

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK SULARIN TEMİZLENMESİNDE MİNERAL KÖKENLİ
ATIKLARDAN ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ**



DOKTORA TEZİ

Ünzile YENİAL

Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2018

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK SULARIN TEMİZLENMESİNDE MİNERAL KÖKENLİ
ATIKLARDAN ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ**



DOKTORA TEZİ

**Ünzile YENİAL
(505112010)**

Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gülay BULUT

TEMMUZ 2018

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 505112010 numaralı Doktora Öğrencisi Ünzile YENİAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "ATIK SULARIN TEMİZLENMESİNDE MİNERAL KÖKENLİ ATIKLARDAN ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Gülay BULUT**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ayhan Ali SİRKECİ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ferihan GÖKTEPE
Balıkesir Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 22 Haziran 2018
Savunma Tarihi : 25 Temmuz 2018





Babama,



ÖNSÖZ

İ.T.Ü. Maden Fakültesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümünde tez çalışmamı yapmama olanak sağlayan Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ayhan Ali SİRKECİ'ye gerek tez izleme komitemde olması, gerekse yüksek lisansta danışman hocam olması, çalışmalarımda yol göstermesi nedeniyle teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca bana yardımcı olan, bilgisini esirgemeyen, beni hep destekleyen, yol gösteren, gerekli olanakları sağlayan, yetişmemde emek harcayan ve zamanının büyük kısmını bana ayıran değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Gülay BULUT'a teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde bulunarak verdiği katkı ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Ferihan GÖKTEPE'ye teşekkür ederim.

İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü'ndeki değerli hocalarıma bana kattıkları bilgiler için teşekkür ederim. İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü'ndeki çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarımın bir bölümünü Sapienza Üniversitesi'nde yapmama olanak sağlayan, laboratuvarlarımı ve evini bana açan, İtalya'da bulunduğum sürede ve sonrasında da beni destekleyen yurtdışı danışman hocam Sayın Prof. Dr. Francesca PAGNANELLI'ye teşekkür ederim.

Doktora sırası araştırma bursu (BİDEB 2214-A) ile Sapienza Üniversite'sinde doktora tezimin bir bölümünü yapmama destek olan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim. Doktora sırasında deneysel çalışmalarımın masraflarını karşılamak amacıyla İTÜ bilimsel araştırma projesi birimi tarafından verilen (No:38108) destek için teşekkür ederim.

Doktora çalışmam süresinde yaptıkları analizlerle tezim için verdikleri desteklerinden ötürü Prof. Dr. Alim GÜL'e, Doç. Dr. Kenan ÇİNKU'ya, Teknisyen Emine TUZLUPINAR'a, Arş. Gör. Can ÖZER'e, Arş. Gör. Olgun ESEN'e, Yüksek Müh. Bala Şans EKİNCİ'ye, ESAN Kimyasal Analiz Laboratuvarı ve Balya Flotasyon tesisi çalışanlarına, Sapienza Üniversitesi Kimyasal Analiz ve Nanoteknoloji laboratuvarları çalışanları Dr. Thomas ABO ATİA, Dr. Francesco MURO'ya ve İTÜ Kimya bölümüne teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan bilgilerini, tecrübelerini ve vakitlerini paylaşan değerli dostlarım Dr. Beste AYDIN ve Flavia Carla PADOAN'a ayrıca teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca hedeflerimi yüksek tutmam için beni teşvik eden, beni bugünlere getiren, eğitimim ve yaşamım için beni destekleyen anneme, babama ve neşe kaynağım kardeşime teşekkür ederim.

Haziran 2018

Ünzile YENİAL
(Maden Yüksek Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xxi
ÖZET	xxvii
SUMMARY	xxxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	3
1.2 Tezin Kapsamı.....	4
2. MADENCİLİKTE ORTAYA ÇIKAN KATI VE SIVI ATIKLAR	7
2.1 Katı Atıklar.....	8
2.1.1 Kazı atıkları.....	8
2.1.2 Proses atıkları.....	9
2.1.3 Metalurjik atıklar.....	9
2.1.4 Türkiye'nin maden atıkları.....	10
2.1.4.1 Kırmızı çamur	10
2.1.4.2 Kömür yıkama ve yakma atıkları.....	12
2.1.4.3 Bor zenginleştirme atıkları	14
2.1.4.4 Piritli atıklar	16
2.1.4.5 Mermer atıkları.....	16
2.1.4.6 Cüruf atıkları	17
2.1.4.7 Diğer zenginleştirme atıkları.....	19
2.2 Atık Sular	21
2.2.1 Proses suları	23
2.2.2 Asit maden drenajı	24
2.2.3 Atık su deşarj standartları	26
2.2.4 Atık suların iyileştirilmesinde kullanılan yöntemler.....	28
3. ADSORPSİYON.....	33
3.1 Tanım	33
3.2 Tarihçe.....	34
3.2.1 Adsorpsiyon, mikro çöktürme ve iyon değişimi.....	36
3.2.2 Adsorpsiyonu etkileyen parametreler	37
3.2.3 Adsorpsiyon mekanizması	43
3.2.4 Adsorpsiyon izotermi.....	44
3.2.4.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi	46
3.2.4.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	47
3.2.4.3 Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi	48
3.2.4.4 Temkin adsorpsiyon izotermi.....	49

3.2.4.5 Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi	49
3.2.5 Adsorpsiyon kinetiği	50
3.2.5.1 Pseudo birinci dereceden kinetik modeli	50
3.2.5.2 Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli	50
3.2.5.3 Partikül içi difüzyon modeli	50
3.2.6 Adsorpsiyon termodinamiği	51
3.2.7 Aktivasyon enerjisi	52
3.2.8 Adsorpsiyon kolonları	53
3.2.9 Desorpsiyon ve rejenerasyon	54
3.2.10 Adsorpsiyon yönteminin uygulamaları	54
3.3 Yaygın Kullanılan Adsorbentler	55
3.4 Modifikasyon	56
3.5 Nanoadsorbent Üretimi	59
4. MALZEME VE YÖNTEM	63
4.1 Malzeme	63
4.1.1 Katı atıklar	63
4.1.2 Atık sular	73
4.1.2.1 Asit maden drenaj suyu	74
4.1.2.2 Bor konsantratörü proses suyu	75
4.1.2.3 Krom banyosu atık suyu	76
4.1.3 Sentetik sular	78
4.1.4 Diğer malzeme ve teçhizatlar	78
4.2 Yöntemler	78
4.2.1 Liç yöntemleri	78
4.2.1.1 Toksikite liçi (TCLP) testi	79
4.2.1.2 Sentetik çöktürme-liç (SPLP) testi	79
4.2.1.3 Avrupa standart liç (EN 12457-2) testi	80
4.2.1.4 Direkt liç yöntemi	80
4.2.2 Çöktürme yöntemi	80
4.2.3 Adsorpsiyon yöntemi	81
4.2.3.1 Karıştırmalı adsorpsiyon sistemi	82
4.2.3.2 Kolon adsorpsiyonu sistemi	82
4.2.4 Pelet adsorbent üretimi	83
4.2.5 Desorpsiyon ve yeniden kullanım deneyleri	83
4.2.6 Adsorbentlerle ısı işlem deneyleri	84
4.2.7 Hibrit adsorbent üretimi	84
4.2.8 Nanoadsorbent üretimi	85
4.2.9 Metal salınımı testi	87
4.2.10 Antibakteriyel test	87
4.2.11 Analiz yöntemleri	87
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	89
5.1 Katı Atıkların Karakterizasyonu	89
5.1.1 SEM-EDX analizleri	89
5.1.2 XRD analizleri	96
5.1.3 FT-IR analizleri	99
5.1.4 Yüzey alanı ve por analizleri	102
5.1.5 TG-DTA-DTG analizleri	103
5.1.6 Liç deneyleri	106
5.1.6.1 Toksikite liçi (TCLP) testi	106
5.1.6.2 Sentetik çöktürme-liç (SPLP) testi	107

5.1.6.3 Avrupa standart liç (EN 12457-2) testi	109
5.2 Çöktürme Deneyleri	110
5.3 Adsorpsiyon Deneyleri.....	113
5.3.1 Adsorpsiyonda pH'nın etkisi	114
5.3.1.1 Kırmızı çamurla adsorpsiyonda pH'nın etkisi	114
5.3.1.2 Uçucu külle adsorpsiyonda pH'nın etkisi	116
5.3.1.3 Kömür yıkama atıklarıyla adsorpsiyonda pH'nın etkisi	118
5.3.1.4 Bor zenginleştirme atıklarıyla adsorpsiyonda pH etkisi	120
5.3.1.5 Mermer atıklarıyla adsorpsiyonda pH etkisi	122
5.3.1.6 Pirit atıklarıyla adsorpsiyonda pH etkisi	125
5.3.1.7 Pirit külleriyle adsorpsiyonda pH etkisi	127
5.3.2 Adsorpsiyonda karıştırma süresinin etkisi	129
5.3.3 Başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisi	134
5.3.4 İyonların tek ve beraber katılmasının etkisi	136
5.3.5 Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	140
5.4 Desorpsiyon ve Yeniden Kullanılabilirlik.....	144
5.5 Adsorpsiyon İzotermi, Kinetik ve Termodinamik Hesaplamalar	144
5.5.1 Adsorpsiyon izoterm modelleri.....	144
5.5.1.1 Kırmızı çamur-arsenik sistemi izotermi.....	145
5.5.1.2 Kırmızı çamur-kurşun sistemi izotermi	146
5.5.2 Adsorpsiyon Kinetiği Modelleri	148
5.5.2.1 Kırmızı çamur-arsenik Sistemi	148
5.5.2.2 Kırmızı çamur-kurşun Sistemi	150
5.5.3 Termodinamik hesaplamalar	151
5.5.4 Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	153
6. ATIKLARDAN YENİ ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ.....	155
6.1 Atık Adsorbentlerin Isıl Aktivasyonu	155
6.1.1 Kırmızı çamurun ısıl aktivasyonu	155
6.1.2 Uçucu külün ısıl aktivasyonu	156
6.1.3 Atık piritin ısıl aktivasyonu.....	157
6.1.4 Kömür yıkama atığının ısıl aktivasyonu	158
6.1.5 Karışımların ısıl aktivasyonu	159
6.2 Hibrit Adsorbent Üretimi	163
6.2.1 Kırmızı çamur, atık pirit ve kömür yıkama atıklarından hibrit adsorbent geliştirilmesi.....	164
6.2.2 Kırmızı çamur-uçucu kül atıklarından hibrit adsorbent geliştirilmesi	167
6.2.3 Hibrit adsorbentlerin yapısal analizleri	171
6.2.3.1 KÇ-AP-KA hibrit adsorbenti	171
6.2.3.2 KÇ-UK hibrit adsorbenti.....	175
6.3 Nanoadsorbent Üretimi	179
6.3.1 Manganez ferrit nanopartikül üretimi	179
6.3.1.1 Başlangıç malzemesinin etkisi	180
6.3.1.2 Yüzel aktif maddenin miktarı ve türünün etkisi.....	181
6.3.1.3 Isıl işlemin etkisi	183
6.3.1.4 Isıl işlemin tane boyutu ve morfolojiye etkisi.....	183
6.3.1.5 Metal salınımı testi	186
6.3.1.6 MnFe ₂ O ₄ nanoadsorbentleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları	187
6.3.1.7 MnFe ₂ O ₄ nanoadsorbentlerinin yapısal analizleri	189
6.3.2 Kalsiyum ferrit nanopartikül üretimi	194
6.3.2.1 Metal salınımı testi.....	196

6.3.2.2 Adsorpsiyon çalışmaları	197
6.3.2.3 Yapısal analizler	198
6.3.3 Nanopartiküllerin antibakteriyel özelliği	199
7. GERÇEK ATIK SULARIN İYİLEŞTİRİLMESİ	203
7.1 Gerçek Atık Sularla Karıştırmalı Adsorpsiyon Deneyleri.....	203
7.1.1 Asit maden drenajı (AMD) suyu	203
7.1.2 Bor konsantratörü proses suyu	204
7.1.3 Krom banyosu atık suyu.....	207
7.2 Gerçek Sular ile Kolon Adsorpsiyonu Deneyleri.....	208
7.2.1 Asit maden drenajı (AMD) suyu ile kolon deneyleri.....	209
7.2.2 Bor konsantratörü proses suyu ile kolon deneyleri	211
7.2.3 Krom banyosu atık suyu ile kolon deneyleri.....	213
8. SONUÇLAR	215
KAYNAKLAR.....	235
ÖZGEÇMİŞ.....	249



KISALTMALAR

AMD	: Asit Maden Drenajı
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller
DTG	: Diferansiyel termogravimetrik analiz
DTA	: Diferansiyel termo analiz
EDX	: Energy Dispersive X-Ray Analizi
EPA	: Environmental Protection Agency
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
SKKY	: Su kirliliği kontrolü yönetmeliği
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
TG	: Termogravimetrik analiz
WHO	: World Health Organization
XRD	: X ışını Difraktometresi



SEMBOLLER

dak	: Dakika
d₈₀	: Malzemenin %80'inin geçtiği elek açıklığı
d₅₀	: Malzemenin %50'sinin geçtiği elek açıklığı
emu	: Elektromanyetik birim
mS	: Milisiemens
mmol	: Mili molarite (1 mol/1000)
µmol	: Mikro molarite (1 mol/1000000)
ppm	: Parts per million (milyonda bir -mg/L)
pH	: Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
pHzpc	: Sıfır yük noktası
Oe	: Manyetizma birimi (Gauss)
sa	: Saat



