17' den ulaşılabilir. Buradan anlaşılabileceği gibi; genel olarak Cd adsorpsiyonu verimi oldukça yüksektir.

Zn adsorpsiyonunun aksine Cd adsorpsiyonu için Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesi Orhaneli BGD' den sentezlenen HAP moleküllerininkinden daha düşüktür.

Cd konsantrasyonu değişimine bağlı olarak; genellikle en yüksek verim değerleri 30 ppm iken kaydedilmiştir. Bu sonucu 40 ppm sonuçları izlerken, 50 ppm' de yürütülen deneyler; diğer konsantrasyonlardaki sonuçlara göre nispeten düşük kalmıştır. Cd konsantrasyonundaki artış, adsorpsiyon verimini ters yönde etkilemiştir.

Adsorban miktarının 1 gramdan 2 grama çıkmasıyla ise adsorpsiyon veriminde beklenildiği gibi artış olmamış, sonuçlar genellikle sabit kalmıştır.

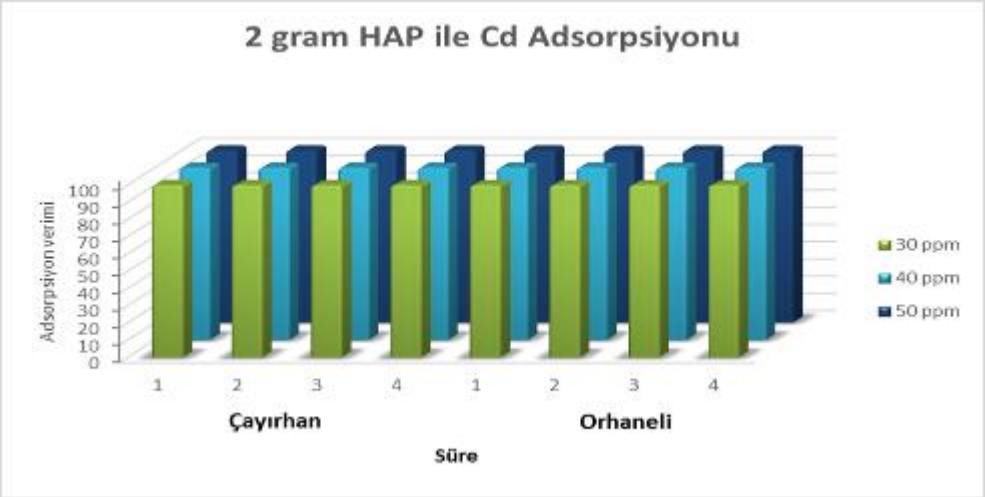
Adsorpsiyon süresinin 1 ile 4 saat arasında değişmesiyle Çayırhan atığından elde edilen HAP partiküllerinin veriminde 2. saatte düşme yaşanmış; 3 ve 4. saatlerde adsorpsiyon verimi tekrar artmıştır. Orhaneli atığı için ise en yüksek verimler genellikle, 2. saatte elde edilmiştir.



Şekil 3. 16 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen 1 g HAP' ın Cd adsorpsiyonu

Çizelge 3.13 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin Cd adsorpsiyonu

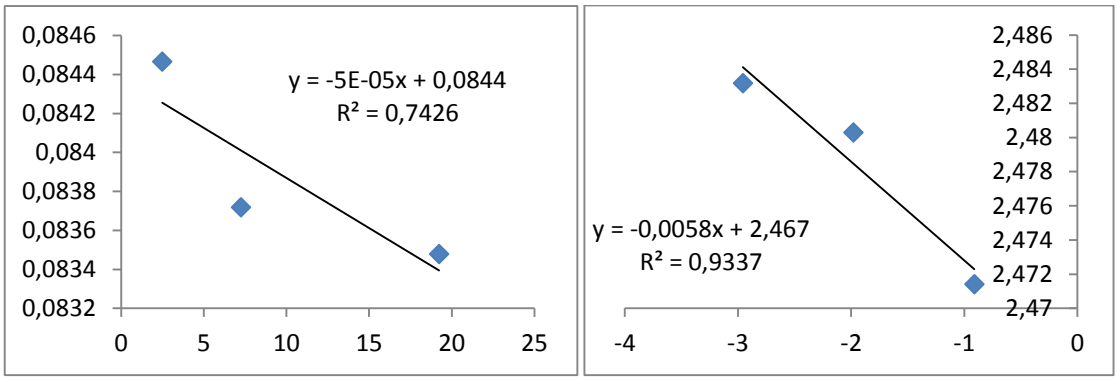
Adsorban miktarı	Adsorban türü	Süre	30 ppm	40 ppm	50 ppm
1 gram	Çayırhan	1	99,98	99,98	99,74
	Çayırhan	2	99,96	99,97	99,94
	Çayırhan	3	99,98	99,97	99,96
	Çayırhan	4	99,99	99,96	99,93
	Orhaneli	1	99,98	99,98	99,96
	Orhaneli	2	100	100	99,62
	Orhaneli	3	100	100	99,96
	Orhaneli	4	100	100	99,93
2 gram	Çayırhan	1	99,98	99,98	99,96
	Çayırhan	2	99,97	99,96	99,95
	Çayırhan	3	99,98	99,98	99,96
	Çayırhan	4	99,99	99,99	99,99
	Orhaneli	1	99,98	99,98	99,96
	Orhaneli	2	99,99	99,99	99,75
	Orhaneli	3	99,99	99,99	99,95
	Orhaneli	4	99,99	99,99	99,95



Şekil 3.17 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den sentezlenen 2 g HAP' ın Cd adsorpsiyonu

3.5.3 Çayırhan BGD' nin Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Çayırhan BGD atığından üretilen HAP partikülleriyle yürütülen Zn adsorpsiyon çalışmaları; 1, 2 ve 4 saatlik süreler boyunca oda sıcaklığında sürdürülmüştür. Atık su konsantrasyonu 30 ppm ve HAP adsorban miktarı 1 gram iken elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermleri kullanılarak yorumlanmıştır (Şekil 3.18). Bu koşullarda Freundlich izotermi; adsorpsiyon kinetiğini açıklamakta daha uygun bir model olarak öne çıkmaktadır.

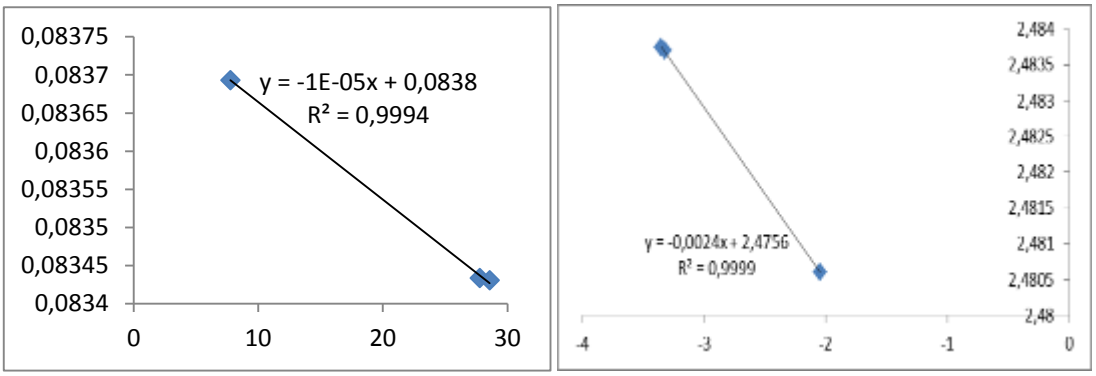


a) b)

Şekil 3.18 Çayırhan BGD' den üretilen 1 g HAP ile 30 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

Çayırhan BGD' den elde edilen HAP partiküllerinin yine 30 ppm Zn atık çözeltisi konsantrasyonunda; bu kez adsorban miktarı 2 katına çıkarılarak yapılan denemelerinde elde edilen sonuçlar hem Langmuir hem Freundlich eğrisiyle açıklanabilmektedir. Her iki

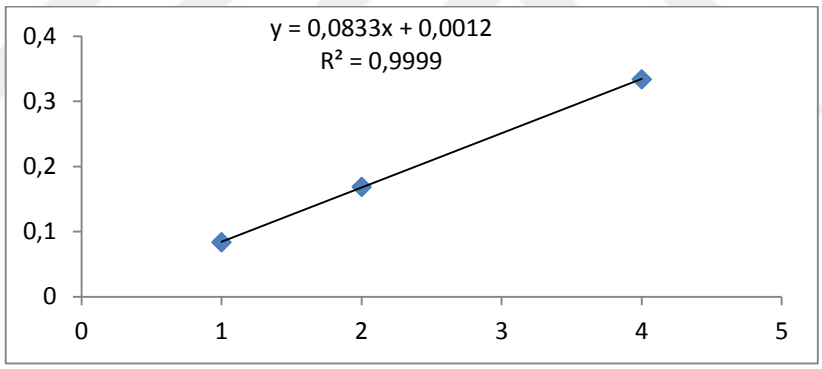
izotermin de korelasyon katsayısının oldukça yüksek olması; adsorpsiyonun modellenmesi açısından başarılı bulunmuştur (Şekil 3.19).



a) b)

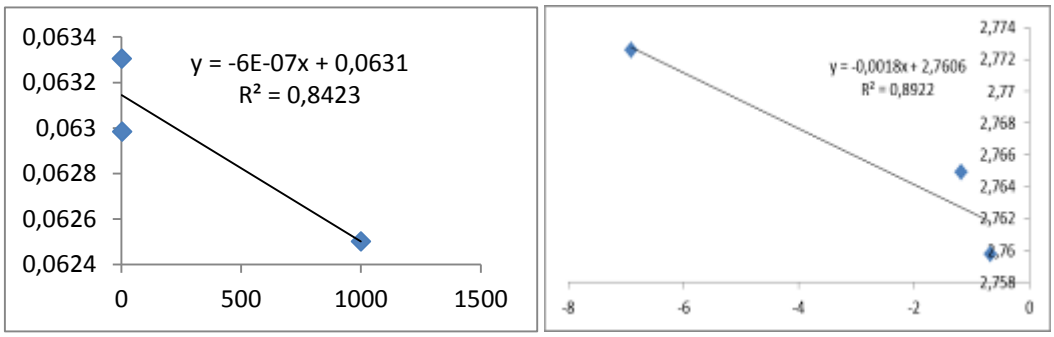
Şekil 3.19 Çayırhan BGD' den üretilen 2 g HAP ile 30 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

Çayırhan BGD' den elde edilen HAP partiküllerinin adsorpsiyon davranışının süreye (t) karşılık çizilen süre/ verim (t/q) grafiğinden ikinci mertebe denklem ile açıklanabildiği görülmüştür (Şekil 3.20).