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Madencilik aktivitelerine göre atıkların sınıflandırılması.	8
Çizelge 2.2 : Çeşitli sülfürlü flotasyon tesislerinin atık barajı sularının analizleri....	24
Çizelge 2.3 : Maden sanayii atık sularının alıcı ortama deşarj standartları.	27
Çizelge 2.4 : Kömür hazırlama, işleme ve enerji üretme tesisleri atık sularının alıcı ortama deşarj standartları.	27
Çizelge 2.5 : Su kalitesi sınıflandırılması.	28
Çizelge 3.1 : Adsorpsiyon sırasında zayıf asit ve bazların yüklü yüzeylere adsorpsiyonları sırasındaki elektrostatik etkileşim.	41
Çizelge 4.1 : Kırmızı çamurun kimyasal analizi.	64
Çizelge 4.2 : Uçucu külün kimyasal analizi.	65
Çizelge 4.3 : Kömür yıkama atıklarının boyuta göre kül dağılımı.	67
Çizelge 4.4 : Kömür yıkama atıklarının kimyasal analizi.	67
Çizelge 4.5 : Mermer atıklarının kimyasal analizi.	68
Çizelge 4.6 : Bor zenginleştirme atıklarının kimyasal analizi.	70
Çizelge 4.7 : Pirit atıklarının kimyasal analizi.	71
Çizelge 4.8 : Pirit külünün kimyasal analizi.	72
Çizelge 4.9 : Atık pillerin ve Mn sıyırma çözeltilisinin kimyasal analizi.	73
Çizelge 4.10 : Asit maden drenaj suyu kimyasal analizi.	74
Çizelge 4.11 : Bor konsantratörü proses suyu kimyasal analizi.	76
Çizelge 4.12 : Krom banyosu atık suyunun kimyasal analizi.	77
Çizelge 4.13 : TCLP testinin limit değerleri.	79
Çizelge 4.14 : Pirit külünün direkt liç analizi.	80
Çizelge 5.1 : Kullanılan adsorbentlerin yüzey alanı ve por analizleri.	102
Çizelge 5.2 : pH analizine göre reaktif seçimi.	106
Çizelge 5.3 : Atıkların TCLP analizi sonuçları.	107
Çizelge 5.4 : Kullanılan atıkların SPLP analizi sonuçları.	108
Çizelge 5.5 : Kullanılan atıkların EN-12457-2 analizi sonuçları.	109
Çizelge 5.6 : Çöktürme deneylerinin sonuçları.	110
Çizelge 5.7 : Kırmızı çamurun pH'ya bağlı olarak farklı iyonlar ile adsorpsiyon ve metal giderimi deney sonuçları.	115
Çizelge 5.8 : Uçucu külün pH'ya bağlı olarak farklı iyonlar ile adsorpsiyon ve metal giderimi deney sonuçları.	117
Çizelge 5.9 : Kömür yıkama atıklarının pH'ya bağlı olarak farklı iyonlar ile adsorpsiyon ve metal giderimi deney sonuçları.	119
Çizelge 5.10 : Bor zenginleştirme atıklarının pH'ya bağlı olarak farklı iyonlar ile adsorpsiyon ve metal giderimi deney sonuçları.	121
Çizelge 5.11 : Mermer atıklarının pH'ya bağlı olarak farklı iyonlar ile adsorpsiyon ve metal giderimi deney sonuçları.	123
Çizelge 5.12 : Pirit atıklarının pH'ya bağlı olarak farklı iyonlar ile adsorpsiyon ve metal giderimi deney sonuçları.	126
Çizelge 5.13 : Pirit küllerinin pH'ya bağlı olarak farklı iyonlar ile adsorpsiyon ve metal giderimi deney sonuçları.	128

Çizelge 5.14 : Kurşun adsorpsiyonunda karıştırma süresinin etkisi.....	130
Çizelge 5.15 : Arsenik adsorpsiyonunda karıştırma süresinin etkisi.....	132
Çizelge 5.16 : Krom adsorpsiyonunda karıştırma süresinin etkisi.....	133
Çizelge 5.17 : Pb başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	135
Çizelge 5.18 : As başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	136
Çizelge 5.19 : Cr başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	136
Çizelge 5.20 : Pb-As bileşiklerinden bazıları.....	138
Çizelge 5.21 : Kırmızı çamurun sıcaklığa bağlı As adsorplama kapasitesi.....	141
Çizelge 5.22 : Kırmızı çamurun sıcaklığa ve süreye bağlı As adsorpsiyonu.....	141
Çizelge 5.23 : Kırmızı çamurun sıcaklığa bağlı Pb adsorplama kapasitesi.....	142
Çizelge 5.24 : Kırmızı çamurun Pb adsorpsiyonunda süreye bağlı sıcaklığın etkisi.....	143
Çizelge 5.25 : Langmuir ve Freundlich izotermlerinden hesaplanan parametreler.....	146
Çizelge 5.26 : Langmuir ve Freundlich izotermlerinden hesaplanan parametreler.....	147
Çizelge 5.27 : Kinetik modellerden hesaplanan parametreler.....	148
Çizelge 5.28 : Kinetik modellerden hesaplanan parametreler.....	151
Çizelge 5.29 : Kırmızı çamurun As adsorplamasında termodinamik parametreler.....	152
Çizelge 5.30 : Kırmızı çamurun Pb adsorplamasında termodinamik parametreler.....	153
Çizelge 6.1 : Isıl aktivasyonun kırmızı çamurun adsorpsiyon kapasitesine etkisi... ..	156
Çizelge 6.2 : Isıl aktivasyonun kırmızı çamurun yüzey alanı ve por çapına etkisi.. ..	156
Çizelge 6.3 : Isıl aktivasyonun uçucu külün adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	157
Çizelge 6.4 : Isıl aktivasyonun atık piritin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	157
Çizelge 6.5 : Isıl işlemin kömür yıkama atığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.. ..	158
Çizelge 6.6 : Isıl işlemin kırmızı çamur-uçucu külün karışımının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	159
Çizelge 6.7 : Isıl işlemin kırmızı çamur-atık pirit karışımının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	161
Çizelge 6.8 : Isıl işlemin kırmızı çamur ve kömür atığı karışımının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	162
Çizelge 6.9 : Kırmızı çamur (KÇ)-atık pirit (AP)-kömür atığı (KA) karışımı oranlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	164
Çizelge 6.10 : Adsorbentlerin kapasitelerinin karşılaştırılması.....	165
Çizelge 6.11 : Katkıların KÇ-AP-KA hibrit adsorbentinin kapasitesine etkisi.....	165
Çizelge 6.12 : Isıl işlem süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	166
Çizelge 6.13 : Isıl işlem sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	167
Çizelge 6.14 : KÇ-UK hibrit adsorbentine ilave katkıların adsorpsiyona etkisi.....	169
Çizelge 6.15 : Kırmızı çamur uçucu kül ve KÇ-UK'ün adsorpsiyon kapasitesi.....	169
Çizelge 6.16 : NaOH konsantrasyonunun KÇ-UK'ün adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	169
Çizelge 6.17 : NaOH miktarının KÇ-UK'ün adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	169
Çizelge 6.18 : Isıl işlem süresinin KÇ-UK'ün adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	170
Çizelge 6.19 : Isıl işlem sıcaklığının KÇ-UK'ün adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	170
Çizelge 6.20 : KÇ-UK oranlarının değişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	170
Çizelge 6.21 : KÇ-UK'ün inkübasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	170
Çizelge 6.22 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentini oluşturan atıklarla karşılaştırmalı EDX analizi (wt%: ağırlıkça).....	173
Çizelge 6.23 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentinin karşılaştırmalı yüzey alanı analizi.....	175
Çizelge 6.24 : KÇ-UK hibrit adsorbentinin karşılaştırmalı EDX analizi.....	177
Çizelge 6.25 : Adsorbentlerin yüzey alanları.....	179

Çizelge 6.26 : $MnFe_2O_4$ üretiminde deneysel parametreler ve örnek kodları.	180
Çizelge 6.27 : $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin ısıtılma göre metal salınımı.	186
Çizelge 6.28 : $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin pH'ya göre metal salınımı.....	187
Çizelge 6.29 : $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin As ve Cu adsorpsiyon kapasitesi.	188
Çizelge 6.30 : Yüzey alanı ve por çapı/hacmi analizleri.	194
Çizelge 6.31 : $CaFe_2O_4$ üretiminde deney koşulları ve manyetizm sonuçları.	195
Çizelge 6.32 : $CaFe_2O_4$ nanopartiküllerinin pH salınım testi.....	197
Çizelge 6.33 : $CaFe_2O_4$ nanopartiküllerinin adsorpsiyon testi.....	197
Çizelge 7.1 : AMD suyunun iyileştirilmesine yönelik adsorpsiyon deneyleri.	204
Çizelge 7.2 : Proses suyunun iyileştirilmesine yönelik adsorpsiyon deneyleri.	205
Çizelge 7.3 : Krom atık suyunun iyileştirilmesine yönelik adsorpsiyon deneyleri.	208
Çizelge 8.1 : Katı atıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	217
Çizelge 8.2 : Metallerin pH'ya ve atık adsorbentlere bağlı giderim mekanizması.	218
Çizelge 8.3 : Atık adsorbentlerin ve karışımlarının adsorpsiyon kapasitesi.....	229
Çizelge 8.4 : Hibrit adsorbentlerin yapısal özelliklerinin karşılaştırılması.	230
Çizelge 8.5 : Nano adsorbentlerin yapısal özelliklerinin karşılaştırılması.	230



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Madencilğin her kademesinde oluşan atıklar.....	7
Şekil 2.2 : Uçucu külün kullanım alanları.....	13
Şekil 2.3 : Bor zenginleştirme atıklarının kullanım alanları.....	15
Şekil 2.4 : Cevher hazırlama tesislerindeki su döngüsü.....	24
Şekil 2.5 : Asit maden drenajı oluşumunun şematik gösterimi.....	25
Şekil 3.1 : Adsorpsiyonla ilgili temel tanımlar.....	34
Şekil 3.2 : Adsorpsiyonu harekete geçiren kuvvetler.....	34
Şekil 3.3 : Çözültideki mineral yüzeyini oluşan Stern ve Gouy tabakaları.....	39
Şekil 3.4 : Metal hidroksit yapıları bir adsorbent üzerine katyon adsorpsiyonunun modeli.....	40
Şekil 3.5 : Giles izotermi.....	45
Şekil 3.6 : İzotermilerin IUPAC Sınıflandırması.....	46
Şekil 3.7 : Adsorpsiyon difüzyonunun ve adımlarının şematik gösterimi (1: por difüzyonu, 2: yüzey difüzyonu, 3: adsorpsiyon, 4: desorpsiyon).....	51
Şekil 3.8 : Adsorpsiyon kolonu.....	53
Şekil 3.9 : Seçilmiş bazı düşük maliyetli adsorbentler.....	56
Şekil 3.10 : Kırmızı çamurun modifikasyon prosedürü-1.....	58
Şekil 3.11 : Kırmızı çamurun modifikasyon prosedürü-2.....	58
Şekil 4.1 : Kırmızı çamurun boyut analizi.....	64
Şekil 4.2 : Uçucu külün boyut analizi.....	65
Şekil 4.3 : Kömür yıkama atıklarının boyut analizi.....	66
Şekil 4.4 : Mermer atıklarının boyut analizi.....	68
Şekil 4.5 : Bor zenginleştirme atıklarının boyut analizi.....	69
Şekil 4.6 : Siirt Madenköy basitleştirilmiş tesis akım şeması.....	70
Şekil 4.7 : Pirit atıklarının boyut analizi.....	71
Şekil 4.8 : Pirit külünün boyut analizi.....	72
Şekil 4.9 : Atık pillerden selektif değerli metal kazanımı akım şeması.....	73
Şekil 4.10 : Asit maden drenaj suyu örnek alma noktası-1.....	74
Şekil 4.11 : Asit maden drenaj suyu örnek alma noktası-2.....	75
Şekil 4.12 : Asit maden drenaj suyu örnek alma noktası-3.....	75
Şekil 4.13 : ETİ Bor konsantratörü atık barajı örnek alma noktası.....	76
Şekil 4.14 : Krom kaplama banyosu.....	77
Şekil 4.15 : Krom kaplaması yapılmış (solda) ve yıkanmış (sağda) yüzey.....	77
Şekil 4.16 : Mikrodalga çözücü ve otoklav.....	78
Şekil 4.17 : Adsorpsiyon yönteminin şematik gösterimi.....	81
Şekil 4.18 : Adsorpsiyon kolonu.....	82
Şekil 4.19 : Pelet yapım makinası ve üretilen peletler.....	83
Şekil 4.20 : Hibrit adsorbent üretiminin akım şeması.....	84
Şekil 4.21 : Manganez ferrit nanopartikülü üretimi akım şeması.....	85
Şekil 4.22 : Kalsiyum ferrit nanopartikülü üretimi akım şeması.....	86
Şekil 5.1 : Kırmızı çamurun SEM analizi.....	89
Şekil 5.2 : Kırmızı çamurun EDX analizi (wt: ağırlıkça; at: atomik).....	90

Şekil 5.3 : Uçucu kül atığının SEM analizi.	90
Şekil 5.4 : Uçucu külün EDX analizi.....	91
Şekil 5.5 : Kömür yıkama atıklarının SEM analizi.....	91
Şekil 5.6 : Kömür yıkama atıklarının EDX analizi.....	92
Şekil 5.7 : Bor zenginleştirme atıklarının SEM analizi.	92
Şekil 5.8 : Bor zenginleştirme atıklarının EDX analizi.	93
Şekil 5.9 : Mermer atıklarının SEM analizi.....	93
Şekil 5.10 : Mermer atıklarının EDX analizi.....	94
Şekil 5.11 : Pirit atıklarının SEM analizi.....	94
Şekil 5.12 : Pirit atıklarının EDX analizi.....	95
Şekil 5.13 : Pirit külünün SEM analizi.....	95
Şekil 5.14 : Pirit külünün EDX analizi.....	96
Şekil 5.15 : Kırmızı çamurun XRD analizi.....	97
Şekil 5.16 : Uçucu külün XRD analizi.....	97
Şekil 5.17 : Kömür yıkama atıklarının XRD analizi.....	97
Şekil 5.18 : Bor zenginleştirme atıklarının XRD analizi.....	98
Şekil 5.19 : Mermer atıklarının XRD analizi.....	98
Şekil 5.20 : Pirit atıklarının XRD analizi.....	98
Şekil 5.21 : Pirit küllerinin XRD analizi.....	99
Şekil 5.22 : Kırmızı çamurun FT-IR analizi.....	100
Şekil 5.23 : Uçucu külün FT-IR analizi.....	100
Şekil 5.24 : Kömür yıkama atıklarının FT-IR analizi.....	101
Şekil 5.25 : Pirit atıklarının FT-IR analizi.....	101
Şekil 5.26 : Mermer atıklarının FT-IR analizi.....	102
Şekil 5.27 : Kırmızı çamurun TG-DTA-DTG analizi.....	103
Şekil 5.28 : Uçucu külün TG-DTA-DTG analizi.....	104
Şekil 5.29 : Atık piritinin TG-DTA-DTG analizi.....	105
Şekil 5.30 : Kömür yıkama atıklarının TG-DTA-DTG analizi.....	105
Şekil 5.31 : Metallerin pH'ya bağlı çöktürme deneyleri.....	110
Şekil 5.32 : pH'ya bağlı 0.31 mM (20 ppm) bakırın tür diyagramı.....	111
Şekil 5.33 : pH'ya bağlı 0.31 mM (20 ppm) çinkonun tür diyagramı.....	112
Şekil 5.34 : pH'ya bağlı 1.75 mM (20 ppm) kadmiyumun tür diyagramı.....	112
Şekil 5.35 : pH'ya bağlı 96.53 µM (20 ppm) kurşunun tür diyagramı.....	112
Şekil 5.36 : pH'ya bağlı 0.27 mM (20 ppm) As(V)'in pH'ya bağlı tür diyagramı..	113
Şekil 5.37 : pH'ya bağlı 0.38 mM (20 ppm) Cr(VI)'in pH'ya bağlı tür diyagramı.	113
Şekil 5.38 : Kırmızı çamurun katyonlar ve anyonlarla pH'ya bağlı adsorpsiyon deneyi sonuçları.....	115
Şekil 5.39 : Kırmızı çamurla metal gideriminde çöktürme-adsorpsiyon karşılaştırması.....	116
Şekil 5.40 : Uçucu külün katyonlar ve anyonlar ile pH'ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.....	117
Şekil 5.41 : Uçucu külle metal gideriminde çöktürme-adsorpsiyon karşılaştırması.....	118
Şekil 5.42 : Kömür yıkama atıklarının katyonlar ve anyonlar ile pH'ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.....	119
Şekil 5.43 : Kömür yıkama atıkları ile metal gideriminde çöktürme-adsorpsiyon karşılaştırması.....	120
Şekil 5.44 : Bor zenginleştirme atıklarının katyonlar ve anyonlar ile pH'ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.....	121

Şekil 5.45 : Bor zenginleştirme atıkları ile metal gideriminde çöktürme-adsorpsiyon deneylerinin karşılaştırması.....	122
Şekil 5.46 : Mermer atıklarının katyonlar ve anyonlar ile pH'ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.....	123
Şekil 5.47 : Mermer atıkları ile metal gideriminde çöktürme-adsorpsiyon karşılaştırması.....	124
Şekil 5.48 : Pirit atıklarının katyonlar ve anyonlar ile pH'ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.	126
Şekil 5.49 : Pirit atıkları ile metal gideriminde çöktürme-adsorpsiyon karşılaştırması.	127
Şekil 5.50 : Pirit küllerinin katyonlar ve anyonlar ile pH'ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.	128
Şekil 5.51 : Pirit külleri ile metal gideriminde çöktürme-adsorpsiyon karşılaştırması.	129
Şekil 5.52 : Kurşunun çeşitli atıklar ile karıştırma süresine bağlı adsorpsiyon sonuçları.	131
Şekil 5.53 : Arseniğin çeşitli atıklar ile karıştırma süresine bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.	132
Şekil 5.54 : Kromun çeşitli atıklar ile karıştırma süresine bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.	134
Şekil 5.55 : Adsorbentlerin Pb adsorplama kapasitesi.	135
Şekil 5.56 : Kırmızı çamurun tekli ve beraber iyon adsorpsiyonu.	137
Şekil 5.57 : Kömür yıkama atıklarının tekli ve beraber iyon adsorpsiyonu.	137
Şekil 5.58 : Pb-As Tür diyagramı (200 ppm As ve 200 ppm Pb).....	139
Şekil 5.59 : Kırmızı çamurun sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı As adsorpsiyonu.	141
Şekil 5.60 : Kırmızı çamurun As adsorpsiyonunda süreye bağlı sıcaklığın etkisi. .	142
Şekil 5.61 : Kırmızı çamurun sıcaklığa bağlı farklı Pb kapasitesi.....	143
Şekil 5.62 : Kırmızı çamurun Pb adsorpsiyonunda süreye bağlı sıcaklığın etkisi...	143
Şekil 5.63 : Kırmızı çamurun arseniği adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü.	144
Şekil 5.64 : Kırmızı çamur As adsorpsiyonunda Langmuir izotermi.....	145
Şekil 5.65 : Kırmızı çamur As adsorpsiyonunda Freundlich izotermi.	146
Şekil 5.66 : Kırmızı çamur Pb adsorpsiyonunda Langmuir izotermi.	147
Şekil 5.67 : Kırmızı çamur Pb adsorpsiyonunda Freundlich izotermi.....	147
Şekil 5.68 : Kırmızı çamur As adsorpsiyonunun 1. dereceden kinetik modeli.	149
Şekil 5.69 : Kırmızı çamur As adsorpsiyonunun 2. dereceden kinetik modeli.	149
Şekil 5.70 : Kırmızı çamur As adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli.	149
Şekil 5.71 : Kırmızı çamur Pb adsorpsiyonunun 1. dereceden kinetik modeli.....	150
Şekil 5.72 : Kırmızı çamur Pb adsorpsiyonunun 2. dereceden kinetik modeli.....	150
Şekil 5.73 : Kırmızı çamur Pb adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli.	151
Şekil 5.74 : Kırmızı çamur-arsenik sistemi için Van't Hoff Eğrisi.	152
Şekil 5.75 : Kırmızı çamur-kurşun sistemi için Van't Hoff Eğrisi.....	153
Şekil 5.76 : Kırmızı çamur arsenik sistemi için Arrhenius Eğrisi.	154
Şekil 5.77 : Kırmızı çamur kurşun sistemi için Arrhenius Eğrisi.....	154
Şekil 6.1 : Isıl aktivasyonun kırmızı çamur yüzey alanı ve adsorpsiyona etkisi.	156
Şekil 6.2 : Isıl aktivasyonun uçucu kül ile adsorpsiyona ve pH'ya etkisi.	157
Şekil 6.3 : Isıl aktivasyonun atık pirit ile adsorpsiyona ve pH'ya etkisi.	158
Şekil 6.4 : Isıl işlemin kömür yıkama atığı ile adsorpsiyona ve pH'ya etkisi.	159
Şekil 6.5 : Isıl işlemin kırmızı çamur-uçucu kül karışımının adsorpsiyon kapasitesine etkisi (KÇ: kırmızı çamur; UK: uçucu kül).	160

Şekil 6.6 : Isıl işlemin kırmızı çamur ve atık pirit karışımının adsorpsiyon kapasitesine etkisi (AP: atık pirit)	161
Şekil 6.7 : Isıl işlemin kırmızı çamur ve kömür yıkama atığının (KA) adsorpsiyon kapasitesine etkisi.	162
Şekil 6.8 : Kırmızı çamur ve diğer adsorbentlerle karışımlarının ısıl işlem karşılaştırılması (KÇ: kırmızı çamur; AP: atık pirit; UK: uçucu kül, KA: kömür yıkama atığı).	163
Şekil 6.9 : KÇ-AP-KA Oranlarının Pb -As adsorpsiyonuna ve pH'ya etkisi.	165
Şekil 6.10 : Katkıların adsorpsiyon kapasitesine etkisi.	166
Şekil 6.11 : Isıl işlem sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.	167
Şekil 6.12 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentın XRD analizi.....	171
Şekil 6.13 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentın SEM analizi.....	172
Şekil 6.14 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentın EDX analizi.....	172
Şekil 6.15 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentın FT-IR analizi.....	173
Şekil 6.16 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentının TG-DTA-DTG analizi.	174
Şekil 6.17 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentın karşılaştırmalı TG analizi.....	174
Şekil 6.18 : KÇ-UK hibrit adsorbentın XRD analizi.....	175
Şekil 6.19 : KÇ-UK hibrit adsorbentın SEM analizi.	176
Şekil 6.20 : KÇ-UK hibrit adsorbentın EDX analizi.	176
Şekil 6.21 : KÇ-UK hibrit adsorbentının FTIR analizi.....	177
Şekil 6.22 : KÇ-UK hibrit adsorbentın TG-DTA Analizi.	178
Şekil 6.23 : Adsorbentlerin karşılaştırmalı TG analizi.	178
Şekil 6.24 : Başlangıç malzemesinin $MnFe_2O_4$ 'ün manyetizmasına etkisi.	181
Şekil 6.25 : DTAB/Fe molar oranının manyetizma üzerine etkisi.	182
Şekil 6.26 : Yüzey aktif maddelerin manyetizma üzerine etkisi.	182
Şekil 6.27 : Isıl işlemin manyetizma üzerine etkisi.	183
Şekil 6.28 : A1) sentetik çöktürme, A2) atık çöktürme, B1) sentetik otoklav ile muamele, B2) atık otoklav ile muamele, C1) sentetik mikrodalga ile muamele, C2) atık mikrodalga ile muamele, D) kristalizasyon gelişiminin şematik gösterimi.	184
Şekil 6.29 : Tane şekline göre manyetizma değişimi.	185
Şekil 6.30 : Tane boyutu ile manyetizma arasındaki ilişki.	185
Şekil 6.31 : $MnFe_2O_4$ partiküllerinin farklı sıcaklık muamelesine göre As ve Cu adsorpsiyonu (YSF: yüksek sıcaklık fırını).....	188
Şekil 6.32 : $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin XRD analizi.	190
Şekil 6.33 : $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin 200 nm ve 20 nm'de SEM analizleri. ...	190
Şekil 6.34 : $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin boyut analizi.....	190
Şekil 6.35 : $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin EDX analizi (wt: ağırlıkça; at: atomik). 191	
Şekil 6.36 : As adsorplanmış $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin elementel haritalaması.	191
Şekil 6.37 : As adsorplanmış $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin EDX analizi.....	192
Şekil 6.38 : Cu adsorplanmış $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin elementel haritalaması.	192
Şekil 6.39 : Cu adsorplanmış $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin EDX analizi.	192
Şekil 6.40 : $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin FT-IR analizi.....	193
Şekil 6.41 : PVP ile nanopartiküldeki metal iyonlarının ilişkisinin mekanizması. .	194
Şekil 6.42 : Otoklavın ardından 300°C, 500°C, 700°C'lerde ısıl işlem gören $CaFe_2O_4$ nanopartiküllerinin SEM analizi.	195
Şekil 6.43 : Mikrodalgada üretilen $CaFe_2O_4$ nanopartiküllerinin SEM analizi.	196
Şekil 6.44 : $CaFe_2O_4$ nanopartiküllerinin EDX analizi.....	196

Şekil 6.45 : CaFe ₂ O ₄ nanopartiküllerinin As giderme verimi.	197
Şekil 6.46 : CaFe ₂ O ₄ nanopartiküllerinin XRD analizi.	198
Şekil 6.47 : CaFe ₂ O ₄ nanopartiküllerinin manyetizma analizi.	198
Şekil 6.48 : CaFe ₂ O ₄ nanopartiküllerinin FT-IR analizi.	199
Şekil 6.49 : Kalsiyum ferritin antibakteriyel özelliği.	200
Şekil 6.50 : Manganez ferritin antibakteriyel özelliği.	200
Şekil 6.51 : Kalsiyum ferritin alg büyümesine etkisi.	201
Şekil 6.52 : Manganez ferritin alg büyümesine etkisi.	201
Şekil 7.1 : pH'nın proses suyunu iyileştirme üzerinde etkisi.	206
Şekil 7.2 : Aktifleştirilmiş kırmızı çamurla proses suyunu iyileştirme.	206
Şekil 7.3 : Çeşitli adsorbentlerle yapılan proses suyunu iyileştirme.	206
Şekil 7.4 : Kolon adsorpsiyon sistemi.	209
Şekil 7.5 : KÇ-UK adsorbenti peletleri.	210
Şekil 7.6 : AMD suyunun kolonda KÇ-UK adsorbenti ile iyileştirilmesi.	210
Şekil 7.7 : AMD suyu, kolonda sarı-turuncu demir çökeltileri.	210
Şekil 7.8 : Kırmızı çamur peletleri.	211
Şekil 7.9 : Kırmızı çamur toz ve pelet adsorbentlerin kolonda bor proses suyu ile adsorpsiyonu.	212
Şekil 7.10 : KÇ-UK adsorbenti ile bor proses suyunun iyileştirilmesi.	212
Şekil 7.11 : Pelet pirit külü adsorbenti.	213
Şekil 7.12 : Krom atık suyunu kolon ile iyileştirilme deneyleri.	213
Şekil 8.1 : Atık adsorbentlerle pH'ya bağlı metal giderimi.	219
Şekil 8.2 : Metallerin giderim mekanizması.	219
Şekil 8.3 : Metallerin adsorbent yüzeyine adsorpsiyon mekanizması; A) iyon değişimi, B) elektrostatik çekim.	220
Şekil 8.4 : 20 ppm Cu iyonunun CO ₃ konsantrasyonuna bağlı tür dağılımı.	221
Şekil 8.5 : Metallerin kırmızı çamura adsorpsiyon sıralaması.	222
Şekil 8.6 : Anyonların adsorplanmasında pH'ya bağlı baskın türlerin ve mekanizmasının gösterimi.	223
Şekil 8.7 : Arseniğin çeşitli atık adsorbentlere adsorpsiyonu.	223
Şekil 8.8 : Piritin zeta potansiyelinin Ca, Mg, sülfat, As varlığında değişimi.	224
Şekil 8.9 : Piritin kireç varlığında arsenik adsorpsiyonu.	224
Şekil 8.10 : Arseniğin Ca konsantrasyonuna ve pH'ya bağlı tür dağılımı.	225
Şekil 8.11 : Uçucu külün arsenik adsorpsiyonu.	225
Şekil 8.12 : Kromun çeşitli katı atıklarla giderimi.	226
Şekil 8.13 : Atıkların su arıtımında değerlendirilme döngüsü.	233



ATIK SULARIN TEMİZLENMESİNDE MİNERAL KÖKENLİ ATIKLARDAN ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Endüstriyel büyüme su gereksinimini arttırmakta ve ortaya çıkan atık suların uygun niteliklere getirildikten sonra çevreye verilmesini gerektirmektedir. Çevre kirlenmesine neden olan atık sular içerisinde organik ve inorganik esaslı kirleticiler bulunmaktadır. İnorganik kirleticilerden ağır metaller, ortamda az miktarda bulunsalar dahi canlılar üzerinde olumsuz etkilere yol açarlar. Birçok endüstriyel alanda ve madencilik çalışmaları esnasında çeşitli karakterlerde katı ve sıvı atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu atıklar üretildiği prosese ve işletilen ana cevhere göre değişkenlik göstermektedir. Adsorpsiyon atık suların temizlenmesinde veya çözüldüğü metal kazanımında kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Çeşitli atıklarla selektif veya kollektif adsorpsiyon yapılması, bilinen ticari ürünlerin yerine mineral kökenli atıkların kullanılması, atık suların yine atıklarla temizlenmesi günümüzün önemli çevre problemlerine çözüm getirmeleri nedeniyle dikkat çeken konulardır. Bu çalışmanın amacı atık suların mineral kökenli atıklar ve bunlardan geliştirilen adsorbentlerle iyileştirilmesidir.