Şekil 3.20 Çayırhan BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 30 ppm Zn konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi

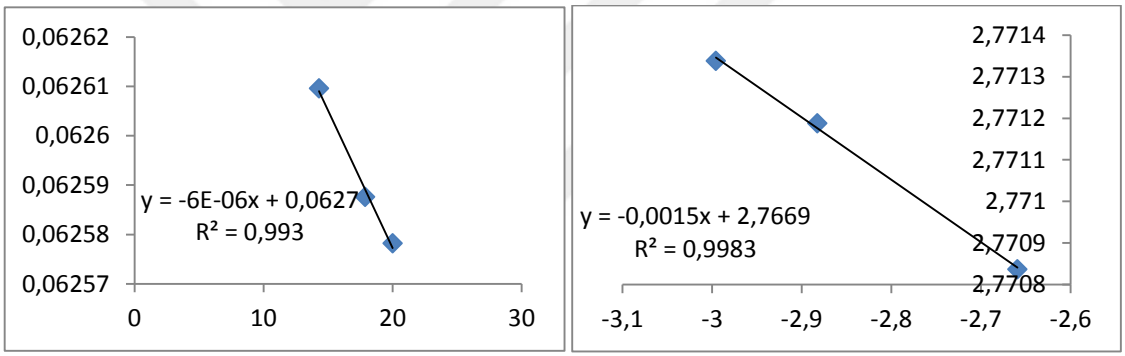
Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partikülleri ile 40 ppm atık su konsantrasyonunda 1 gram HAP ile yapılan denemelere dair izotermler Şekil 3.21' de verilmiştir. Her iki eğrinin de korelasyon katsayısının düşük olması denemelerin bu adımında, beklenenden farklı bir sonuç oluştuğunu göstermektedir.



a) b)

Şekil 3.21 Çayırhan BGD' den üretilen 1 g HAP ile 40 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

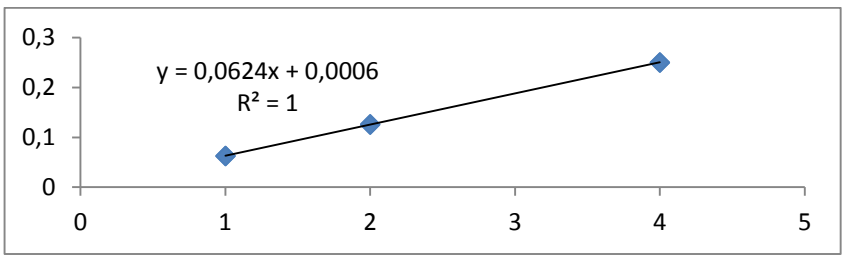
Çayırhan BGD' den sentezlenen 2 g HAP ile yürütülen 40 ppm Zn adsorpsiyonu denemelerinde ise ulaşılan sonuçlar Şekil 3.22' de verilmiştir. Yine Freundlich izotermi daha uygun bulunmuştur.



a) b)

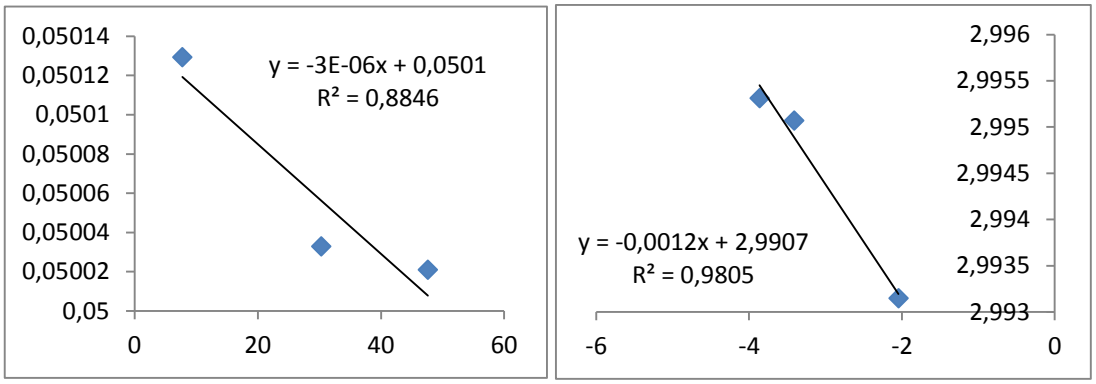
Şekil 3.22 Çayırhan BGD' den üretilen 2 g HAP ile 40 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

40 ppm' dair uygun bulunan denklem yine ikinci mertebedendir ve Şekil 3.23' da verilmiştir.



Şekil 3.23 Çayırhan BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 40 ppm Zn konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi

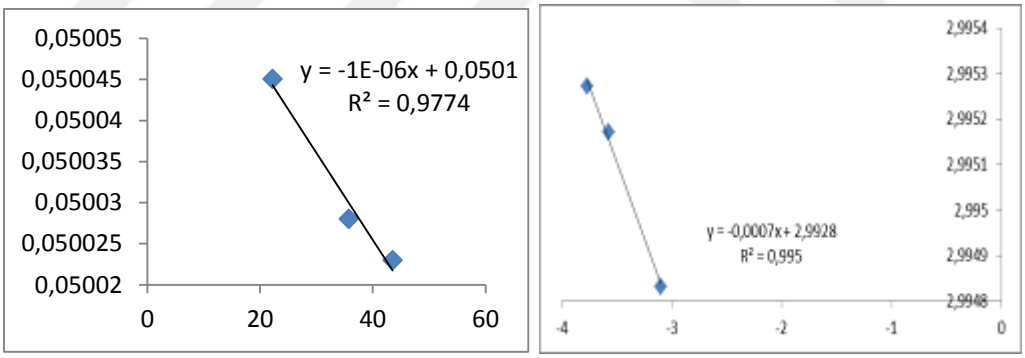
Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partikülleri ile 1 g adsorban miktarında 50 ppm Zn için yapılan çalışmalara dair veriler ise Şekil 3.24' de özetlenmiştir. İşlemin modellenmesinde Freundlich izotermi tercih edilmiştir.



a) b)

Şekil 3.24 Çayırhan BGD' den üretilen 1 g HAP ile 50 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

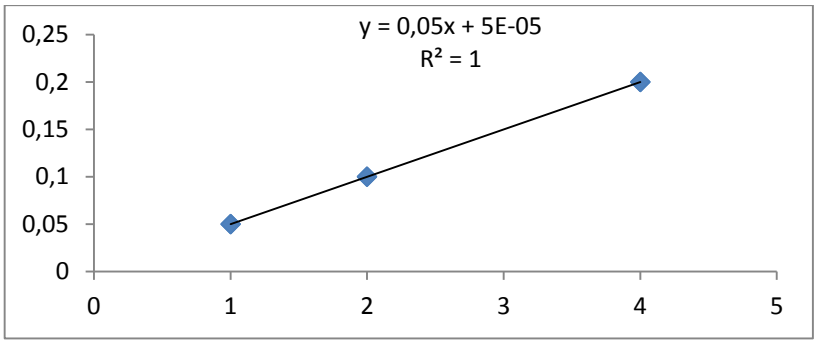
Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partikülleri ile 2 g adsorban miktarında 50 ppm Zn için yapılan çalışmalara dair veriler ise Şekil 3.25 ile verilmiştir. Önceki eğrilerden farklı olarak, bu basamak için Freundlich izotermi daha iyi sonuç vermiştir.



a) b)

Şekil 3.25 Çayırhan BGD' den üretilen 2 g HAP ile 50 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

Şekil 3.26; 50 ppm Zn konsantrasyonu adsorpsiyon derecesini göstermektedir.



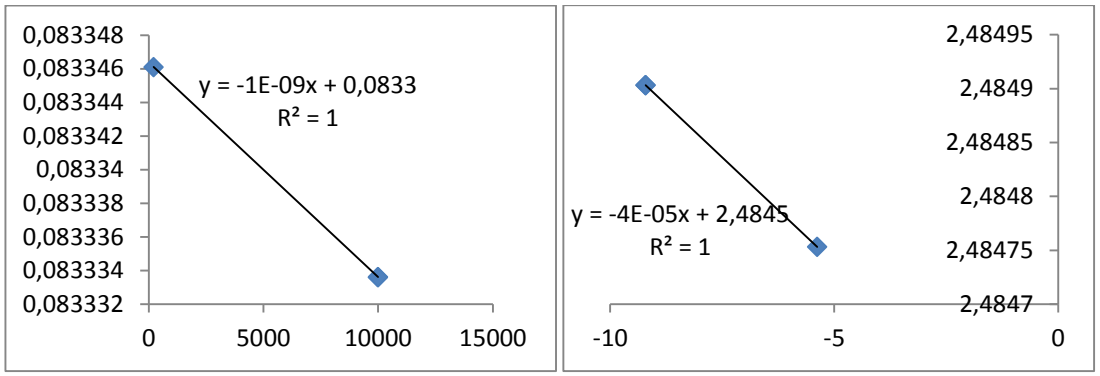
Şekil 3.26 Çayırhan BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 50 ppm Zn konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi

Çayırhan BGD' ile yapılan Zn adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyon kapasitesi (K_F) ve adsorpsiyon derecesi (n) Çizelge 3.14'daki gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.14 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin Zn adsorpsiyon kapasiteleri

Atık türü	Atık su çözeltisi	Adsorban miktarı(g)	Atık konsantrasyonu (ppm)	ln KF	KF	1/n	n
Çayırhan	Zn	1 g	30	-0,0058	0,994	2,467	0,40535
			40	-0,0018	0,998	2,760	0,36224
			50	-0,0012	0,998	2,990	0,33437
Çayırhan	Zn	2 g	30	-0,0024	0,997	2,475	0,40394
			40	-0,0015	0,998	2,766	0,36141
			50	-0,0007	0,999	2,992	0,33413

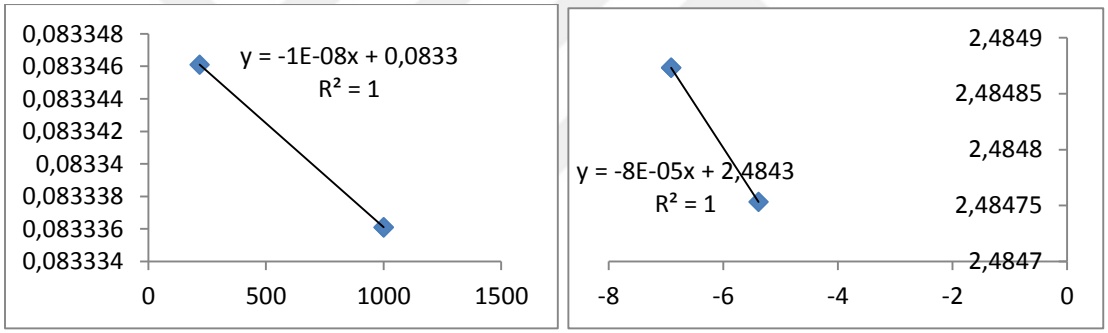
Çayırhan BGD atığından sentezlenen 1 g HAP' ın 30 ppm Cd atık çözeltisi içerisindeki performansı Şekil 3.27' de verildiği gibidir. Görüldüğü gibi her iki model için de en yüksek korelasyon sağlanmıştır.