Bu doktora tezinde, kırmızı çamur, uçucu kül, kömür yıkama atığı, bor zenginleştirme atığı, mermer tozu atığı, atık pirit ve pirit külleri olmak üzere yedi farklı madencilik prosesi atığı kullanılmıştır. Adsorbat olarak, kurşun, çinko, bakır, kadmiyum, arsenik(V) ve krom(VI) iyonları ile incelemeler hem laboratuvarında üretilen sentetik hem de çeşitli faaliyetler sonucu çıkan gerçek atık sular ile yürütülmüştür. Gerçek atık su olarak, yüksek oranda ağır metal içeren asit maden drenaj suyu, arsenik ve bor içeren bor konsantratör tesisinden alınan proses suyu, krom(VI) içeren krom işleme suyu kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri laboratuvarında karıştırmalı ve kolon deney düzenekleri ile yapılmıştır. İlk olarak adsorbent olarak kullanılan maden atıklarının kimyasal, boyut, nem, XRD, FT-IR, SEM, EDX ve BET analizleri yapılarak kimyasal ve fiziksel özellikleri ortaya konmuştur. Karakterize edici liç testleri yapılmış, bu kapsamda Toksikite liç testi (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP), Sentetik çöktürme liçi (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, SPLP) ve Avrupa standart liç testi (EN 12457-2) prosedürleri uygulanmıştır. Bu testler sonucunda, çalışmada kullanılan atıkların yüz yıl içerisinde normal ve asidik çevre şartlarında zararlı bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır.

Laboratuvarında sentetik çözeltilerle yapılan ilk adsorpsiyon deneylerinde metallerin pH'ya bağlı çökmeleri de dikkate alınarak adsorpsiyon deneyleri ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar genelleştirildiğinde, pH 3-5 aralığında adsorpsiyonun, pH 5-7 arasında adsorpsiyon ve çöktürmenin, pH 7'nin üzerinde çoğunlukla çöktürmenin metallerin uzaklaştırılmasında etkin mekanizmalar olduğu ortaya konmuştur. Metallerin asidik pH'da adsorpsiyonu iyon değişimi veya

elektrostatik çekim sayesinde gerçekleşmektedir. Metallerin gideriminde etkili olan bir diğer mekanizma ise metal-karbonat bileşiklerinin oluşmasıdır. Özellikle asidik pH'larda mermer ve bor zenginleştirme atıklarının yapılarında bulunan karbonatların çözünmesiyle metal-karbonat bileşiklerinin meydana geldiği anlaşılmaktadır. Anyonlar (arsenik ve krom) asidik pH'larda aralarında elektrostatik veya kimyasal etkileşim sayesinde adsorbe olmaktadır. Genellikle asidik pH'larda anyonlar daha iyi adsorplanırken, pH yükseldikçe adsorpsiyon da düşmektedir. Ortamda yabancı iyonların bulunması durumunda istisnai durumlar ortaya çıkabilir.

Sonraki deneylerde adsorpsiyonda süre, sıcaklık ve iyon derişimi parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre metal iyonlarının hızlı, anyonların ise daha yavaş adsorbe olduğu bulunmuştur. Adsorbentler arasında en yüksek kurşun adsorplama kapasitesine sahip olan kırmızı çamur (98.99 mg/g), en az ise pirit külüdür (18.40 mg/g). Arsenik en iyi kırmızı çamura adsorplanırken (40.52 mg/g), krom da pirit külüne (10.22 mg/g) adsorplanmaktadır. Kullanılan atıklar arasında mermer tozu ve bor zenginleştirme atıklarının sadece metalleri adsorpladığı bulunmuştur. Anyon ve katyonların ortamda birlikte bulunmaları bir sinerji oluşturarak giderme verimlerini arttırmıştır. Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde; sıcaklık arttıkça anyonların adsorpsiyonunun azaldığı, katyonların adsorpsiyonunun ise arttığı görülmüştür. Desorpsiyon çalışmalarında kırmızı çamurun arseniği adsorpsiyonundan sonra beş döngü sonucunda adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık olarak %50 oranında düştüğü bulunmuştur.

Arsenik ve kurşun iyonlarının adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde, bu iyonların adsorpsiyonlarının Freundlich izotermine uyum sağladığı görülmüştür. İyonların genellikle ikinci dereceden kinetik modele uyum gösterdiği bulunmuştur. Yapılan termodinamik hesaplamalar, As ve Pb'nin kırmızı çamura adsorpsiyonunun kendiliğinden gelişen kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

Atıklardan yeni adsorbent geliştirilmesi amacıyla önceki çalışmalarda en iyi adsorpsiyon sonuçları veren atıklar çeşitli sıcaklıklarda aktive edilerek adsorpsiyon kapasiteleri artırılmaya çalışılmıştır. Yapılan deneylerde atık adsorbentlerin hepsinde 400°C'ye kadar adsorpsiyon kapasitesi artışı gözlenirken, artan sıcaklıkla birlikte kapasiteler yeniden düşmüştür.

Atık adsorbentler karıştırılarak yüksek sıcaklık fırınında ısıl işleme sokulduklarında bir sinerji oluşturdukları ve tek başlarına ve ısıl işlem görmemiş durumları ile kıyaslandığında daha fazla adsorpsiyon kapasitesine ulaşabildikleri saptanmıştır. Özellikle kırmızı çamur-atık pirit-kömür yıkama atığı ve kırmızı çamur-uçucu kül karışımlarının orjinallerine kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği ortaya konmuştur. Bu sonuçlardan yola çıkılarak; iki veya üç atık adsorbent karıştırılarak hibrit adsorbentler üretilmiştir.

Kırmızı çamur, atık pirit ve kömür yıkama atığı (KÇ-AP-KA) hibrit adsorbentinin su ilavesi ve 400°C'de ısıl işleme tabi tutulması sonucunda adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Kırmızı çamur ve uçucu kül (KÇ-UK) hibrit adsorbenti NaOH ilave edilerek 400°C'de ısıl işlem uygulandığında zeolitik yapı meydana geldiği XRD analizleri ile belirlenmiştir. Yeni üretilen hibrit adsorbentlerin incelenen atıklar içerisinde Pb ve As giderimi için en yüksek kapasiteli adsorbentler olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca bu çalışma kapsamında atıklardan nano boyutlu manyetik özellikte adsorbentler geliştirilmiştir. Çalışmanın bu kısmında pirit külleri, mermer atıkları ve pil atıkları kullanılarak manganez ferrit ve kalsiyum ferrit nanoadsorbentleri

üretimiştir. Bu adsorbentlerin yapıtaşı olan nanopartiküller hidrotermal yöntemle, organik madde ve ultrasonik titreşim eşliğinde çöktürme yapılarak sentezlenmiştir. Üretilen nanopartiküllerin arsenik ve bakır adsorpsiyonuna iyi cevap veren, aynı zamanda da antibakteriyel ve canlı yaşamına zararsız adsorbentler olduğu ortaya konmuştur.

Gerçek sularla yapılan çalışmalarda Balıkesir Balya bölgesinden alınmış olan asit maden drenaj suyu, ETİ Bor Hisarcık konsantratöründe kullanılan arsenik ve bor içeren proses suyu, krom kaplama yapılan banyodan krom atık suyu olmak üzere üç farklı kompozisyona sahip su kullanılmıştır. Asit maden drenaj suyunda yüksek miktarda 1352 ppm Fe, 1423 ppm Zn ve 173.7 ppm Mn bulunmaktadır. Karıştırmalı adsorpsiyon deneylerinde, asit maden drenaj suyu için en iyi sonuçlar mermer atıkları ile elde edilmiştir (0.17 ppm Fe, 639.1 ppm Zn, 158.8 ppm Mn). Asit maden drenaj suyunun iyileştirilmesi için yapılan kolon adsorpsiyonu deneylerinde KÇ-UK hibrit adsorbenti kullanılarak iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Bor konsantratöründen alınan proses suyunun içeriğinde 81.66 ppm arsenik ve 550 ppm bor tespit edilmiştir. Karıştırmalı adsorpsiyon deneylerinde, arsenik ve bor gideriminde KÇ-UK hibrit adsorbentinin diğer atık adsorbentlerden daha etkili olduğu görülmüştür (0.32 ppm). Kolon adsorpsiyonu deneylerinde aktifleştirilmiş kırmızı çamur ve KÇ-UK hibrit adsorbenti kullanılmıştır. Yapılan deneylerde küçük boyutlu kırmızı çamur peletlerinin adsorpsiyonda daha iyi cevap verdiği ortaya konmuştur. KÇ-UK hibrit adsorbentleri küçük boyutlu kırmızı çamur peletleri ile yakın sonuç vermiştir.

Krom banyosu atık suyunda 58.92 ppm toplam Cr (36.44 ppm Cr⁺⁶, 22.48 ppm Cr⁺³) bulunmaktadır ve iyileştirilmesi için çeşitli adsorbentler kullanılmıştır. Bu kapsamda yapılan karıştırmalı adsorpsiyon ve kolon deneylerinde en iyi krom giderme kapasitesine pirit külü ile ulaşılmıştır (0.068 ppm).

Madencilik faaliyetleri sonucu ortaya çıkan atıklar ile yapılan bu çalışmaların amacı, geri kazanımının artırılarak doğal kaynakların korunması, atık içerisinde yer alan yeniden kullanılabilir maddelerin kurtarılmasıdır. Böylece çevreye dolayısıyla da insana zararlı olan maddeler ortadan kaldırılır veya daha zararsız hale getirilebilir. Bu tez kapsamında da akışkan ortamda kolay mobilize olan zararlı iyonların daha kararlı olan katı ortama taşınması adsorpsiyon çalışmaları ile sağlanmaya çalışılmıştır. Hem sentetik çözeltiler hem de gerçek atık sular ile yürütülen deneylerde, mineral kaynaklı adsorbentler kullanılarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Böylece özellikle madencilik sektörü kendi üretimi sonucu açığa çıkan tanıdık katı malzemelerini kullanarak atık su iyileştirilmesine çözüm üretebilecektir. Yapılan bu doktora tezi, günümüzde ve gelecekte maden işletmelerinin önemli problemlerinden olan hem atık suların iyileştirilmesi hem de mineral kökenli atıkların ticari adsorbentler haline dönüştürülmesi konusunda yeni bir bakış açısı sunmaktadır.



DEVELOPMENT OF MINERAL BASED ADSORBENT FROM WASTE MATERIALS FOR WASTEWATER TREATMENT

SUMMARY

As the industrial and domestic wastewaters are increasing, the need for water resources in the world is increasing day by day. Some pollutants in water transform into harmless material in a reasonable time while others cannot or take long time for mineralization. Heavy metals which do not turn into harmless materials, can reach to human body by different food chains and may cause toxicity and cancer disease. Some industrial waste waters contain cadmium, chromium(VI), mercury, lead, which have detrimental effect on fauna and flora. Iron, copper, nickel and zinc have medium effect on environmental health. Therefore, if wastewaters containing such heavy metals are not treated before discharging in to water streams such as lakes, rivers, sewage etc. is dangerous and contains life-threatening hazards for the environment.

Recovery and recycling are the best environmental solution to save raw materials and to reduce the amount of industrial waste materials, and consequently the environmental pollution. Therefore, the development of innovative, environmentally friendly technologies are extremely important. The produced alternative product from waste material represents an alternative recovery option, which could be interesting for green material synthesis. Minimizing waste generation and using wastes to produce useful by products while maintaining economic viability must be a goal for new technologies. For instance, the processing of metallurgical wastes and recovery of valuable components and in some cases converting them into useful compounds not only reduces pressure on ponds and landfills but also offsets the cost of environmental protection. However, wastes generated from mineral processing plants may include some toxic heavy metals that could be transferred to soil and water resources and cause harmful environmental impacts. Nowadays, there are numerous studies about recycle of waste or byproducts and insertion them into an alternative product.

The aim of this study is remediation of wastewaters with mineral-based wastes or, adsorbents developed from mining wastes. On this base, seven different waste samples such as red mud, fly ashes, coal washery wastes, boron concentration wastes, marble dusts, waste pyrites and pyrite ashes are used in this study. Artificial and real waste water samples containing lead, zinc, copper, cadmium, arsenic and chromate ions were employed as target ions to remove from solutions by adsorption method. High concentration heavy metal containing acid mine drainage water, boron and arsenic containing water and chromate bearing electroplating waters were the real wastewater samples that are used as real waste water samples.

Firstly, mineral based adsorbents are characterized with chemical, particle size, moisture, XRD, FT-IR, BET, TG-DTA-DTG, SEM and EDX analyses. Some

leaching procedures are applied such as Toxicity Characteristic Leaching Procedure, (TCLP), Synthetic Precipitation Leaching Procedure, (SPLP) and European leaching test (EN 12457-2). According to these procedures, these waste adsorbents found to be non-hazardous to environment by means of metal release in 100 years at normal and acidic environmental conditions.

Before adsorption, precipitation test was applied to identify whether metal removal was accomplished by adsorption or precipitation. The adsorption of the metal ions Pb, Cd, Zn, Cu removal were increased with pH rising. Above pH 7, 90% of the metals removed from solution. Arsenic adsorption on red mud found 99% at pH 5.5 and decreased apart from this pH. Chromate adsorption was increased with the decrease of pH but the highest removal was found lower than 20%, which was found as very low. Cu and Cd removal was found as 95% above pH 7 and Zn-Pb removal was found as 85% above pH 7 with fly ash adsorbent. The optimum pH was chosen as 5 for the metal removal, which was provided 85% metal removal. Chromate adsorption was not achieved with fly ash; arsenic removal was found 70% at pH 4. Increasing pH caused negative effect on arsenic adsorption however above pH 8, the arsenic removal increased again. The metal ions were adsorbed on waste pyrite 90% above pH 7 and adsorption efficiency increased with increasing pH. The chromate adsorption efficiency was increased as the pH decreased and found 27% at pH 3. Arsenic adsorption was got highest value at pH 5, and decreased at other pH's with waste pyrite. Pb adsorption found as 99% above pH 4 and other metal ions adsorptions were found as 99% above pH 7 except Cd with pyrite ash. The Cd ion adsorption found highest above pH 9. Chromate adsorption was increased with the decrease of pH and found 30% at pH 3. Arsenic adsorption made a peak at pH 5 as 70% and decreased at other pH values. Waste pyrite and pyrite ash showed similar adsorption behavior towards to metal ions and anions. The adsorption efficiencies were lower with waste pyrite, thus oxidizing sulfide iron mineral to iron oxides, increased the adsorption efficiencies despite low surface area of pyrite ash. Pb adsorption on marble dust was found above 80% at pH 3 and increased with increasing pH. The removal of Cu and Cd ions were found 99% at pH 7. Zn adsorption on marble dust got highest at pH 9. The chromate and arsenic adsorption on marble dust was very low even not adsorbed. Pb adsorption on coal waste was found above 95% at pH 4 and decreased with increasing pH. The adsorption efficiency of other metals got highest value at pH 7. The chromate and arsenic ions were not adsorbed on coal waste. The effect of pH for adsorption of ions on boron enrichment waste was investigated. At pH 5 Cu and Pb ions were adsorbed as 99% on boron enrichment waste and at pH 7, Zn and Cd ions were adsorbed as 99% efficiency. The arsenic and chromate anions were not adsorbed onto boron enrichment waste.