a) b)

Şekil 3.27 Çayırhan BGD' den üretilen 1 g HAP ile 30 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

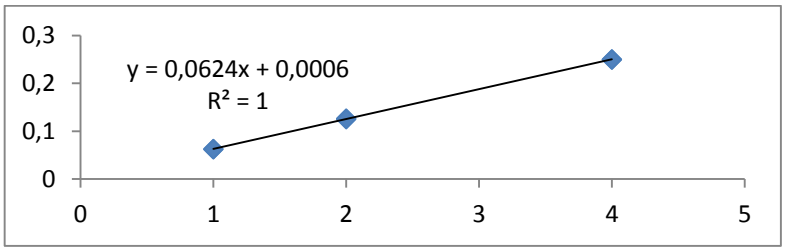
Çayırhan BGD atığından sentezlenen 2 g HAP' ın 30 ppm Cd atık çözeltisi içerisindeki performansı Şekil 3.28' de verildiği gibidir. Görüldüğü gibi her iki model için de en yüksek korelasyon sağlanmıştır.



a) b)

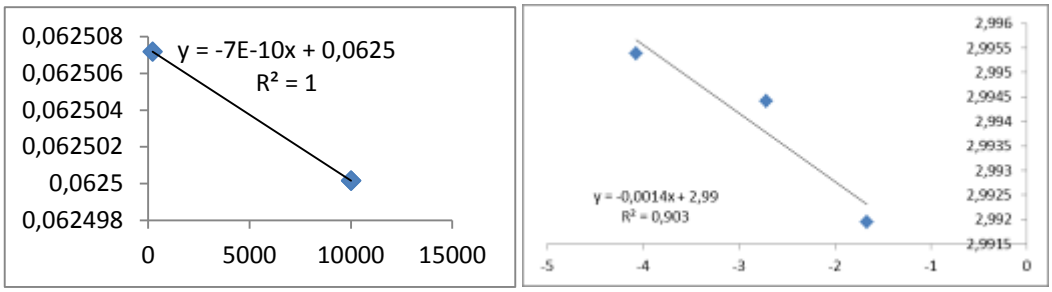
Şekil 3.28 Çayırhan BGD' den üretilen 2 g HAP ile 30 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

Çayırhan BGD HAP ile yürütülen Cd adsorpsiyonunda 30 ppm' lik atık su konsantrasyonu basamağına ait reaksiyon hız denklemi ise Şekil 3.29' da verilmiştir.



Şekil 3.29 Çayırhan BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 30 ppm Cd konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi

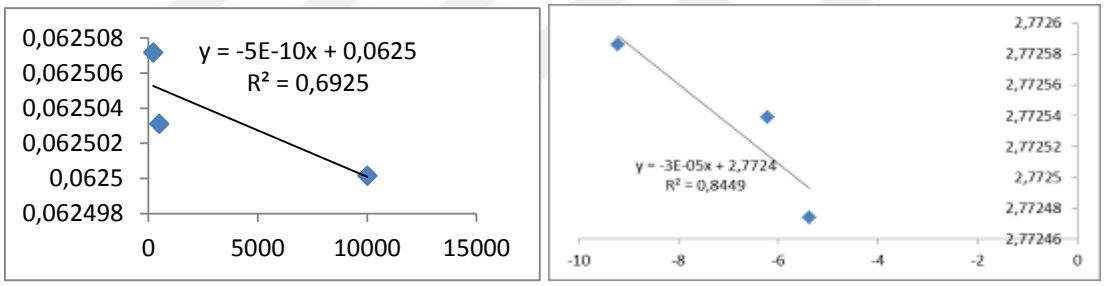
Çayırhan BGD kaynaklı HAP ile 40 ppm atık Cd çözeltisinde yürütülen adsorpsiyon çalışmasının 1 gram adsorban miktarına ilişkin sonuçları Şekil 3.30' te verilmiştir. Denemenin bu aşamasında Langmuir izotermi uygun bulunmuştur.



a) b)

Şekil 3.30 Çayırhan BGD' den üretilen 1 g HAP ile 40 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

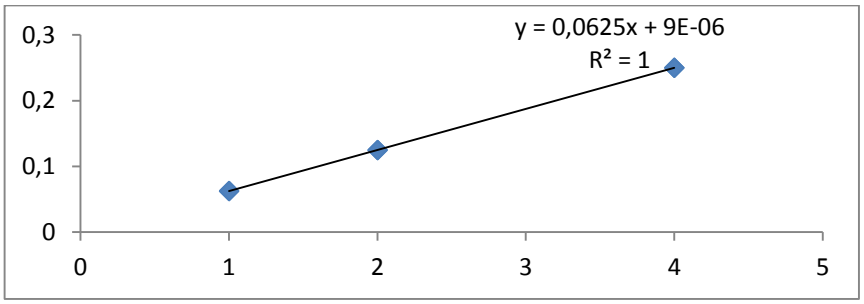
Çayırhan BGD HAP ile deneyi yapılan 40 ppm atık Cd çözeltisinden 2 gram HAP ile adsorpsiyon veriminin araştırılmasına dair izoterm denklemleri Şekil 3.31' te verildiği gibidir.



a) b)

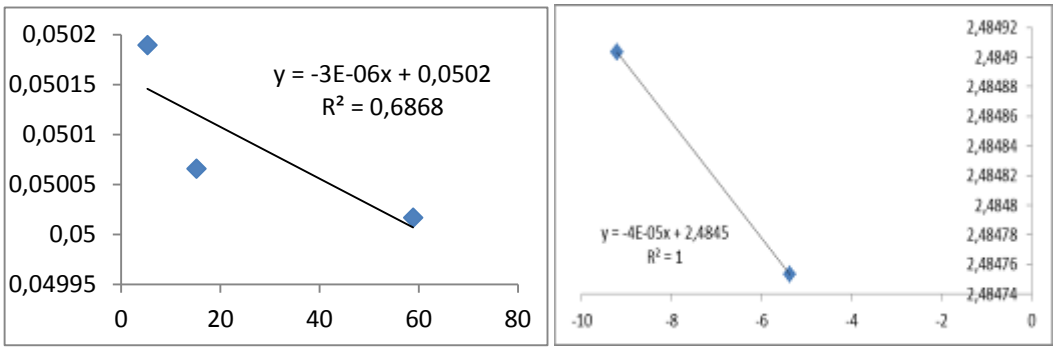
Şekil 3.31 Çayırhan BGD' den üretilen 2 g HAP ile 40 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

Reaksiyon derecesine ilişkin denklem ise Şekil 3.32' te verilmiştir.



Şekil 3.32 Çayırhan BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 40 ppm Cd konsantrasyonu

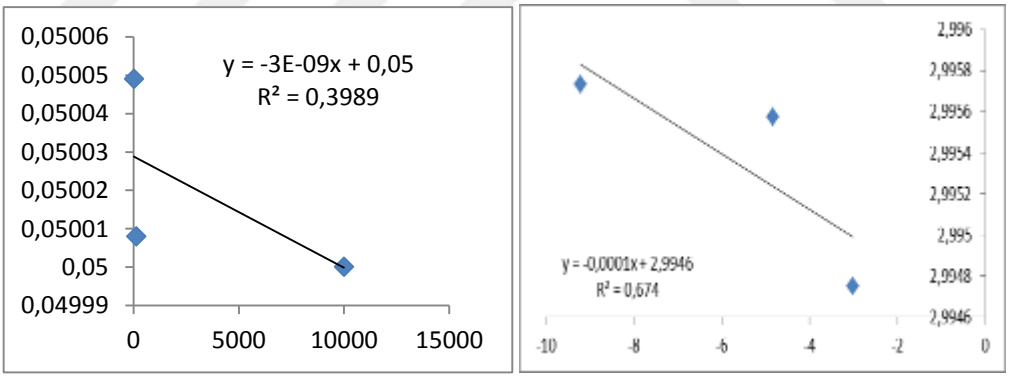
Çayırhan atığından üretilen 1 g HAP partiküllerinin 50 ppm Cd için adsorpsiyon kinetiği Şekil 3.33 ile gösterilmiştir. Adsorpsiyon izotermleri arasındaki en ciddi fark bu aşamada kaydedilmiştir.



a) b)

Şekil 3. 33 Çayırhan BGD' den üretilen 1 g HAP ile 50 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

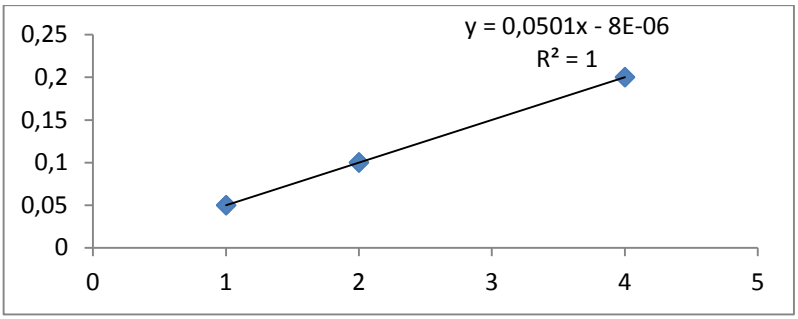
Çayırhan atığından üretilen 2 g HAP partiküllerinin 50 ppm Cd için adsorpsiyon kinetiği Şekil 3.34 ile gösterilmiştir. Adsorpsiyon izotermleri arasındaki en ciddi farklardan birine bu aşamada rastlanmmıştır ve her iki eğriden de düşük korelasyon katsayısı alınmıştır.



a) b)

Şekil 3. 34 Çayırhan BGD' den üretilen 2 g HAP ile 50 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

50 ppm' e ait reaksiyon denklemi de 2. Mertebe olarak belirlenmiştir (Şekil 3.35).



Şekil 3. 35 Çayırhan BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 50 ppm Cd konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi

Çayırhan BGD' ile yapılan Cd adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyon kapasitesi (K_F) adsorpsiyon derecesi (n) Çizelge 3.15' deki gibi hesaplanmıştır.