As a general result, it is found that metal removal was provided by adsorption between pH 3-5, both adsorption and precipitation between pH 5-7 and precipitation above pH 7. The adsorption of metal ions was provided by electrostatic attraction or ion exchange mechanism. Si-O-Si bond of adsorbents causes electrostatic attraction. The other metal removal mechanism was provided by forming metal-carbonate compounds. Especially in acidic pH values, dissolving of carbonates from marble dusts and boron processing tailings causes metal removal by metal-carbonates. Meanwhile, anion adsorption is accomplished by electrostatic or chemical attraction in acidic pH. Anion removal was very low due to -2 valance state or never provided

because of chemical reactions. After testing pH effect, mixing time, temperature and adsorbate concentration parameters were investigated.

Pb adsorption on to mineral wastes was investigated in different mixing times. pyrite ash, marble dust and red mud were provided 99% removal with increasing stirring time and 92% adsorption efficiency were achieved with boron enrichment waste and fly ash at 24 hours. The adsorption efficiency of Pb with coal waste was increased from 38% to 82% at 24 hours. The interesting result were obtained with waste pyrite, Pb adsorption was increased in 120 min and decreased at further stirring time and found 55% at 24 hours.

The As adsorption on to mineral wastes was investigated in different mixing times. As adsorption onto red mud was investigated at pH 5.5, the adsorption efficiency was found as 97.8% at 5 min and 99.95% at 24 hours. Fly ash was used for another waste mineral for arsenic adsorption at pH 4, the efficiency was found as 64% at 5 min and 98.5% at 24 hours. As adsorption experiments were conducted at pH 5 with calcined and waste pyrite and efficiencies were found as 55% and 79% respectively. Boron enrichment waste was used another adsorbent at pH 6 and efficiency was increased from 1% to 15% in 24 hours. Coal waste was not found as an effective adsorbent for arsenic removal, even 24 hours.

Chromate adsorption onto mineral wastes was investigated at different mixing times. Red mud, pyrite ash, waste pyrite and coal waste showed chromate adsorbing capability. The highest adsorption efficiency were obtained with waste pyrite as 99.5% at the end of 24 hours. Pyrite ash and waste pyrite showed similar tendency for chromate adsorption, and 93.8% efficiency were obtained at 24 hours. 20% and 37% adsorption efficiencies were obtained with red mud and waste coal. Other adsorbents such as, marble dust, boron enrichment waste, fly ashes were not efficient for chromate adsorption. The reason for this difference induced from the reductive properties of these adsorbents. As a result metals were found to adsorb in shorter time than anions. The presence of anions and metals together, increased the adsorption. Metal adsorption was increased and arsenic adsorption was decreased while temperature was increased.

The adsorption capacity of the mineral adsorbents were determined with increasing ion concentrations at fixed experimental conditions. As a result it is found that, red mud has the highest Pb adsorption capacity (98.99 mg/g) and pyrite ash has the lowest one (18.40 mg/g). The highest arsenic adsorption is obtained with red mud (40.52 mg/g) while the highest chromate adsorption is found with pyrite ash (20.22 mg/g).

In desorption experiments, arsenic desorption was provided with alkali solution from red mud and 13% capacity is lost after re-cycled red mud was used for adsorption. It is found that the red mud adsorbents could be used for after desorption, and as a result 50% of capacity was lost after 5 cycle of adsorption-desorption-adsorption tests.

Adsorption isotherms and kinetic models were applied for arsenic and lead adsorption onto red mud. Freundlich isotherm was found to explain adsorption mechanism of arsenic and lead better than Langmuir isotherm; which means adsorption not occurs by single layer but it is a heterogen system. Adsorbates found to have second order kinetic model According to thermodynamic calculations, arsenic and lead adsorption occurs spontaneously and their adsorption type as found as chemisorption.

For development of new adsorbents from waste adsorbents, red mud, fly ash, waste pyrite and coal washery wastes were chosen due to their high adsorption capacities. Their adsorption capacities were increased by activation with thermal applications at various temperatures. Adsorption capacities increased up to 400°C due to increase of surface area. Above 400°C, the adsorption capacities decreased due to increasing of oxidation rate and changing adsorbents crystal structure from amorphous to vitreous. Higher adsorption capacities obtained by application of thermal treatment waste adsorbents together. Especially red mud-waste pyrite mixture and red mud- fly ash mixtures gave better results than their individual use. According to these results hybrid adsorbents were produced by two or three different waste adsorbents were mixed and activated by thermal treatment. First hybrid adsorbent KÇ-AP-KA, was produced by mixing red mud- waste pyrite and coal washery waste together. The adsorption capacity was increased by adding water in thermal activation. Other hybrid adsorbent KÇ-UK produced from red mud-fly ash mixture by adding NaOH. Zeolitic structures were detected by XRD analyses and this adsorbent was found to have highest adsorption capacity in this study (117.97 mg/g As, 199.39 mg/g Pb).

Lastly, nano adsorbents which were adsorptive and magnetic, were developed from waste adsorbents. Within this scope, manganese ferrite nanoparticles and calcium ferrite nanoparticles were produced from pyrite ash, marble dust and Li-ion batteries wastes. Nanoparticles were synthesized upon the method of ultrasonic wave and surfactant assisted hydrothermal synthesis. It is found that, microwave treatment provides better magnetic feature than autoclave treatment and sintering. The synthesizing method of microwave and autoclave was found to be ineffective in case of adsorbing capability of the materials, but effective in magnetic character. It was clear that increasing sintering temperature decreased the adsorbing capability, while increasing magnetism of nanoparticles. In addition the amount of organic solvent and oxidizing agent are found to be effective in structure of nanoparticles. The adsorption capacities of calcium nanoparticles were investigated to remove arsenic from solutions, the highest arsenic removal capacity is obtained by microwave treated calcium ferrite nanoparticles. The adsorption capacity of manganese ferrite nanoparticles were determined as 55.55 mg/g As and 78.31 mg/g Cu. After adsorption, antibacterial study has been done. It is found that nano adsorbents have been found to be antibacterial and non-hazardous to living life.

Three different composition of real wastewater samples were used in this study. Acid mine drainage water from Balıkesir Balya old waste region, process water which contains arsenic and boron, from Eti Boron Hisarcık Boron concentrator plant, lastly chromate containing electroplating waste water were used as water samples.

Acid mine drainage (AMD) water had high concentration of metals such as 1352 ppm Fe, 1423 ppm Zn and 173.7 ppm Mn. Activated red mud, waste pyrite, coal washery waste, fly ash, boron enrichment waste, marble dust, KÇ-UK and KÇ-AP-KA hybrid adsorbents were used for treatment of acid mine drainage water. The best results as 0.17 ppm Fe, 639.1 ppm Zn, 158.8 ppm Mn were obtained with marble dusts in batch adsorption experiments. KÇ-UK hybrid adsorbent was pelletized after used in column adsorption. It is found that Zn and Mn capacities of column were filled up in a short time. Iron removal was obtained firstly precipitation due to alkali character of pellets, and after adsorption.

The process water contains 81.66 ppm arsenic and 550 ppm boron, activated red mud, waste pyrite, coal washery waste, fly ash, KÇ-UK and KÇ-AP-KA adsorbents

were employed for the treatment. It is found that KÇ-UK hybrid adsorbent was more effective than others for removing of arsenic and boron in batch adsorption experiments, and the residual concentrations were analyzed as 0.32 ppm As and 482 ppm B. Activated red mud and KÇ-UK adsorbents were shaped as pellets, and were used in column adsorption experiments. It is found that small sized pellet red mud adsorbents more efficient than bigger ones, and both adsorbents (KÇ-UK and red mud) gave similar results.

Pyrite ashes, activated red mud, waste pyrite, coal washery waste, KÇ-UK and KÇ-AP-KA adsorbents were employed as adsorbents in batch and column adsorption for treating of chromite containing electroplating wastewater. This wastewater contains 58.92 ppm total Cr (36.44 ppm Cr⁺⁶, 22.48 ppm Cr⁺³). The minimum metal concentration (0.068 ppm) was obtained with pyrite ash.

According to findings of this PhD study, the remediation of both artificial and real wastewaters show successful results in the remediation was successfully accomplished by using mineral derived adsorbents. The aim of the studies conducted with wastes of mining processes will lead to protection of natural sources by increasing recycling, recovering the metals, removing the harmful substances from aquatic phase (which is more mobile) and making them more harmless. Therefore, the mining industry will be able to produce solutions for waste water treatment using familiar solid materials, which are the result of their own production processes. This doctoral thesis presents a new perspective on the remediation of wastewater, which is one of the major problems of mining industry in the future and today, and production of commercial adsorbents from well known or not studied mineral wastes.



1. GİRİŞ

Doğal kaynakların hızla tüketimi ve hızla artan atıkların miktarı, çevre konusunda ciddi çözümler üretilmesi gereken konulardır. Çözümlerin başarıya ulaşabilmesi için aslında iki temel kuralın daima uygulanması gerekmektedir. Bunlar;

- Çevre dostu (yeşil) ürünler üretmek,
- Yeniden kazanım ve atık yönetimi için etkili teknikler geliştirmektir.

Atıklar bir ülkenin gelişmişliğinin göstergesidir. Birincisi atık oluşumu, kaynakların ne kadar verimli kullanıldığını gösterir; ikincisi de ekonomik ve çevresel açıdan uzaklaştırılması gerektiğini ve bunun ne kadar başarıldığını gösterir. Atıklar yok edilmesi gereken değil, yeniden kazanılması gereken ve başka bir sektörün kaynağı olabilecek ikincil hammaddelerdir.

Çevre ve madencilik birbirlerini tamamlayan iki ana unsurdur. Madencilik faaliyetlerinin çevre ile uyumlu gerçekleştirilmesi çok önemli bir konudur. Türkiye çeşitli maden kaynakları bakımından zengin bir ülkedir ve madencilik faaliyetleri neticesinde ortaya çıkacak problemlerin en aza indirgenmesi gerekmektedir. Madencilik faaliyetleri esnasında ve sonrasında yaşanan çevresel olumsuzlukların giderilmesi veya atıkların yeniden kazanımına yönelik iyileştirme ve kullanım için planlar yapılması üzerinde durulması gereken önemli konulardır. Atıkların uygun bir şekilde değerlendirilmesinde elde edilecek avantajları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür (Karadeniz, 1996):

- Atıkların stoklanmasından doğan sorunları ve stoklama maliyeti azalacaktır.
- Çevre kirliliği en az seviyeye inecektir.
- Üretilen yeni ürünle ek bir kazanç elde edilecektir.
- Atıkların yer altı ve yer üstü sularını kirletmesi önlenecektir.

Doğaya bırakılan, uzun yıllar çevre ile temas eden ve kullanılabilir ürüne dönüştürülemeyen her türlü atık çeşidi canlı hayatı ve çevre için risk oluşturmaktadır. Çevreye bırakılan atıklar arasında, sıvı atıklar çok önemli bir yer tutmaktadır. Sıvı atıkların nicelik ve nitelik açısından en önemli kaynağı endüstriyel atık su deşarjı

yapan sektörlerdir. Endüstriyel atık sular genellikle deniz, göl ya da akarsulara deşarj edilmektedir. Sıvı atıkların özellikleri kaynaklarına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Madencilik üretim ve zenginleştirme faaliyetleri (metal ve endüstriyel hammaddeler, kömür hazırlama ve enerji üretim tesisleri) ve metalürji tesisleri metal içeren sıvı atıkların üretildiği en önemli sektörlerdir. Canlı hayatı için zehirli olan Pb, Cu, Zn, Cd, Ni ve As gibi iyonlarının çoğu 1 ppm sınırında öldürücü olarak kabul edilmektedir.

Madencilik sektöründe sıvı atıkların yanı sıra birçok katı atık da çıkmaktadır. Bu katı atıkların birçoğu depolanarak doğaya terk edilmektedir. Madencilik neticesinde ortaya çıkan atıkların çoğunluğu ince boyutlu, uygulanan prosese bağlı olarak asidik veya bazik karakterli olabilmektedir. Türkiye’de termik santrallerden çıkan uçucu küller, kömür yıkama tesislerinden çıkan tükener alt akımı ince boyutlu çoğunlukla kil içerikli kömürlü atıklar, alüminyum işletmelerinden Bayer prosesi sonucu ortaya çıkan ince boyutlu yüksek alkali alüminyum ve demir içeren atıklar (kırmızı çamur), birçok bakır kurşun ve çinko minerallerinin flotasyonla zenginleştirilmesi neticesinde atıkta bırakılan ince boyutlu ve reaktifli pirit atıkları, sülfürik asit üretiminden açığa çıkan piritik küller ve özellikle Akdeniz Bölgesi’nde mermer işletmeciliğinden kaynaklanan mermer atıkları ülkemizdeki belli başlı madencilik, cevher hazırlama ve zenginleştirme ve metalurjik prosesler neticesinde oluşan katı atıklardandır. Bu katı atıkların değerlendirilmesi ve ekonomiye kazandırılması son zamanlarda üzerinde durulan önemli bir konu haline gelmiştir. Bu katı atıklardan yan ürün geliştirilmesi hem tesislerin atık hacmini azaltacak hem de çevresel sorun olan bu atıkların değerlendirilebileceği bir alan yaratacaktır.

Birçok endüstriyel alanda ve madencilik çalışmaları esnasında ortaya çeşitli karakterlerde atık sular da çıkmaktadır. Bu suların iyileştirilmesinde çok çeşitli yöntemler uygulanmaktadır ve adsorpsiyon da bunlardan biridir. Sulardaki zararlı iyonlarının mineral kökenli atıklara adsorplanması konusu hem çevresel hem de ekonomik açıdan büyük katkı sağlaması nedeniyle ilgi çeken araştırma konularından biridir. Çok fazla asidik veya alkali olmaları, çok ince boyutta olmaları, adsorpsiyon kapasitelerinin düşük olmaları gibi birtakım dezavantajları nedeniyle uygulamada pek fazla yer bulamamış olan bu atıkların daha da geliştirilmesi gerekmektedir.

Ülkemiz açısından bir değerlendirme yapıldığında; atık durumunda bulunan alüminyum üretiminden oluşan kırmızı çamur, kömürün zenginleştirilmesinden oluşan atık kömür, kömürün enerji santrallerinde yakılmasından meydana gelen uçucu kül, sülfürlü metalik cevherlerin zenginleştirme sonrası oluşan atık pirit ve cevher hazırlama prosesi sonucu oluşan atık borlar gibi birçok atık malzeme üretim sonunda büyük miktarlarda ortaya çıkmaktadır. Mineral içerikli bu atık malzemelerin adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi, tek tek ve birlikte kullanımlarının adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması için iyileştirme çalışmalarının yapılması bu tez kapsamında incelenen konular arasındadır.