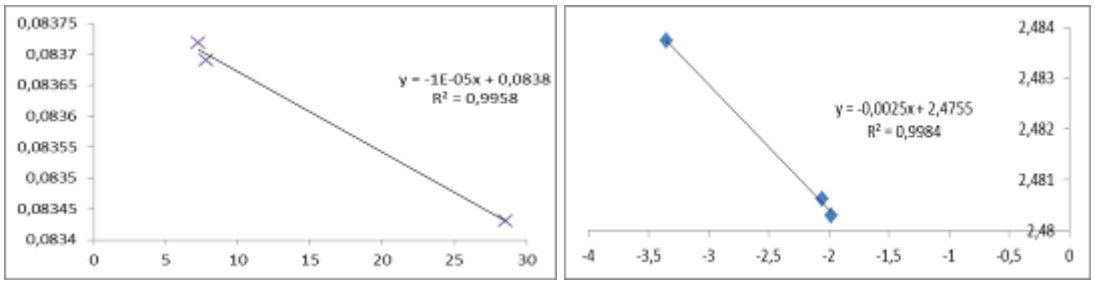
Çizelge 3.15 Çayırhan BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin Cd adsorpsiyon kapasiteleri

Atık türü	Atık su çözeltisi	Adsorban miktarı(g)	Atık konsantrasyonu (ppm)	ln KF	KF	1/n	n
Çayırhan	Cd	1 g	30	-10,9230	1,80385E-05	2,484	0,40249
			40	-0,0014	0,99860098	2,990	0,33444
			50	-10,9230	1,80385E-05	2,484	0,40249
Çayırhan	Cd	2 g	30	-10,9230	1,80385E-05	2,484	0,40252
			40	-8,6500	0,00017512	2,772	0,36069
			50	-0,0001	0,99990000	2,994	0,33393

3.5.4 Orhaneli BGD' nin Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Orhaneli BGD kullanılarak sentezlenmiş HAP' ın 1 gramıyla 30 ppm konsantrasyonda Zn atık suyu ile yürütülen denemelerin sonuçları Şekil 3.36' da verilmiştir.

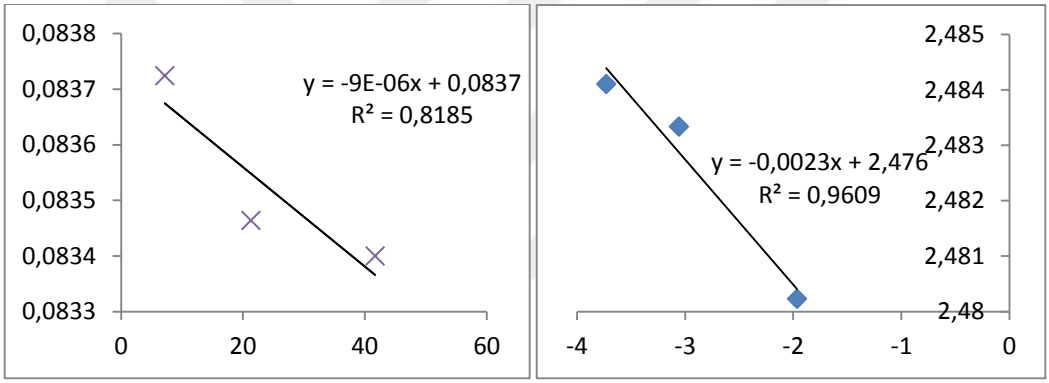
Her iki izotermin de uygun olduğu sonucu çıkarılmıştır.



a) b)

Şekil 3.36 Orhaneli BGD' den üretilen 1 g HAP ile 30 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

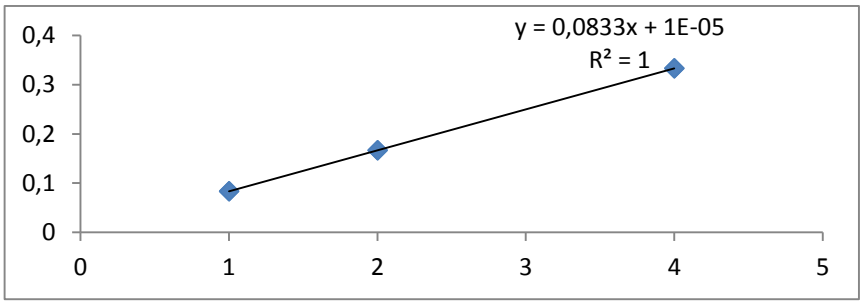
Orhaneli BGD kullanılarak sentezlenmiş HAP' ın 2 gramıyla 30 ppm konsantrasyonda Zn atık suyu ile yürütülen denemelerin sonuçları Şekil 3.37' de verilmiştir. Görüldüğü gibi Freundlich izotermi uygun modeldir.



a) b)

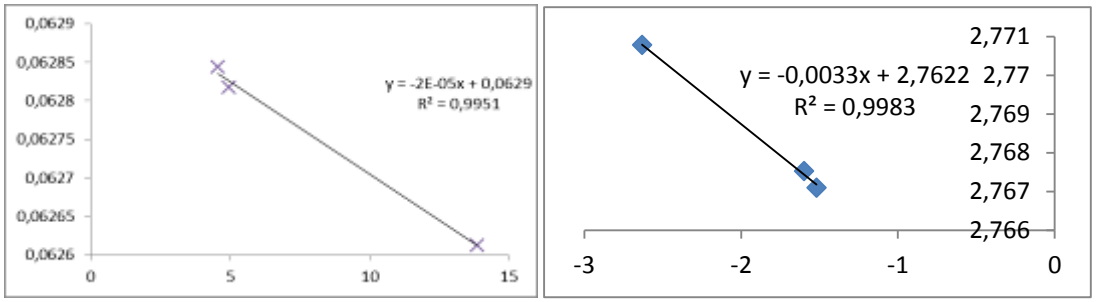
Şekil 3.37 Orhaneli BGD' den üretilen 2 g HAP ile 30 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

Şekil 3.38' de ise önerilen reaksiyon denklemi bulunmaktadır.



Şekil 3.38 Orhaneli BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 30 ppm Zn konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi

Orhaneli atığından sentezlenen 1 g HAP ile 40 ppm konsantrasyonda sürdürülen deneylere ilişkin grafikler Şekil 3.39' da sunulmuştur. Görüldüğü gibi her iki izoterm de bu koşullarda adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak adına kullanılabilmektedir.

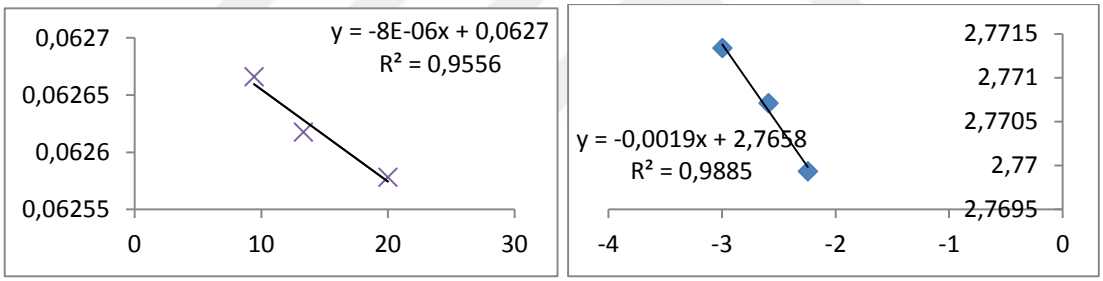


a)

b)

Şekil 3.39 Orhaneli BGD' den üretilen 1 g HAP ile 40 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

Orhaneli atığından sentezlenen 1 g HAP ile 40 ppm konsantrasyonda sürdürülen deneylere ilişkin grafikler Şekil 3.40' ta sunulmuştur.

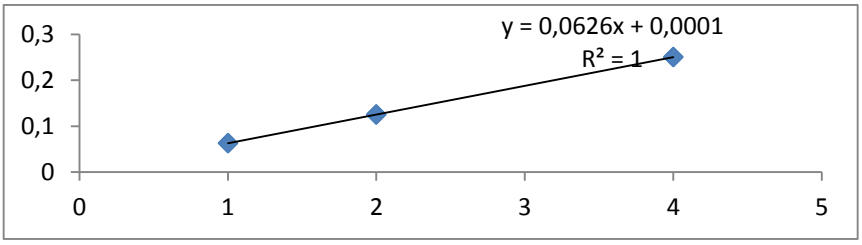


a)

b)

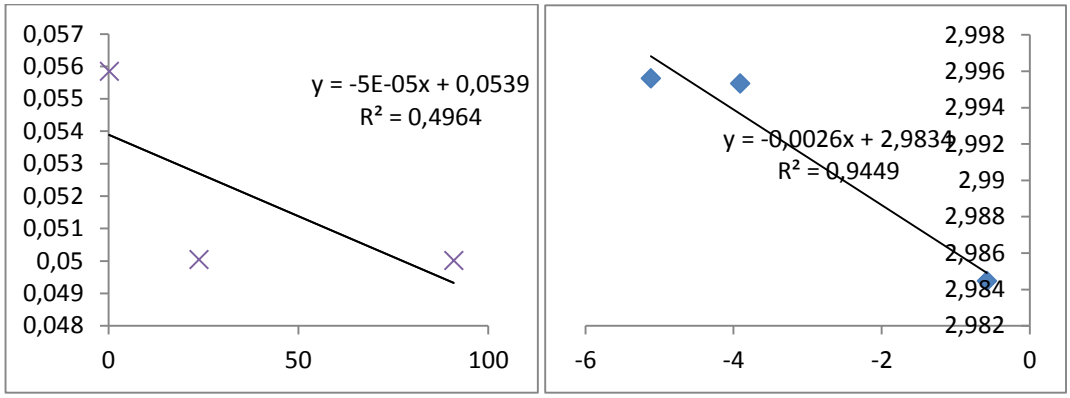
Şekil 3.40 Orhaneli BGD' den üretilen 2 g HAP ile 40 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

40 ppm adsorpsiyon sonuçlarına ilişkin önerilen 2. mertebe denklem Şekil 3. 41' tedir.



Şekil 3.41 Orhaneli BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 40 ppm Zn konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi

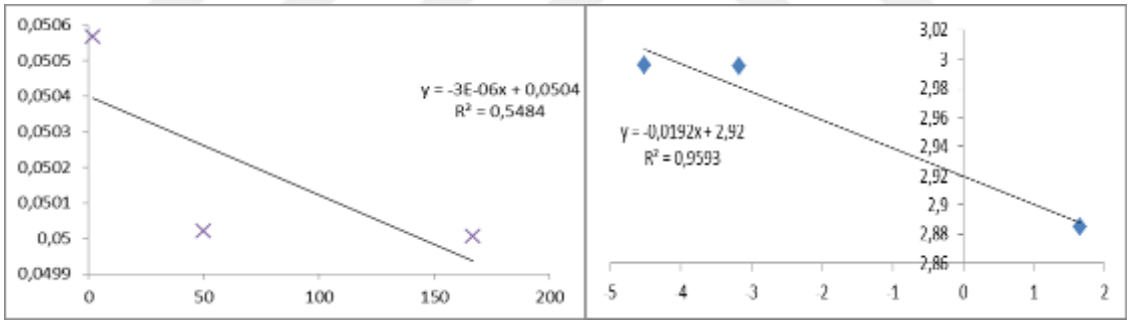
50 ppm'de Zn ağır metalinin adsorpsiyonu için 1 g HAP kullanılmasıyla yürütülen deneylerde elde edilen izotermlere ilşkin grafikler Şekil 3.42' de verilmiştir.



a) b)

Şekil 3.42 Orhaneli BGD' den üretilen 1 g HAP ile 50 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

50 ppm'de Zn ağır metalinin adsorpsiyonu için 2 g HAP kullanılmasıyla yürütülen deneylerde elde edilen izotermlere ilşkin grafikler Şekil 3.43' de verilmiştir.

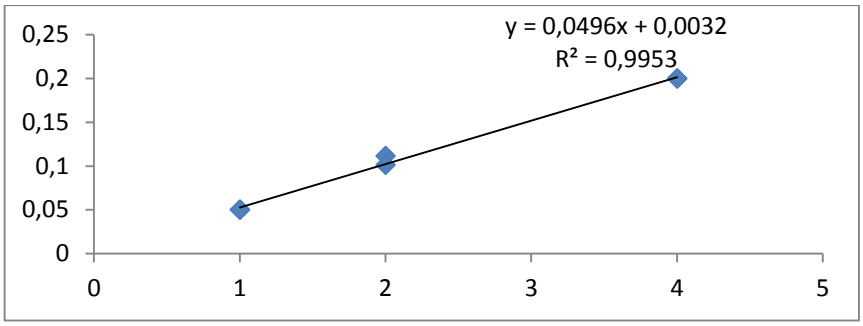


a) b)

Şekil 3.43 Orhaneli BGD' den üretilen 2 g HAP ile 50 ppm Zn adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

50 ppm 1 ve 2 gram adsorban ile sürdürülen denemelerde Langmuir ve Freundlich izotermleri arasında ciddi fark olduğu görülmüştür.

Şekil 3.44' de bahsedilen koşullar için önerilen denklem yer almaktadır.



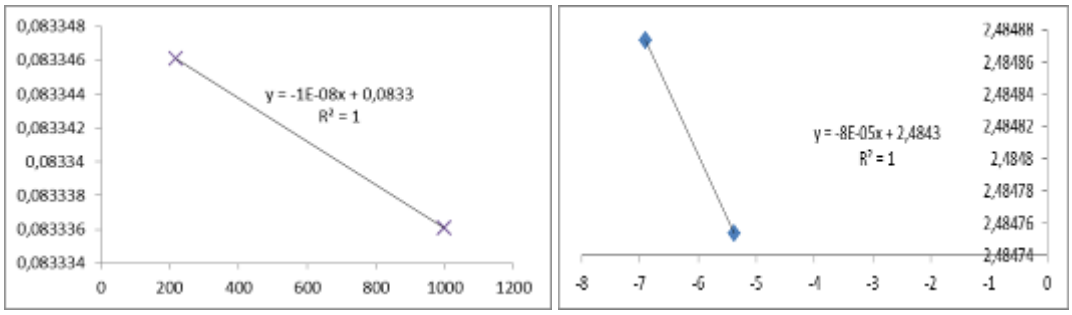
Şekil 3.44 Orhaneli BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 50 ppm Zn konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi

Orhaneli BGD' ile yapılan Zn adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyon kapasitesi (K_F) adsorpsiyon derecesi (n) Çizelge 3.16' daki gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.16 Orhaneli BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin Zn adsorpsiyon kapasiteleri

Atık türü	Atık su çözeltisi	Adsorban miktarı(g)	Atık konsantrasyonu (ppm)	ln KF	KF	1/n	n
Orhaneli	Zn	1 g	30	-0,0025	0,997503	2,4755	0,403959
			40	-0,0033	0,996705	2,7622	0,36203
			50	-0,0026	0,997403	2,9834	0,335188
Orhaneli	Zn	2 g	30	-0,0023	0,997703	2,476	0,403877
			40	-0,0019	0,998102	2,7658	0,361559
			50	-0,0192	0,980983	2,92	0,342466

Orhaneli atığından sentezlenen HAP partikülleriyle Cd adsorpsiyonuna ilişkin ilk deney 1 g adsorban ve 30 ppm atık su çözeltisi için yapılmış olup; sonuçlar Şekil 3.45 ile verilmiştir. Denenen her iki modelden de uygun sonuç alınmıştır.

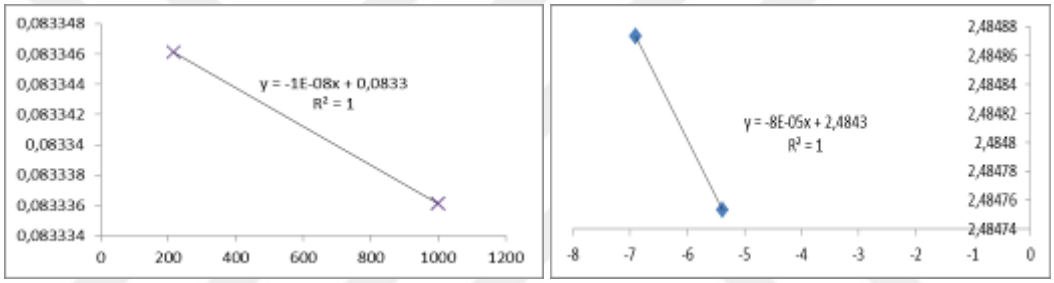


a)

b)

Şekil 3.45 Orhaneli BGD' den üretilen 1 g HAP ile 30 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

Yine 30 ppm Cd konsantrasyonunda, 2 g Hap ile yapılan denemelerin sonuçları ise Şekil 3.46' da verilmiştir.

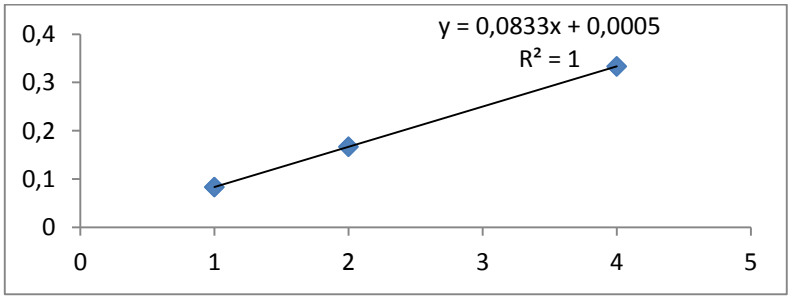


a)

b)

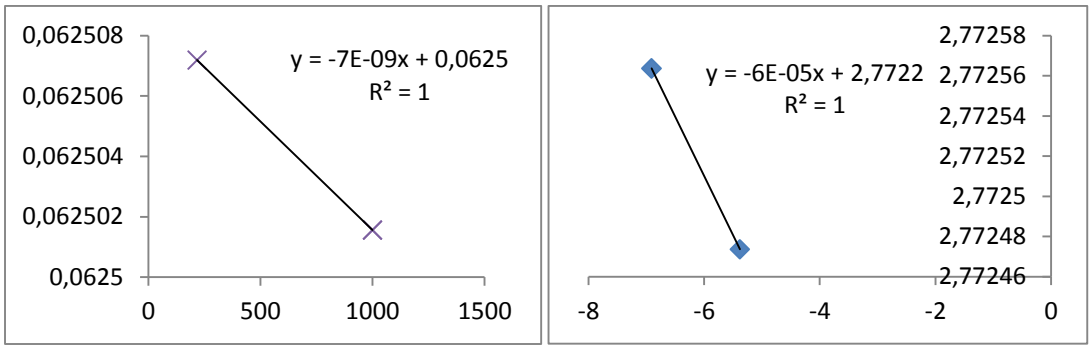
Şekil 3.46 Orhaneli BGD' den üretilen 2 g HAP ile 30 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

Bahsedilen konsantrasyon için önerilen reaksiyon denklemi yine 2. mertebe olup; Şekil 3.47' de verilmiştir.



Şekil 3.47 Orhaneli BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 30 ppm Cd konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi

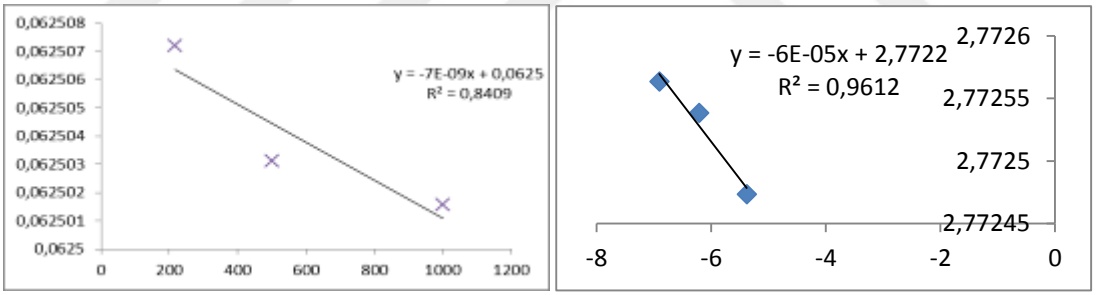
Orhaneli atığından üretilen HAP moleküllerinin 40 ppm Cd konsantrasyonundan adsorpsiyon verimine ilişkin grafikler 1 gram adsorban miktarı için Şekil 3.48' de verildiği gibidir.



Şekil 3.48 Orhaneli BGD' den üretilen 1 g HAP ile 40 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

Orhaneli atığından üretilen HAP moleküllerinin 40 ppm Cd konsantrasyonundan adsorpsiyon verimine ilişkin grafikler 2 gram adsorban miktarı için Şekil 3.49' da verildiği gibidir.

Freundlich izoterminin daha uygun sonuç verdiği görülmüştür.