Bu katı atık malzemelerin atık suların temizlenmesinde kısmi uygulamaları olmasına rağmen, nano teknoloji ile beraber özelliklerinin iyileştirilerek kullanılmasına yönelik çok az çalışma bulunmaktadır. Ülkemizde nanopartiküller ve nanopartikül takviyeli malzemeler ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Son yıllarda nanopartikül üretimine yönelik çalışmalar olmasına rağmen, disiplinler arası bir çalışma olan bu konuda hem maden ve cevher atıklarının azaltılmasına hem de atık suların iyileştirilmesine yönelik nano teknolojik uygulamalar çok kısıtlıdır.

Bu tez çalışmasında mineral atıkların özellikleri iyileştirilerek ya da bu atıklardan yeni adsorbentler üretilerek zararlı iyonlar içeren atık suların iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Böylece çevreye zarar veren ve kaldırılması gereken mineral atıklar ile sulardaki zararlı iyonlar giderilecektir. Sonuç olarak hem katı atıklar ekonomiye bir katkı maddesi haline dönüştürülecek hem de çevresel açıdan önemli bir konu olan su kirlenmesi probleminde de önemli bir çözüm bulunmuş olunacaktır.

1.1 Tezin Amacı

Tezin ana amacı atık suların temizlenmesi için mineral kökenli atıklardan adsorbent malzeme geliştirilmesidir. Bu amaca yönelik olarak hem katı atıkların adsorplama özellikleri tespit edilmiş, hem de bu özellikler geliştirilmeye çalışılmıştır. Kullanılan atık malzemelerin asitlik veya alkalilik oluşmasına neden olması, çok ince boyutlu olmaları ve adsorpsiyon kapasitelerinin düşük olması gibi birtakım olumsuzlukları uygulamada kullanımlarını kısıtlamaktadır. Bu tez çalışmasında modifikasyon işlemleri uygulanarak kullanımı kolay, kapasitesi yüksek ve ucuz ticari ürünlerin elde edilmesi hedeflenmektedir. Bunun içinde atık mineraller tek başlarına veya

karişımlar halinde çeşitli modifikasyon işlemleri uygulanarak adsorpsiyon kapasitesi yüksek ve olumsuz özellikleri giderilmiş evre dostu ve ekonomik ürünler halinde üretilmeye çalışılmıştır. Modifikasyon işlemlerinde katkı maddeleri, termal prosesler ve peletleme çalışmaları yer alacaktır. Bu rnlerin karişık iyonların bir arada bulunduğu sistemler üzerinde denenmesi ve uygun proseslerin (kullanılacak malzeme cinsleri, adsorpsiyon süreleri, rejenerasyon, en son çıkan ürünlerin değerlendirilmesi vs.), ortaya konulması ve öneriler getirilmesi hedeflenmektedir. Literatürde tek tek atık sulardaki metallerin uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar çok fazla olmasına rağmen karişık su sistemleri ve gerçek sular üzerindeki çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Bu tez kapsamında önce ayrı ayrı metallerle daha sonra farklı gerçek atık sularla çalışılması hedeflenmektedir. Çalışmanın bir diğer hedefi ise atıklardan u ürün elde etmektir. Bu kapsamda ise nano yapılı adsorbent üretimine yönelik çalışmalar yürütülmüştür.

Bu alışma ile özellikle madencilik ve cevher hazırlama-zenginleştirme faaliyetleri sonucu ortaya çıkan ve suların kirlenmesine neden olan zararlı metal iyonların uzaklaştırılmasında yine bu alanda üretilen katı atıklar kullanılacaktır. Suların temizlenmesinde kullanılacak katı atıkların özelliklerinin belirlenmesi ve yeni ürünlerin geliştirilmesi üzerinde çalışılacaktır. Böylece, sektör kirli su sorununu sahip olduğu ve daha tanıdaık malzemelerle zebilecektir. Ayrıca yan ürün olarak üreteceği bu malzemeleri, benzer sorunu olan başka sektörlere de satarak bir yan gelir elde edebilecektir.

1.2 Tezin Kapsamı

Bu çalışmada atık suların temizlenmesi amacıyla madencilik, cevher zenginleştirme ve metalürji atıkları olan, uçucu kül, kömür yıkama atıkları, kırmızı çamur, mermer atıkları, bor zenginleştirme atıkları, pirit atıkları ve pirit küllerinin adsorpsiyon özellikleri incelenmiş ve ürün geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda;

Bölüm 2’de katı ve sıvı atıklar hakkında Bölüm 3’de adsorpsiyon ve literatürde kullanılan adsorbentler, atıkların modifikasyonu ve nano adsorbent üretimi hakkında genel bilgiler verilmiştir. Bölüm 4’de kullanılan katı-sıvı atıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri, yöntem ve kullanılan malzeme ve teçhizat hakkında bilgiler verilmiştir. Bölüm 5’de ise atıkların karakterizasyonu, giderilmesi planlanan

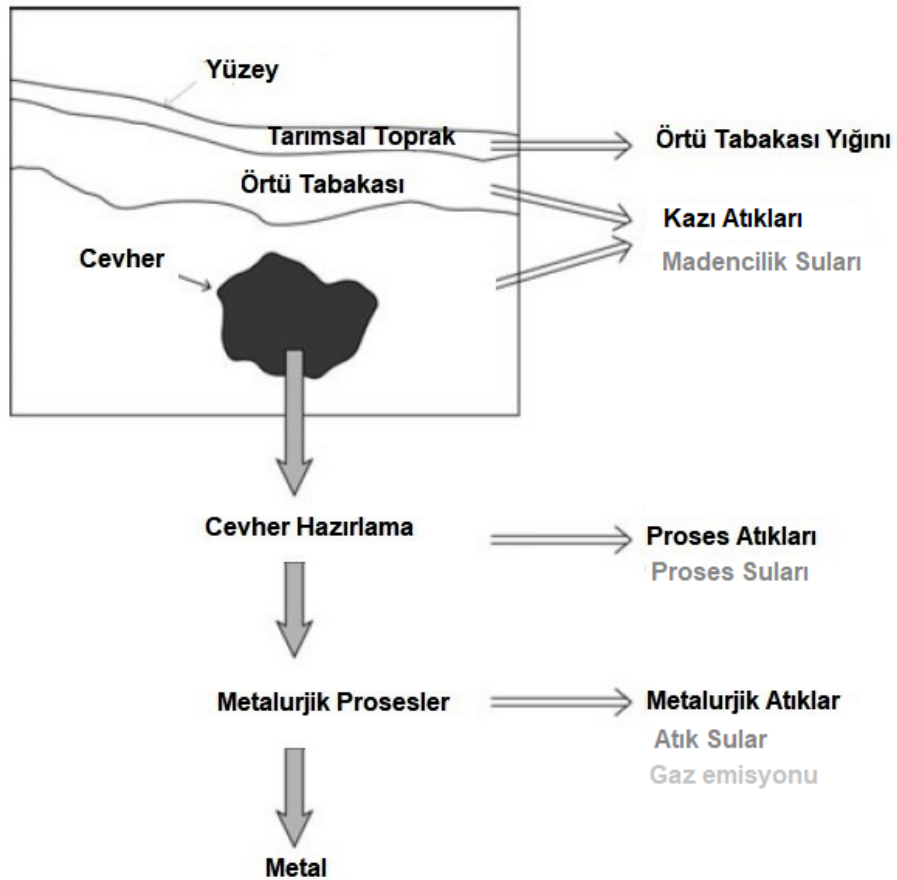
iyonların Cu, Zn, Cd, Cr(VI), Pb, As gibi iyonların çöktürme ve bu atıklara adsorpsiyon özellikleri ortaya konmuştur. Bölüm 6'da atıklardan geliştirilen hibrit adsorbentler ile yine bu atıklardan üretilen manyetik nanopartiküllerin üretimi ve adsorpsiyon çalışmaları verilmiştir. Bölüm 7'de gerçek atık suların temizlenmesinde adsorbentlerle yapılan karıştırmalı sistemde ve kolon (sürekli) sisteminde yapılan iyileştirilme çalışmaları verilmiştir. Bölüm 8'de ise bu çalışmada elde edilen bütün sonuçlar değerlendirilmiştir.





2. MADENCİLİKTE ORTAYA ÇIKAN KATI VE SIVI ATIKLAR

Madencilik, cevher hazırlama ve metalürjik prosesler sonucu katı, sıvı ve gaz atıklar ortaya çıkar. Dolayısıyla maden atıkları kazı atıkları, proses atıkları, metalürjik atıklar ve maden suları olarak sınıflandırılabilir (Şekil 2.1). Birçok maden atıkları özellikle metalik maden endüstrisinden ortaya çıkan atıklar çeşitli konsantrasyonlarda metal içermektedir. Metalik cevherler çeşitli kimyasal bileşiklerde oksitli veya sülfürlü metaller içermektedir. Bu atıkların yanı sıra yapılan işlemler neticesinde madencilik suları (kirlenmiş yüzey ya da yer altı suları, asit maden drenajı), proses suları (çeşitli kimyasallar içerebilen öğütme ve zenginleştirme sonucu ortaya çıkan), atık sular (metalürjik işlemler neticesinde ortaya çıkan) gibi sular da bir kirlilik sorunu olarak ortaya çıkmaktadır. Çizelge 2.1’de atığı üreten aktivite ve onun sonucunda oluşan atıklar gösterilmektedir (Lottermoser, 2010).



Şekil 2.1 : Madencilik her kademesinde oluşan atıklar.

Çizelge 2.1 : Madencilik aktivitelerine göre atıkların sınıflandırılması.

Atığı üreten aktivite	Maden atığı
Açık madencilik, yeraltı madenciliği	Kazı atıkları, atık kayaçlar, örtü tabakası, maden suları, atmosferik emisyon
Cevher hazırlama ve zenginleştirme, kömür yıkama mineral yakıt prosesi	Proses atıkları, çamurlar, öğütme suyu, proses suyu, atmosferik emisyon
Pirometalurji, hidrometalurji, elektrometalurji	Metalürjik atıklar (cüruf, kavrulmuş cevherler, uçucu kül, liç edilmiş cevher atıkları, proses suyu, atmosferik emisyon

2.1 Katı Atıklar

Katı atıklar iri ve ince taneli atıklar olarak iki grup altında toplanabilir. İri atıklar birkaç mm'den daha iri boyuttaki atıklardır. Cevher üretimi için yapılan örtü kaldırma, kazı atıkları, eleme, iri boyutta uygulanan fiziksel zenginleştirme işlemi ortaya çıkan atıklardır. Bu atıklar genellikle yığın olarak depolanır ancak yağmur ve atmosferik koşullarda özellikle sülfür içeriyorsa, çevreye zarar verebilecek kimyasal tepkimelere yol açabilir. Dolayısıyla katı atıklarla yığın oluşturulurken özel önlem alınması gerekebilir. İnce atıklar ise 1-2 mm altında olup, 2-0.02 mm arası kum, 0.02-0.005 mm arası silt, 0.005 mm altı ise şlam olarak isimlendirilmektedir (Yıldız, 2008).

Geleneksel olarak, maden ve cevher hazırlama atıklarının mümkün olduğunca en ekonomik ve en hızlı şekilde uzaklaştırılması istenmektedir. İdeal olanı da bu atıkların kazı alanına geri gönderilmesi ve bozulan alanın yeniden onarılmasıdır. Fakat bu özellikle maden halen aktif durumda ise her zaman mümkün olmayabilir.

Maden atıkları, cevher yatağından değerli minerallerin kazanılmasına kadar süren aşamalarda ortaya çıkan toprak ve kaya örtüsü içeren kazı atıkları, cevher hazırlama-proses atıkları, metalürjik işlemlerden geçmiş atıklar, şamlar, kalıntı atıklar gibi malzemeleri içerir.

2.1.1 Kazı atıkları

Kazı atıkları diğer bir deyişle atık kayaçlar maden endüstrisinde hacimce en fazla atık oluşturan atıklardandır. Değerli cevhere ulaşmak için yüksek miktarda kayaç kazılır ve başka bir yere nakledilir ve depolanır. Oluşan atık kayaçların miktarı her madene göre değişmekte, rezervin geometrik şekli, madenin kapasitesi, maden planlaması ve cevherin çıkarılma yöntemi atık miktarını etkilemektedir.

Genellikle açık işletme madenciliği yer altı madenciliğine göre daha fazla atık oluşturmaktadır. Bu atıklar genellikle iri boyutlu parçalardan oluşmakta ve boyutlar da değişkenlik göstermektedir (Lu ve Cai, 2012).

2.1.2 Proses atıkları

Proses atıkları (tailings) diğer bir deyişle zenginleştirme atıkları ise değerli minerali cevherden ayırmak için kullanılan fiziksel ve kimyasal zenginleştirme prosesleri sonucu oluşur. Ayrıca bakır, altın, gümüş (düşük içerikli cevherler) gibi değerli metallerin liçinden kalan atıklar, asit veya siyanür ile liç edildikten sonra kalan da bu grup içindedir. Taş ocağı atıkları taş ocağında kum ve çakıl gibi istenmeyen malzemeyi içerirler. Patlatma, kazma, kırma ve boyutlandırma işlemleri sonucu meydana gelirler.

Konsantratör atıkları metalik veya metal olmayan cevherlerin zenginleştirilmesinde ortaya çıkan genellikle ince boyutlu atıklardan oluşur. Bu boyut küçültme ve zenginleştirme yöntemine bağlıdır. Genellikle daha ince boyutlu olanlar şlam halinde havuzlarda çöktürülür.

Kömür atıkları: Kömür zenginleştirme ve yıkama sırasında uzaklaştırılan atıklardır. Kil, şeyl, marn ve zenginleştirme tesisinin verimliliğine bağlı olarak değişik oranda kömür içerirler. Kömür iri ve ince boyutta olabilir. İri boyutlu kömür 100 ile 2 mm boyutundadır ve katı formdadır. İnce kömür ise 2 mm'den küçüktür ve genellikle çamur halindedir, susuzlandırma yapılması gerekir.

Yıkama atıkları: Büyük miktarda çamur, sulu çamur, ve/veya şlamdan oluşurlar. Ham boksitin rafinasyonu ve çakıl fosfat cevherlerinin yıkanmasında ortaya çıkarlar. Çok fazla su içeren az katılı atıklardır (Lottermoser, 2010).

2.1.3 Metalurjik atıklar

Metalik ve endüstriyel konsantrelerin ekstraktif metalurji yöntemleri ile ürüne dönüştürülmesinde ortaya çeşitli atıklar çıkmaktadır. Ekstraktif metalurji büyük oranda hidrometalurji (Au, U, Al, Cu, Zn, Ni, P), pirometalurji (Cu, Zn, Ni, Pb, Sn, Fe) ve daha az oranda elektrometalurjiye (Al, Zn) dayanmaktadır. Metalurjik atıklar, konsantrelerin çözündürme veya ergitme sonucunda elde edilen, yeniden prosese girmesi açısından fakir ürünleridir. Birçok altın, uranyum ve fosfat madenlerinde hidrometalurjik çözündürme uygulanır ve proses alanında atıkları biriktirilir. Metalik

cevherlerin ergitme ve sinterlenmesi sonucu yan ürün olarak ortaya çıkan ergimiş malzemelerdir. Özellikle demir-çelik, bakır, nikel, çinko, kurşun ve fosfat üretiminden ortaya çıkan atıklardır.