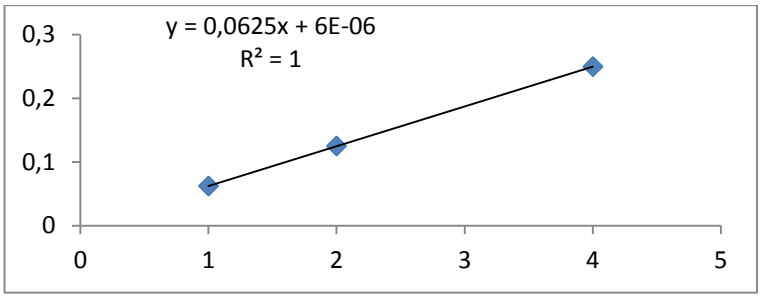


a)

b)

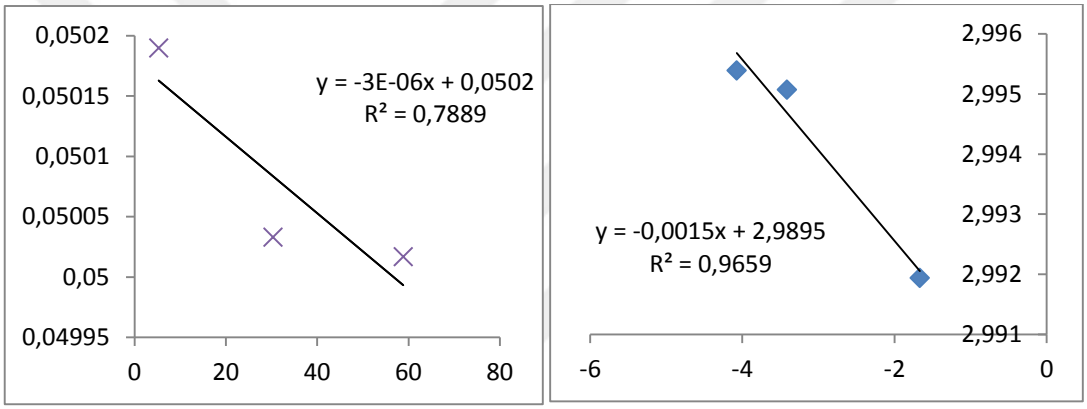
Şekil 3.49 Orhaneli BGD' den üretilen 2 g HAP ile 40 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

40 ppm Cd konsantrasyonunda gerçekleştirilen denemelere ilişkin ikinci mertebe denklem ve eğrisi Şekil 3.50' de verilmiştir.



Şekil 3.50 Orhaneli BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 40 ppm Cd konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi

Orhaneli BGD atığından üretilen HAP partikülleriyle Cd atık su konsantrasyonu 50 ppm iken yapılan denemelerden adsorban miktarı 1 gram olarak seçilenlere ilişkin grafik Şekil 3.51' de verilmiştir. Freundlich modeli, bu aralığı açıklamakta daha kullanışlıdır.

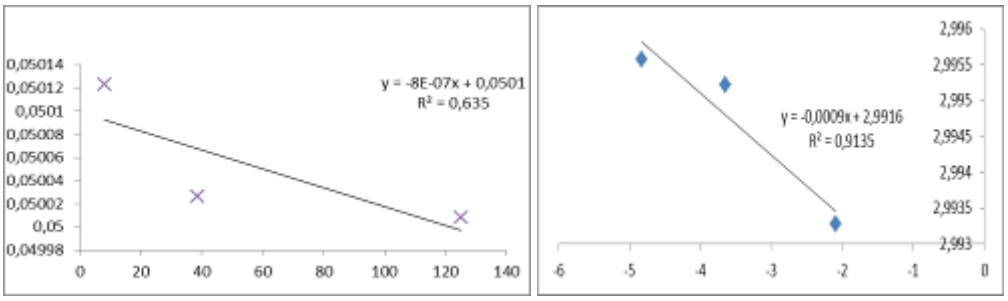


a)

b)

Şekil 3.51 Orhaneli BGD' den üretilen 1 g HAP ile 50 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

Orhaneli BGD atığından üretilen HAP partikülleriyle Cd atık su konsantrasyonu 50 ppm iken yapılan denemelerden adsorban miktarı 2 gram olarak seçilenlere ilişkin grafik Şekil 3.52' de verilmiştir. Freundlich izotermi beklenen değerden uzak olsa da; Langmuir izoterminden daha iyi sonuç verdiğinden tercih edilmiştir.

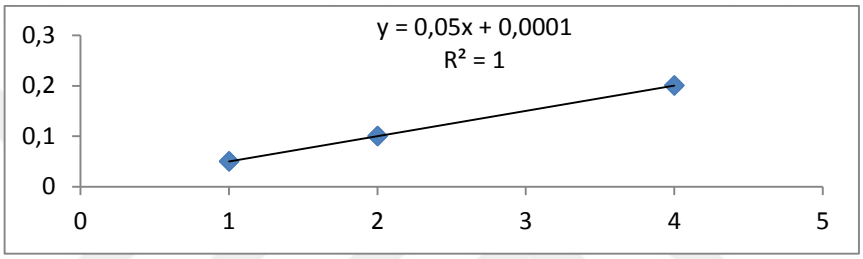


a)

b)

Şekil 3.52 Orhaneli BGD' den üretilen 2 g HAP ile 50 ppm Cd adsorpsiyonu a) Langmuir b) Freundlich izotermi

Şekil 3.53 önerilen 2. dereceden denkleme dair bilgi vermektedir.



Şekil 3.53 Orhaneli BGD' den üretilen HAP partiküllerinin 50 ppm Cd konsantrasyonu için adsorpsiyon denklemi

Orhaneli BGD' ile yapılan Cd adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyon kapasitesi (K_F) adsorpsiyon derecesi (n) Çizelge 3.17' daki gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.17 Orhaneli BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin Cd adsorpsiyon kapasiteleri

Atık türü	Atık su çözeltisi	Adsorban miktarı(g)	Atık konsantrasyonu (ppm)	ln KF	KF	1/n	n
Orhaneli	Cd	1 g	30	-0,0023	0,997702643	2,4843	0,402528
			40	-0,003	0,997004496	2,7722	0,360724
			50	-0,0015	0,998501124	2,9895	0,334504
Orhaneli	Cd	2 g	30	-0,0023	0,997702643	2,4843	0,402528
			40	-0,003	0,997004496	2,7722	0,360724
			50	-0,0009	0,999100405	2,9916	0,334269

3.6 HAP Partiküllerinin BET Analizi Sonuçları

Çayırhan ve Orhaneli Termik Santrali baca gazı arıtım ünitesinden alınan atık jips kullanılarak üretilen HAP partiküllerinin yüzey alanına ilişkin veriler Çizelge 3.18' de verilmiştir.

Çizelge 3.18 Üretilen HAP partiküllerinin BET yüzey alanları

Atık türü	HAP Yüzey alanı m^2/g
Çayırhan	85,224
Orhaneli	82,6518

Çayırhan atığından elde edilen HAP' ın yüzey alanı 85,224 m^2/g bulunurken; Orhaneli' nden elde edilen HAP' ın alanı 82,6518 m^2/g olarak kaydedilmiştir. Bu ölçümler adsorpsiyon için uygun yüzey alanına sahip HAP partiküllerinin sentezlenebildiğini göstermiştir. Literatürde sentez başlangıç materyallerine ve sentez yöntemine bağlı olarak çok geniş bir aralıkta yüzey alanı ölçümlerine rastlanmıştır. Örneğin nano boyutlu üretilmiş HAP partiküllerinde bu değer 365 m^2/g' a kadar çıkmışken; makro boyutta 20 m^2/g yüzey alanına sahip sentezlere rastlanılmıştır. Buradan ve diğer analiz sonuçlarından hareketle bu çalışmada üretilen HAP partiküllerinin nano boyutlu olmadığı ancak yine de ağır metal adsorpsiyonu için yeterli spesifik yüzey alanını sağladığı sonucu çıkarılmıştır.

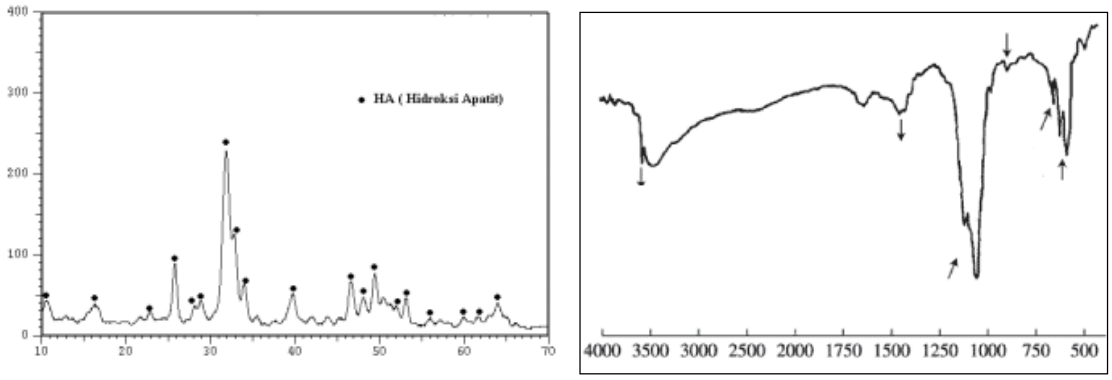
BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den HAP Sentezine dair Genel Sonuçlar

Gerek Çayırhan gerekse Orhaneli Termik Santrali baca gazı desülfürizasyon ünitesinden temin edilen atık jipsler ile yürütülen çalışmalarda literatüre yenilik getirecek bir kimyasal sentez metoduyla hidroksiapatit sentezlenebilmiştir. Sentezlenen HAP partiküllerinini karakterizasyon sonuçlarının literatürle karşılaştırılması sonucunda (Şekil 4.1), sentezin başarılı olduğu anlaşılmıştır. Farklı reaksiyon parametrelerinin araştırıldığı bu çalışmada; atık miktarı ve kullanılan orto fosforik asit miktarının sentezi doğrudan etkileyen en önemli parametreler olduğu tespit edilmiştir. Çok önemli bir diğer parametre ise pH olarak belirlenmiştir. HAP sentezi alkali ortam reaksiyonuyla gerçekleştirilmiş, asidik ortam koşullarında üretime rastlanmamıştır. Ayrıca hem orto fosforik asidin hem de amonyak çözeltisinin eklenme hızı da doğrudan sentez verimini etkilemektedir. Temas süresini ve alanını arttırmak için her ikisinin de damla damla ilavesi uygun bulunmuştur. Sentez sulu ortam reaksiyonu olarak gerçekleşmekte olup; ortamdaki optimum saf su miktarının altında ve üstünde değerlerle çalışmanın doğrudan verimi etkilediği kaydedilmiştir.

Yukarıda adı geçen parametrelerin dışında sıcaklık ve temas süresi artışının sentez üzerine etkisi incelenmiş ve her iki parametrenin de spesifik bir etkisi olmadığı görülmüştür.



a) b)

Şekil 4.1 Tipik hidroksiapatit a) XRD ve b) FT-IR paterni

Üretilen hidroksiapatit partiküllerinin karakterizasyon çalışmaları sonucunda; orta tanecik boyutunda, kısmi gözenekli ve amorf yapıda olduğu belirlenmiştir.

4.2 Çayırhan ve Orhaneli BGD' den Sentezlenen HAP Partiküllerinin Atık Sulardan Zn ve Cd Gideriminde Kullanımına dair Genel Sonuçlar

Sentezlenen HAP partikülleri ile 1, 2, 3 ve 4 saatlik temas sürelerinde; 1 ve 2 gram HAP miktarı ile; 30, 40, 50 ppm Zn ve Cd atık suları için; 500 rpm karıştırma koşulları ve asidik ortamda, oda sıcaklığında adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Her iki santral atığından sentezlenen HAP' ların bu amaçla kullanılabileceği çok yüksek verim değerlerinden anlaşılmıştır. Her iki atık ve her iki atık su türü için Freundlich modeli ve 2. derece reaksiyon denklemi uygun bulunmuştur. Çayırhan atığından elde edilen Hap partiküllerinin daha etkin olduğu ve adsorban miktarındaki artışın adsorpsiyonu arttırdığı kaydedilmiştir. Atık su konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresi ise adsorpsiyon üzerinde farklı basamaklarda farklı etkilere yol açmıştır.

4.3 Genel Sonuç

Endüstriyelleşme ve artan enerji ihtiyacının endüstriyel katı ve sıvı atıkları da arttırdığı bilinmektedir. Bu nedenle, çevresel ve ekonomik açılardan atık miktarlarının azaltılması ve atıkların arıtılması ya da dönüştürülmesi büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada daha önce çalışılmamış yeni bir yöntemle termik santral baca gazı arıtma ünitesi katı atığı kullanılarak HAP partikülleri sentezlenmiş ve sentezlenen bu yeni materyal ile atık

sulardan Zn ve Cd ağır metallerinin giderim olanaklarının araştırılması sonucunda BGD' den sentezlenen HAP partiküllerinin bu amaçla yüksek verim sağlanarak kullanılabileceği görülmüştür. Böylelikle hem katı atık ve sıvı atık miktarı azaltılarak; çevreye olası zararlı etkilerin önüne geçilebilecek hem de ekonomik fayda sağlanabilecektir.

KAYNAKLAR

[1] İstanbul Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Atık Yönetimi, http://teknikbilimlermyo.istanbul.edu.tr/basimyayin/wpcontent/uploads/2014/12/At%C4%B1k-Y%C3%B6netimi-Ders-Notu.pdf, 11 Haziran 2016.

[2] T. C. Resmi Gazete, Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, (20814), 14.03.1991.

[3] Türkiye Belediyeler Birliği, Katı Atık Dönüşüm ve Arıtma Teknolojileri El Kitabı, http://www.tbb.gov.tr/online/yayinlar/kati_atik_geri_donusumve_aritma_teknolojileri/files/5-kati%20atik%20geri%20donusum296syf.pdf, 11.06.2016

[4] Öztürk, İ. Ve Karakaya, İ., (2009). "İstanbul için Stratejik Kentsel Katı Atık Yönetimi Yaklaşımı", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[5] T. C. Milli Eğitim Bakanlığı, Katı Atıklar, http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Kat%C4%B1%20At%C4%B1klar.pdf, 11 Haziran 2016.

[6] Davutluoğlu, C., (2008). "Termik Santral Bacagazı Arıtma Tesisi Kaynaklı Koagülasyon Çamurundan Florür Giderimi", Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[7] Makine Mühendisleri Odası, Yenilenebilir Enerji Kaynakları, http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/9514e888b8f2aca_ek.pdf, 11 Haziran 2016.

[8] T. C. Milli Eğitim Bakanlığı, Termik Santraller, http://hbogm.meb.gov.tr/MTAO/1EnerjiUretimiIletimiVeDagitimi/unite3.pdf, 11 Haziran 2016.

[9] Kölemen, Ş., (2012). Farklı Bölgelerden Alınan Uçucu Küllerin Ağır Metal İyonlarının Adsorbansında Kullanımının Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[10] Lkhavga, T., (2006). Uçucu Küllerin Agrega Olarak Beton Üretiminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[11] Kızıltaş, S. (2013). Tunçbilek ve Çatalağzı Uçucu Küllerinin Atık Sulardan Ağır Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması, Lisans Tezi Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya- Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[12] Çift, B. ve Okutan, H., (2010). Bacagazı Desülfürizasyon Proseslerinin Ekonomik ve Teknik Analizi", İTÜ Dergisi/d Mühendislik, 9 (4): 85-96.

[13] Toroğlu, I., Yavuzdoğan, A. ve Döngel, B., (1997). "Sentetik (Kimyasal) Jipslerin Endüstride Kullanımı", 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17 Ekim 1997, İzmir.

[14] Çelikler Orhaneli Termik Santrali, Bacagazı Kükürt Arıtma Tesisi Proses Akış Dosyası, Çevre Mühendisliği Birimi, 11 Haziran 2016.

[15] Oflu, M., (2010). Desülfürizasyon Yöntemleri, http://www.slideshare.net/MustafaOflu/deslfrizasyon-yntemleri, 11 Haziran 2016.

[16] KİMTAŞ, Kuru Gaz Temizleyici için Bacagazı Dizaynı, http://www.carmeuse.eu/tr/urunler/kimyasal-nitelikli-kirec-tasi/islak-baca-gazi-desulfurizasyonu, 11 Haziran 2016.

[17] Lefers, J. B., van den Broeke, W. F., Venderbosch, H. W., de Niet, J. ve Kettelarij, A., (1987). "Heavy Metal Removal from Waste Water from Waste Lime (Stone)-Gypsum Flue Gas Desulfurization Plants", Water Research, 21 (11): 1345-1354.

[18] Enkortek Mühendislik Danışmanlık, Baca Gazı Kükürt Arıtma Tesisi, http://www.enkortekltd.com/work/baca-gazi-kukurt-aritma-tesisi/, 11 Haziran 2016.

[19] Sakaryalı, Z. ve Güler, M., (2005). Termik Satrallerden Kaynaklanan Katı Atıklar ve AB ile Uyum, 19. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Fuarı (IMCET 2005), İzmir, Türkiye.

[20] Hao, Y., Wu, S., Pan, Y., Li, Q., Zhou, J., Xu, Y. ve Qian, G., (2016). "Characterization and Leaching Toxicities of Mercury in Flue Gas Desulfurization Gypsum from Coal-Fired Power Plants in China", Fuel, 177: 157-163.

[21] Yan, Y., Dong, X., Sun, X., Sun, X., Li, J., Shen, J., Han, W., Liu, X. ve Wang, L., (2014). " Conversion of Waste FGD Gypsum into Hydroxyapatite for Removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from Wastewater", Journal of Colloid and Interface Science, 429: 68-76.

[22] Tesarek, P., Drchalova, J., Kolisko, J., Rovnanikova, P. ve Cerny, R., (2007). "Flue Gas Desulfurization Gypsum: Study of Basic Mechanical, Hydric and Thermal Properties", Construction and Building Materials, 21: 1500-1509.

[23] Kaithwas, A., Prasad, M., Kulshreshta, A. ve Verma, S., (2012). "Industrial Wastes Derived Solid Adsorbents for CO_2 Capture: A Mini Review", Chemical Engineering Research and Design, 90: 1632-1641.

[24] Mohamed, K. R., Mousa, S. M. ve El-Bassyouni, G. T., (2014). “Fabrication of Nano Structural Biphasic Materials from Phosphogypsum Waste and Their in vitro Applications”, Materials Research Bulletin, 50: 432-439.

[25] De Beer, M., Maree, J. P., Liebenberg, B. ve Doujet, F. J., (2014). “ Conversion of Calcium Sulphide to Calcium Carbonate During the Process of Recovery of Elemental Sulphur from Gypsum Waste”, Waste Management, 34 (11): 2373-2381.

[26] T. C. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, (25687), 31.12.2004.

[27] Göncü, S. ve Günkaya, Z., Su ve Toprak Kirliliği, http://home.anadolu.edu.tr/~sgoncu/dersler/cev310/BOLUM_1_2.pdf, 11 Haziran 2016.

[28] Jeoloji Mühendisleri Odası, JMO, Su ve Yaşam, http://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/137e43fe989de73_ek.pdf, 11 Haziran 2016.

[29] T. C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Atık Su Arıtımı Eylem Planı (2015-2023), http://www.csb.gov.tr/db/cygm/editordosya/Atiksu_Aritimi_Eylem_Plani.pdf, 11 Haziran 2016.

[30] T. C. Milli Eğitim Bakanlığı Aile ve Tüketici Hizmetleri, Atık Sular, http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/At%C4%B1k%20Sular.pdf, 11 Haziran 2016.

[31] Alkan, U., Taşdemir, Y., Karaer, F. ve Teksoy, A., (1998). “Evsel Atık Suların Mikrobiyolojik Kompozisyonu ve Halk Sağlığına Etkileri”, 1. Atık Su Sempozyumu, 22- 24 Haziran 1998, Kayseri.

[32] Başar, K., İleri, R. ve Şamander, A., (1998). “Evsel Atık Su Arıtma Tesislerinde Mikrobiyolojik Giderimin Araştırılması”, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 55 (2): 91-95.

[33] Filiz, E., (2007). Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[34] Azman, H. E., (2005). Evsel Atık suların Arıtılmasında Arıtma Verimi-Enerji İlişkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[35] Bayhan, Z., İyon Değiştirici Reçineler Kullanılarak Ayırma İleminin Sağlanması, https://zaferbayhan.files.wordpress.com/2012/04/iyon-dec49fic59ftirme-prosesi.pdf, 11 Haziran 2016.

[36] Baker, R. W., (2004). Membrane Technology and Applications, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex.

[37] Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Jamoussi, F. ve Montiel, A., (2008). “Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions by Activated Phosphate Rock”, Journal of Hazardous Materials, 156 (1-3): 412-420.

[38] Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, Nasser, M. S., Majeda Khraisheh, M. ve Atiehe, M. A, (2016). "Heavy Metal Removal from Aqueous Solution by Advanced Carbon Nanotubes: Critical Review of Adsorption Applications", Seperation and Purification Technology, 157: 141-161.

[39] Smiciklas, I., Onjia, A. ve Raicevic, S., (2005). "Experimental Design Approach in the Synthesis of Hydroxyapatite by Neutralization Method", Seperation and Purification Technology, 44 (2): 97-102.

[40] Cengiz, B., (2007). Hidroksiapatit Nanoparçacıkların Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[41] Hydroxyapatite, Hydroxyapatite, https://hydroxyapatite.wikispaces.com/, 11 Haziran 2016.

[42] Pasinli, A. ve Aksoy, R. S., (2010). "Yapay Kemik Uygulamaları için Hidroksiapatit", BiyoTeknoloji Elektronik Dergisi, 1 (1): 41-51.