Birçok tarihi madende cevher veya konsantreler, ergitme veya kavurma uygulanarak sülfürü giderilmiş ve daha saf satılabilir ürünler elde edilmiştir. Ama sonuç olarak kavrulmuş cevher veya cüruf, kül ürünleri bu tarihi maden bölgelerinde bulunmaktadır (Lottermoser, 2010).

Anadolu'da madencilik başlanması M.Ö. 9000 yıllarına dayanmaktadır ve bundan dolayı da birçok madencilik kalıntısı günümüze kadar ulaşmıştır. Ülkemizde Kastamonu Küre'de Cenevizlilerden kalma tarihi bakır cürufları, Balıkesir Balya bölgesinde Fransızlardan kalma bakır-çinko cürufları bulunmaktadır. Balya atıkları aynı zamanda bölgenin yakınındaki dereye yüksek konsantrasyonlarda metal salınımına ve asit maden drenajına neden olmaktadır.

2.1.4 Türkiye'nin maden atıkları

Türkiye mineral çeşitliliği ve potansiyeli açısından zengin bir ülkedir. 132 ülkenin arasında Türkiye maden üretiminde 28, mineral çeşitliliğinde 10. sıradadır. Türkiye dünyanın %2.5 endüstriyel hammaddelerini, %1 kömürünü, %33 mermerini %0.4 metalik mineral rezervlerini bulundurmaktadır (Url-1). Türkiye dünya bor rezervinin %72.1'ini bulundurur ve dünya pazarında %47'lik pay sahibidir (Url-2). Türkiye krom rezervlerinin %1'ini bulundurur ve dünyanın %9'luk krom üretimini gerçekleştirir. Türkiye 1 milyar ton demir cevheri potansiyele sahiptir. Türkiye 60'dan fazla cevher üretimi yapmaktadır ve bunun sonucunda 26 milyon ton proses atığı oluşmaktadır. Bunların hem ekonomik hem de çevresel olarak değerlendirilmesi gerekmektedir.

2.1.4.1 Kırmızı çamur

Kırmızı çamur boksitten kimyasal yöntemlerle alüminyum üretiminden ortaya çıkan, ince boyutlu öğütülmüş bir atıktır. Kimyasal ve mineral bileşimine bağlı olarak genellikle 4-5 ton boksitten 2 ton alümina ondan da 1 ton alüminyum üretilmektedir. Alüminyum üretim prosesine Bayer prosesi denmektedir. Kırılmış-öğütülmüş boksit cevheri NaOH ile otoklavlarda liç yapılır ve sıvı fazında Al_2O_3 üretilir. Kırmızı

çamur ise NaAlO_2 'ın kazanılarak, geri kalan çözünmeyen (demir, silikatlar vb.) bileşiklerin atık barajlarına gönderilmesi ile elde edilir. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ise sodyum alüminat çözeltisinin hidrolizi ile elde edilir. Bayer prosesinden dolayı ortaya çıkan kırmızı çamur atığı yüksek pH'ya sahip, ince boyutlu bir atıktır.

Türkiye'deki tek alüminyum tesisi 200 bin ton alüminyum üretimi kapasiteli Seydişehir Alüminyum tesisidir. Bu tesiste 20 milyon m^3 kapasiteli iki atık tesisi bulunmakta 250 bin ton kırmızı çamur üretilmektedir ve önemli miktarda kırmızı çamur açığa çıkmaktadır (Url-3). Eti Alüminyum-Cengiz Grup Tesislerinde, yılda 460 bin ton boksit cevheri işlenerek, 200 bin ton alümina, 60 bin ton birincil alüminyum üretimi ve 230 bin ton kırmızı çamur açığa çıkmaktadır. Yıkama prosesinden sonra kırmızı çamur, pompalarla tesisin depolama alanlarına gönderilmektedir. Kırmızı çamur koloidal yapısı nedeni ile bol miktarda su içerir. Bu haliyle barajlarda depolanan atık, rüzgarın ve çeşitli doğa olaylarının etkisiyle, çevreye taşınır. İçerdiği alkali ve mikron boyutlu taneler nedeniyle de çevre sağlığı konusunda endişe uyandırmaktadır (Akıncı, 2004).

4 Ekim 2010 yılında Macaristan Ajkai'da gerçekleşen kırmızı çamur kazası, atık barajının duvarının yıkılması ile 1 milyon m^3 'lük kırmızı çamur süspansiyonun yaklaşık olarak 40 km^2 'lik bir alana dağılmasına yol açmıştır. Bu kazada kırmızı çamurun alkalinitesinden dolayı yanarak ve çamurda boğularak 10 kişi ölmüş, 100 kişi ağır yaralanmış ve bölgedeki yedi bin kişi tahliye edilmiştir. Kaza nedeniyle yaklaşık olarak 40 km^2 'lik tarımsal ve yaşamsal alan etkilenmiş, ve bu kirlilik nehirlerle beraber 120 km aşağısındaki Danube'ye kadar ulaşmıştır (Gelencser ve diğ., 2011). Bu kazadan sonra kırmızı çamurun tehlikesine çok dikkat çekilmiş ve ortadan kaldırılması için yapılan çalışmaların sayısı arttırılmıştır.

Kırmızı çamur genel olarak Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Na_2O ve K_2O bileşenleri içermektedir. Ayrıca, Li_2O , V_2O_5 , TiO_2 ve ZrO_2 içermekte, TiO_2 içeriği %24'e kadar çıkmaktadır. Kırmızı çamur değerli elementler olarak Ga, Sc, Nb, Li, V, Rb, Ti ve Zr içermekte dolayısıyla da ikincil bir kaynak olarak değerlendirilmektedir. İçeriğindeki yüksek demirden dolayı demirin gravite, manyetik ayırma ve flotasyon yöntemleri ile kazanılması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Yenial ve diğ., 2013; Çetin, 2012). Kırmızı çamur birçok alanda değerlendirilmektedir ancak özellikle yapı-inşaat sektöründe çimento, tuğla, karo ve seramik sektöründe kullanılması atık hacmini

azaltmakta etkilidir. Jeopolimer yapımında, kil yapılı ürünler, cam yapımında, dekoratif ürün, yol yapımında, plastik yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca kırmızı çamur kirlilik kontrolünde de sıklıkla kullanılmaktadır. Toprak ıslahında, sülfür içeren gazın temizlenmesinde kullanılmaktadır. Özellikle atıksu iyileştirmesinde toksit, metal, inorganik anyon, organik, boya, fenol ve bakterilerin gideriminde kullanılmaktadır (Sutar ve diğ., 2014).

Kırmızı çamurun Zn (Sahu ve diğ., 20110), Cr (Danış, 2005), Cd (Ma ve diğ., 2009), Pb (Gupta ve diğ., 2001; Luo ve diğ., 2011), Cu (Nadaroğlu ve diğ., 2010), Ni (Smiciklas ve diğ., 2014) ve As (Altundoğan ve diğ., 2002) gibi iyonları adsorplaması konusunda literatürde birçok çalışma ile karşılaşmak mümkündür. Bu çalışmaların çoğunda, yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirtilen toz şeklindeki kırmızı çamur kullanılmıştır.

2.1.4.2 Kömür yıkama ve yakma atıkları

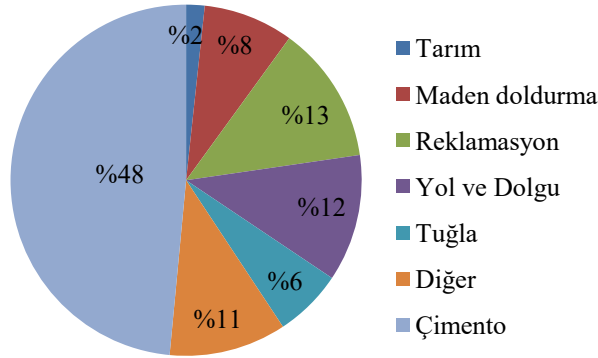
Türkiye taş kömürü ve linyit rezervleri olan ve ticari olarak üreten bir ülkedir. Türkiye 1.3 milyar ton bitümlü kömür rezervi vardır ve yılda ortalama 6 milyon ton üretim yapılmaktadır. 2015 yılında toplam kömür tüketimi (asfaltit, bitümlü şist ve taş kömürü) 61.929.516 ton olarak belirlenmiştir (Url-4). Türkiye’de aktif olarak çalışan 39 tane termik santral bulunmaktadır (Url-5).

Kömür atıkları yakma sonu atıkları ve yıkama atıkları olarak ayrılır. Yıkama atıklarında atığı oluşturan mineraller doğal haldedir, yakma sonunda ise değişime uğramıştır. Kömürün yantaşı kil ve şistlerdir (Ateşok, 2004). Kömür yıkama atıklarında kömür kırılarak iri, ince ve şlam boyutlarında (0.5 mm altı) çeşitli gravite yöntemleri kullanılarak zenginleştirilir. Yıkama sonucunda ince boyutlu şlam boyutundaki kömürler, flotasyonla kazanılabilir olmasına rağmen, çoğunlukla tikinerlerde çöktürülür susuzlandırılır ve bazı tesisler tarafından kaliteli kömürle karıştırılarak termik santrallere satılır, satılamayanlar ise düzenli depolanır.

Kömür atıkları yüksek oranda refrakter kil içeriyorsa tuğla fabrikalarında, CaCO_3 içeriyorsa çimento yapımında değerlendirilebilirler. Ancak yüksek oranda inorganik kükürt içeren bu atıkların uzun süre nemli ortamlarda depolanması asit maden drenajına yol açmakta, kuru ortamda saklanmalarında ise kendinden yanma/tutuşma gibi sorunlara yol açmaktadır. Atık sularından civa, kurşun ve kadmiyum

uzaklaştırılmasında düşük dereceli Türkiye kömürleri kullanılarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Arpa ve diğ., 2000). Uçurum'un yapmış olduğu çalışmada (2008), G.L.İ. Ömerler lavvarına ait besleme malı, ara ürün ve atık kullanılarak Pb ve Cu ağır metal adsorpsiyonuna tane irilik dağılımının etkisi araştırılmıştır ve sonucunda kömür atığı numunesinin Pb için 9.30 mg/g, Cu için 7.69 mg/g metal iyon adsorplama değerleri ile öne çıktığı tespit edilmiştir. Literatür incelemesinde, uçucu küller ile ilgili olarak birçok çalışma bulunmasına rağmen kömür atıklarının kullanıldığı çalışmaların az olduğu anlaşılmaktadır.

Yakılmış kömür atıkları uçucu kül, taban atığı, karıştırıcı çamuru, akışkan yatakları yakma ünitesi atıklarından oluşur. Kömür kullanılan termik santrallerde taşkömürünün %10-15, linyitin ise %20-50'si kül olarak çıkmakta, bu küllerin de %75-85'i bacadan çıkan uçucu kül olarak tanımlanmaktadır. Türkiye'de yılda yaklaşık 45 milyon ton kömür yakılmakta ve 15 milyon ton uçucu kül üretilmektedir (Güler ve diğ., 2005). Şekil 2.2'de görüldüğü üzere uçucu küller en fazla çimento sektöründe olmak üzere, madencilik yapıldığı alanların reklamasyonunda, yol ve dolgu inşaatı yapımında, maden dolgusu olarak, tuğla, döşeme yapımında kullanılmaktadır. Bu alanların uçucu kül kullanımında yüksek potansiyeli bulunmaktadır (Singh, 2013).



Şekil 2.2 : Uçucu külün kullanım alanları.

Uçucu kül yüksek karbon içeriği, birim hacimdeki geniş yüzey alanı ve içerdiği Al, Fe, Ca, Mg ve Si gibi elementlerden dolayı birçok organik ve inorganik kirleticiyi uzaklaştırma özelliğine sahiptir. Bunların yanı sıra doğal olarak alkali yapısında dolayı uçucu kül iyi bir nötrale eden maddedir. Son yıllarda ağır metallerin adsorpsiyonu ve uçucu kül üzerine birçok çalışmalar yapılmış ve sonuç olarak bu çalışmalar uçucu külün atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yöntemi ile

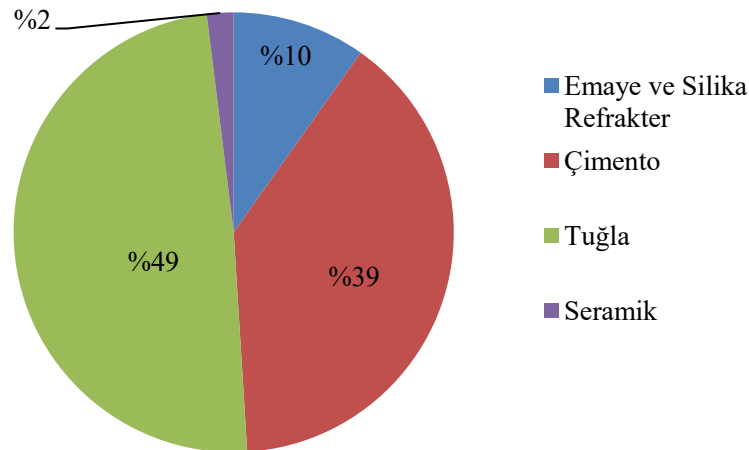
gideriminde etkili olduğunu vurgularken diğer taraftan da bu metal gideriminin kullanılan uçucu külün fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olduğunu göstermiştir (Apak ve diğ., 1998; Alyüz ve Veli, 2005). Papandreou ve diğ. yapmış oldukları çalışmada (2007) bakır ve kadmiyumun uçucu küllerden yapılmış peletlere adsorpsiyonu ve desorpsiyonu çalışılmıştır. Yapılan deneyler peletlerin iyi birer adsorbent olduğu ağır metallerin peletlerden desorbe olmadığını ve kararlı olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla çimento yapımında kullanılabileceği belirtilmiştir.

2.1.4.3 Bor zenginleştirme atıkları

Türkiye dünya bor rezervlerinin %72.1'ine sahiptir (Url- 2).Türkiye'de bilinen bor yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç-Susurluk/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'da bulunmaktadır. Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) ve tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$)'dir. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da, kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Yıllık bazda 120 bin ton kil ve ince boyutlu atıklar tinkal ve boraks pentahidrat üretiminden açığa çıkmakta ve atık barajlarında depolanmaktadır. Bor zenginleştirme atıkları zenginleştirme prosesine bağlıdır, ama genellikle kil minerallerinden ayrılma ve kristalizasyon aşamalarından oluşur. Basit bir yıkama/eleme ve dağıtma işlemiyle kil ayrılmasında yaklaşık olarak cevherin %50'si ayrılmaktadır (Kurama ve diğ., 2006).