[43] Li-yun, C., Chuan-bo, Z. Ve Jian-feng, H., (2005). "Influence of Temperature, [Ca^{2+}], Ca/P Ratio and Ultrasonic Power on the Crystallinity and Morphology of Hydroxyapatite Nanoparticles Prepared with a novel Ultrasonic Precipitation Method", Materials Letters, 49 (14-15): 1902-1906.

[44] Nayak, A. K., (2010). "Hydroxyapatite Synthesis Methodologies: An Overwiew", International Journal of ChemTech Research, 2 (2): 903-907.

[45] Mobasherpour, I., Heshajin, M.S., Kazemzadeh, A. ve Zakeri M., (2007). "Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite by Using Precipitation Method", Journal of Alloys and Compounds, 430: 330-333.

[46] Liu, D. M., Troczynski, T. Ve Tseng, W. J., (2001). "Water-Based Sol-Gel Synthesis of Hydroxyapatite: Process Development", Biomaterials, 22: 1721-1730.

[47] Sadat- Shojai, M., Khorasani, M. T., Dinpanah- Khoshdargi, E. ve Jamshidi, A., (2013). "Synthesis Methods for Nanosized Hydroxyapatite with Diverse Structure", Acta Biomaterialia, 9: 7591-7621.

[48] Piccirillo, C., Pullar, R.C., Tobaldi, D. M., Castro, P. M. L. ve Pintado, M. M. E., (2014). "Hydroxyapatite and Chloroapatite derived from Sardine By-products", Ceramics International, 40: 13231-13240.

[49] Trinkunaite- Felsen, J., Stankeviciute, Z., Yang, J. C., Yang, C. K. T., Beganskiene, A. ve Kareiva, A., (2014). "Calcium Hydroxyapatite/ Whitlockite obtained from Dairy Products: Simple, Environmentally Bening and Green Preparation Technology", Ceramics International, 40: 12717-12722.

[50] Küçük, A. ve Evcin, A., (2014). "Elektroeğirme Yöntemiyle Bor Katkılı Hidroksiapatit Nanoliflerin Üretimi ve Karakterizasyonu", Ayfon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14: 319-324.

[51] Demir, S. K, Kıpçak, A. S., Tugrul, N. ve Pişkin, S., (2016). "Investigation of Temperature Effect on the Sythesis of Hydroxyapatite from Flue Gas Desulfurization Waste", Conferance on Advances in Mechanical Engineering, 10-13 Mayıs 2016, Istanbul.

[52] Hasret, E., (2010). Hidroksiapatit Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorban Özelliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[53] Worch, E., (2012). Adsorption Technology in Water Treatment: Fundementals, Processes, and Modeling, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG., Berlin/Boston.

[54] Aydın, F., (2007). Katı Atık Sızıntı Sularının Adsorpsiyon Yöntemi ile Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

[55] Ricaards, J., (1995). Control of Gaseous Emissions, North Carolina State University, APTI Course, 2th Edition, USA.

[56] Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Duman, D. C. ve Aras S., (2012). "Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları", Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 4 (69): 235-254.

[57] Kalay, B., (2006). Sulu Çözeltilerden Cu^{2+}' nin Kaolinit Yüzeyine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

[58] Özdemir, Y., (2005). Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

[59] Balkaya, N. ve Cesur, N., (2002). "Fosfojips Kullanarak Kurşun Giderimi", Çevkor Çevre Koruma Dergisi, 42: 27-29.

[60] Corami, A., Mignardi, S. ve Ferrini, Vincenzo, (2008). "Cadmium Removal from Single- and Multi-Metal (Cd + Pb + Zn + Cu) Solutions by Sorption on Hydroxyapatite", Journal of Colloid and Interface Science, 317: 402-408.

[61] Nayar, S. ve Guha, A., (2009). "Waste Utilization for the Controlled Synthesis of Nanosized Hydroxyapatite", Materials Science and Engineering C, 29: 1326-1329.

[62] Çoruh., S. Ve Ergun, O. N., (2010). "Use of Fly Ash, Phosphogypsum and Red Mud as aLinear Material for the Disposal of Hazardous Zinc Leach Residue Water", Journal of Hazardous Materials, 173: 468-473.

[63] Kousalya, G. N., Gandhi, M. R., Sundaram, C. S. ve Meenakshi, S., (2010). "Synthesis of Nano-Hydroxyapatite Chitin/ Chitosan Hybrid Biocomposites for Removal of Fe (III)", Carbohydrate Polymers, 82: 594-599.

[64] Meski, S., Ziani, S., Khireddine, H., Boudboub, S. ve Zaidi, S., (2011). "Factorial Design Analysis for Sorption of Zinc on Hydroxyapatite", Journal of Hazardous Materials, 186: 1007-1017.

[65] Mobasherpour, I., Salahi, E. ve Pazouki, M., (2011). "Removal of Nickel (II) from Aqueous Solutions by Using Nano- Crystalline Calcium Hydroxyapatite", Journal of Saudi Chemical Society, 15: 105-112.

[66] Zhang, D., Luo, H., Zheng, L., Wang, K., Li, H., Wang, Y. ve Feng, H., (2012). "Utilization of Waste Phosphogypsum to Prepare Hydroxyapatite Nanoparticles

and Its Application Towards Removal of Fluoride from Aqueous Solution", Journal of Hazardous Materials, 241-242: 418-426.

[67] Mousa, S. ve Hanna, A., (2013). "Synthesis of Nano-Crystalline Hydroxyapatite and Ammonium Sulfate from Phosphogypsum Waste", Materials Research Bulletin, 48: 823-828.

[68] Telesca, A., Marroccoli, M., Calabrese, D., Valenti, G. L. ve Montagnaro, F., (2013). "Flue Gas Desulfurization Gypsum and Coal Fly Ash as Basic Components of Prefabricated Building Materials", Waste Management, 33: 628-633.

[69] Lopes, G., Guilherme, L. R. G., Costa, E. T. S., Curi, N. Ve Penha H. V. G., (2013). "Increasing Arsenic Sorption on Red Mud by Phosphogypsum Addition", Journal of Hazardous Materials, 262: 1196-1203.

[70] Koca, Y., Hazar, A. B., Uzunsoy, D. ve Benlioğlu S., (2014). Farklı Karıştırma Teknikleri ve Başlangıç Maddelerinden Sentezlenmiş Hidroksiapatit Tozunun Özelliklerinin İncelenmesi", 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir.

[71] Bazargan-Lari, R., Zafarani, H.R., Bahrololoom, M. E. ve Nemati, A., (2014). "Removal of Cu (II) Ions from Aqueous Solutions by Low Cost Natural Hydroxyapatite/ Chitosan Composite: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies", Journal of the Taiwan Institue of Chemical Engineers, 45: 1642-1648.

[72] Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I. ve Mitric, M., (2006). "Removal of Co^{2+} from Aqueous Solutions by Hydroxyapatite, Water Research, 40 (12): 2267-2274.

[73] Han, J., K., Song, H., Y., Saito, F. ve Lee, B. T, (2005). "Synthesis of High Purity Nano-Sized Hydroxyapatite Powder by Microwave- Hydrothermal Method", Materials Chemistry and Physics, 99 (2-3): 235-239.

[74] Yan, Y., Wang, Y. P., Sun, X. ve Wang, L., (2014). "Optimizin Production of Hydroxyapatite from Alkaline Residue for Removal of Pb^{2+} from Waste Water", Applied Surface Science, 317: 946-954.

[75] Demir, S. K., Kıpçak, A. S., Derun, E. M., Tuğrul, N. ve Pişkin, S., (2015). "Investigation of Utilization Possibility of Fluid Gas Desulfurization Waste for Industrial Waste Water Treatment", World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, 9 (12): 1425-1429.

[76] Orta Doğu Teknik Üniversitesi, X Işını Difraktometresi, http://merlab.metu.edu.tr/x-isini-difraktometresi, 11 Haziran 2016.

[77] Arslan, T., (2010). X Işınları ve Kullanım Alanları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fizik Eğitim Anabilim Dalı, Ankara.

[78] Monshi, A., Foroughi, M. R. ve Monshi, M. R, (2012). "Mdified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystalite Size Using XRD", World Journal of NanoScience and Engineering, 2: 154-160.

[79] Kılıç, G. B. ve Karahan, A. G., (2010). “Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Laktik Asit Bakterilerinin Tanısında Kullanılması”, Gıda, 35 (6): 445-452.

[80] Hitit Üniversitesi, Taramalı Elektron Mikroskobu, http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU[6].pdf, 11 Haziran 2016.

[81] Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, ICP Analiz Laboratuarları, http://www.mta.gov.tr/v2.0/birimler/laboratuvarlar/index.php?id=ICP, 11 Haziran 2016.

[82] Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Laboratuarları, BET Yüzey Alanı Tayin Cihazı, http://kubtal.kku.edu.tr/index.php?option=com_content&view=article&id=92:bet-yuezey-alani-tayn-chazi&catid=37:kimya-aratrma-lab&Itemid=111%20Cihaz, 11 Haziran 2016.

[83] Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuarı, Yüksek Çözünürlüklü Yüzey Alanı ve Mikro Gözenek Boyutu Analiz Cihazı, http://maral.bilecik.edu.tr/IcerikDetay.aspx?No=23, 11 Haziran 2016.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Sıla Kızıltaş DEMİR

Doğum Tarihi ve Yeri :19.05.1990- Isparta

Yabancı Dili :İngilizce, Danca

E-posta :kiziltassila@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	-
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lise	Fen Bilimleri	Bandırma Anadolu Lisesi	2008

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016	Intertek Test Hizmetleri A.Ş	İş Güvencesi Müşteri Temsilcisi
2015	Intertek Test Hizmetleri A.Ş	İş Güvencesi Bölüm Asistanı

YAYINLARI

Makale

1. Demir, S.K., Kipcak, A.S., Derun, E.M., Tugrul, N. ve Piskin, S., (2015). "Investigation of Utilization Possibility of Fluid Gas Desulfurization Waste for Industrial Waste Water Treatment", World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, 9(12):1425-1429.

Bildiri

1. Demir, S.K., Kıpçak, A.S., Tugrul, N. ve Pişkin, S., (2016). "Investigation of Temperature Effect on the Synthesis of Hydroxyapatite from Flue Gas Desulfurization Waste", Conference on Advances in Mechanical Engineering, 10-13 Mayıs, İstanbul.

Proje

1. Demir, S.K., ve Tugrul, N., Farklı Endüstriyel Atıklardan Sentezlenen Hidroksiapatitin Adsorban Olarak Kullanılmasıyla Atık Sulardan Ağır Metal Geri Kazanımı- 2015-07-01-YL04 (YTÜ-BAPK).