Türkiye'de ticari öneme sahip bor minerallerinden tinkal, birbirine yakın miktarlarda montmorillonit ve dolomit içeren gri killer ile dolomitçe zengin beyaz killerden ve kalsitten oluşmaktadır (Sabah ve Yeşilkaya, 2000). Bor konsantresi ve bor ürünleri üretimi Eti Holding Eti Bor A.Ş.'ye ait Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek işletmelerinde gerçekleştirilmektedir. Bu tesislerde konsantre bor üretimi yıkama İşlemi sonunda dağıtma ve sınıflandırma sonucunda killi malzemenin uzaklaştırması esasına dayanmaktadır. Bor türevleri tesisleri ise yine Eti Bor A.Ş. ait Kırka Bor Türevleri tesisinde Boraks Pentahidrat, Boraks Dekahidrat, Susuz Boraks, Bandırma Bor Türevleri Tesisinde Boraks Pentahidrat, Boraks Dekahidrat, Borik asit ve Sodyum Perborat üretimi şeklindedir (Erkal ve Girgin, 1992; AYTEKİN, 1995; GÜYAGÜLER, 2001). Bursa-Kestelek bor işletmelerindeki kolemanit atıkları ile Kütahya-Emet-Hisarçık işletmesindeki kolemanit atıkları montmorillonit, kalsit, klorit ve biyotit gibi paramanyetik mineraller içerir. Balıkesir-

Bigadiç bor zenginleştirme atıkları, montmorillonit, jips ve kalsit içermektedir (Yeşilkaya, 1989; Yaman, 1997). Bor zenginleştirme atıkları bor tesisinden zenginleştirme prosesi sonucu yüksek miktarda ortaya çıkmaktadır. Yazar (1973), Gül ve diğ. (2001) tarafından yapılan mineralojik incelemeler, cevherde kolemanitin ana mineral olduğunu, ayrıca kalsit, kuvars ve kil (montmorillonit) minerallerinin de mevcut olduğu belirtilmiştir. Dolayısıyla atık barajından alınan numune başlıca kalsit, kuvars ve kil mineralleri ile bir miktar kolemanit ve üleksitten oluşmaktadır (Göktepe, 2004). Bor zenginleştirme atıkları genellikle üleksit, kalsit, dolomit ve kil mineralleri içermektedir. Bu atıklardaki en önemli mineraller bor ve zeolittir. Bor endüstrisinde açığa çıkan atıkları genel olarak sınıflandırmak gerekirse; açık ocaklardan cevher çıkarılırken açığa çıkan atıklar, cevher zenginleştirilirken açığa çıkan katı ve sıvı konsantratör atıkları ve rafine bor ürünleri üretilirken açığa çıkan katı ve sıvı atıklardır. Ayrıca konsantratör tesislerinde zenginleştirme işlemleri sırasında başlıca üç noktadan atık gelmektedir. Bunlardan birincisi triyaj atığı, ikincisi -25 mm eleme atığı, üçüncüsü ise yıkama ve sınıflandırma neticesinde oluşan -3 mm boyutundaki baraj atığıdır (Erkan ve Akar, 2003). Bor zenginleştirme atıklarından borun tekrar kazanılması amacıyla çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar mekanik dağıtma (Acarkan ve diğ., 2005), gravite yöntemleri, manyetik ayırma, flotasyon (Çelik ve diğ., 2002; Gül ve diğ., 2006), liç, ısıl işlem (Çelik ve diğ., 1994; 1998), kilin uzaklaştırılması için ultrasonik dalga (Ozkan ve Güngören, 2012) gibi yöntemlerdir. Bor zenginleştirme atıklarının değerlendirilmesinde içeriğindeki kil miktarının yüksek oluşu seramik başta olmak üzere, tuğla ve çimento sektöründe kullanılmasına yol açmıştır. Bor zenginleştirme atıklarının sektörel olarak kullanım miktarları Şekil 2.3’de gösterilmektedir (Acarkan, 2002).



Şekil 2.3 : Bor zenginleştirme atıklarının kullanım alanları.

Bor zenginleştirme atıklarının seramik endüstrisinde kullanıldığı alanlar; firit ve sır hazırlanması, çini yapımı, döküm çamuru üretimi, yer karosu ve duvar karosu yapımı şeklinde sıralanabilir (Acarkan, 2002; Oruç ve diğ., 2004). Bor zenginleştirme atıklarının adsorpsiyon ile değerlendirmesi konusunda Türkiye’de nadir çalışmalar bulunmaktadır ve bunlardan biri de fosfat, nitrat ve ağır metal gideriminde atık borların kullanılması konusundadır (Olgun ve Atar, 2012; Atar ve diğ., 2012; Olgun ve diğ., 2013).

2.1.4.4 Piritli atıklar

Sülfürlü maden atıklarının yönetimi çevresel açıdan çok mühim bir konudur. Genel olarak değerli metaller metal-sülfür bileşikleri halinde cevherlerde bulunurlar. Galen, kalkopirit, sfalerit ve pirit birlikte bulunup, birbirlerinden seçimli ayrılması gerekmektedir. Bu tür tesislerde, pirit ayrıca kazanılması gerekmeyecekse silikatlarla birlikte atık havuzuna gönderilir ve depolanır. Dolayısıyla sülfürlü cevherlerle zenginleştirme yapan tesislerin birçoğunun atıklarında piritte rastlamak mümkündür. Flotasyon tesisi pirit atıklarının kullanıldığı bir çalışmada sulardan arsenik uzaklaştırılmasında iyi sonuçlar elde edilmektedir (Bulut ve diğ., 2014). Atık piritler üzerinde diğer metallerin adsorplanması konusunda çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Demir oksitlerin ve hidroksitlerin arsenik adsorpsiyonunda iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Bu yüzden de bu amaca yönelik olarak kullanılabilir potansiyel kaynak olabilir. Türkiye’de bakır ergitme tesislerinin baca gazlarından çıkan kükürt sülfürik asit üretimi için hammadde olarak kullanılmaktadır. Bandırma Etibank Sülfürik asit tesisleri senede 9.500 ton teknik sülfürik asit üretimine sahiptir. Bu tesiste sülfürik asit, flote edilmiş yüksek içerikli pirit konsantrelerinin kavrulması ile üretilmektedir. Bunun neticesinde de yüksek demir oksit, yanmamış pirit, değişen miktarlarda bakırı kobalt, çinko, kurşun ve arsenik içerikli pirit külleri ortaya çıkmaktadır. Bu proses neticesinde ortaya çıkan atık pirit külleri ya katı atık sahasında depolanır ya da Marmara denizine boşaltılmaktadır ve bu da atığın asit üretme potansiyeli ve zararlı metaller içermesi nedeniyle ciddi anlamda çevresel soruna neden olmaktadır (Alp ve diğ., 2009).

2.1.4.5 Mermer atıkları

Türkiye dünya mermer rezervlerinin %40’ına, yaklaşık olarak da 4 milyon m³ mermer rezervine sahiptir. Mermer rezervleri özellikle Batı Anadolu’da yoğunlukla

bulunmaktadır (Url- 6). Mermer kesme ve işleme fabrikalarında ortaya çıkan atıklar, üretim kayıplarının sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Kesilen ve işlenen doğal taşlardan %30 oranında atık ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların çevreye olumsuz etkilerinin yanında ekonomik olarak da kayıp oluşturdukları bir gerçektir (Dağlı, 2014).

Mermer toz atıkları özellikle fabrikalarda işleme sırasında ortaya çıkan ve hacimsel olarak oldukça fazla miktarda bulunan bir malzemedir. Hemen hemen her kesim makinesinden çıkmakla birlikte ağırlıklı olarak yarma, silme-cilalama ünitelerinden meydana gelir. Mermer bloklar testere takımıyla kesilirken, soğutma amacıyla su kullanılır. Testerelerin bıçak kalınlığı yaklaşık 5 mm olup bloklar normal olarak 20 mm kalınlıklı levhalar halinde kesilir. Böylece mermer bloğun kesim yapılan yüzey alanına göre her 25 mm kalınlıkta 5 mm'si toz haline dönüşür. Bu toz mermer, çamur olarak su ile birlikte akar böylece toplam işlenmiş mermer ağırlığının %20'ye yakını mermer çamuru olarak ortaya çıkar. Açığa çıkan mermer çamuru yaklaşık olarak %35-45 su içeriğine sahiptir (Yıldız, 2008). Fabrikalardan çıkan mermer toz atıkları sulu çamur halinde ya da pres filtrelerden geçirilerek kısmen suyu alınmış olarak boş alanlara dökülür (Dağlı, 2014).

Mermer işletmelerinde iki farklı boyutta atık ürün üretilmektedir. Birinci ürün, iri boyutlu parça mermer atıkları, ikinci ürün ise kolloidal yapıda büyük miktarı 150 µm'un altında olan maksimum parça boyutu 2 mm'ye ulaşabilen kesim toz atığı olmaktadır. İri boyutlu parça atıklar, inşaat sektöründe yapı elemanı olarak kullanılabilirken, toz atıklar ise doğrudan farklı endüstri dallarında değerlendirilme imkânı bulmaktadır. Mermer atıklarının agrega malzemesi, tuğla, çini, çimento, kireç üretimi, aktif kalsiyum karbonat üretimi, kalsine dolomit üretimi, asit nötürleştirme, baca gazlarından kükürt giderimi, gazlı içecekler için CO₂ üretimi gibi alanlarda kullanımı mevcuttur. Ayrıca daha az kullanım alanı olarak atıklardan sanatsal olarak da faydalanmak mümkündür (Yıldız, 2008).

2.1.4.6 Cüruf atıkları

Metalürjik prosesler sonucunda çeşitli yapıda cüruflar yan ürün ya da atık olarak ortaya çıkmaktadır. Kaynaklarına ve karakterine göre cüruflar, demirli, demir dışı ve yakma ürünü cüruflar olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Bu yan ürünler aslında ikincil metal kaynaklarıdır ve bazı durumlarda rekabet ettiği malzemelerden daha iyi

özelliklere sahip olabilir. Diğer bir özellikleri ise belli miktarda zararlı veya ağır metal içermeleri ve bu metallerin yayılımının çevresel problem oluşturmasıdır (Shen ve Forsberg, 2003).

Demirli cürüflar genel olarak, yüksek fırın, çelik, alaşım, ferroalaşım cürüflarıdır. Yüksek fırın cürufu ve çelik cürufu bunun büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır. Yüksek fırın cürufu, yüksek fırınlarda demir üretimi esnasında endüstriyel bir yan ürün olarak elde edilen atık ürünüdür. Demir cevherleri, hematit (Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4), limonit ($Fe_3O_4 \cdot nH_2O$) ve siderit ($FeCO_3$) gibi demiroksit bileşenlerinin yanı sıra aynı zamanda küçük miktarlarda da olsa silis, alümina, kil, kükürt, fosfor, mangan gibi yabancı maddeleri de bünyesinde bulundurmaktadır. Çelik alaşım cürüfları ve ferroalaşım cürüfları ise önemli miktarlarda Cr, Ni, Mn, T, V ve Mo içermektedir (Shen ve Forsberg, 2003).

2016-2017 Eylül dönemine kadar olan çelik üretiminde 2016'ya oranla %13.5 daha fazla üretim yapılırken, dünya sıralamasında da Türkiye sekizinci sıradadır. Dünya bazında en fazla artış gösteren ülke Türkiye olmuştur. Türkiye genelinde, demir çelik tesisleri, Marmara, Ege, Karadeniz ve Akdeniz olmak üzere, dört bölgede toplanan toplam 31 tesis faaliyet göstermektedir. Çelikhane cürufu miktarı ton ham çelik başına, 150-200 kg arasındadır. 2014 yılında, Türkiye genelinde, 5.4 milyon ton civarında çelikhane cürufu, açığa çıkmıştır. Çelikhane cürüfları, karayolu ve demiryolunda, çimento ve beton üretiminde, liman dolgu malzemesi olarak, karayollarında yapay agrega olarak, beton üretiminde ve inorganik gübre üretiminde Erdemir ve İsdemir şirketleri tarafından çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Url-7). Yüksek fırın cürüflarının büyük çoğunluğu yol yapımında ve çimento sektöründe kullanılmakta, az bir kısmı ise depolanmaktadır (Euroslag, 2012).

Ferrokrom cürüfları ferroalaşım cürüfları sınıfından olup, ferrokrom üretimi yapan tesislerin elektrik ark fırınlarından fiziko-kimyasal prosesler sonucu açığa çıkan atık malzemelerdir. Türkiye'de iki yerde endüstriyel boyutta ferrokrom cürufu çıkmaktadır. Bunlardan birisi Antalya Ferrokrom İşletmesi diğeri ise Elazığ Ferrokrom İşletmesi'dir. Antalya'daki işletmeden bir yılda yaklaşık 35.000 bin ton Ferrokrom ($FeCr$) cürufu, 10.000 ton Silikoferrokrom ($SiFeCr$) cürufu çıkmaktadır. Bu cürüfların büyük bir kısmı stok alanlarında açık olarak depolanmakta ve aynı zamanda çevresel kirlilik oluşturmaktadır (Yılmaz, 2002). Bu atıkların değerlendirilmesine yönelik araştırmalar sürmektedir.

Demir dışı cürüflar ise büyük çoğunlukla bakır cürüflarından oluşmaktadır. Bakır cürüfları genel olarak Cr, Ni, Co; kalay cürüfları ise Nb, Ta içermektedir (Shen ve Forsberg, 2003). Bakır kazanımında ergitme cürufu ve sülfür dioksit gazı genel atıklardır. Bakır cürüflarının bakır içerikleri %1.6 ile 7 arasında değişmektedir (Arslan ve Arslan, 2002). Arslan ve Arslan (2002) bakır cürüflarından Cu, Co, Zn ve Fe kazanımı amacıyla sülfürik asitle sülfatlaştırmanın ardından sıcak su liçi yapmışlardır. Bu sayede %88 Cu, %87 Co, %93 Zn, %83 Fe kazanmışlardır. Bulut (2006) Türkiye'nin kuzeyinde yer alan Küre'deki bakır cürüflarından %0.98 Cu ve %0.49 Co kazanımı için direkt asit liçi ve asitle sülfatlaştırma sonrası su liçi yapmıştır. Bu sayede bakır cürüflarından %78 Cu ve %90 Co kazanmıştır.

2.1.4.7 Diğer zenginleştirme atıkları

Krom atıkları: Türkiye krom üreticisi ülkeler arasında önemli yerini korurken, 150 yıldır yapılan üretim neticesinde doğrudan satılabilir nitelikteki yüksek tenörlü (>%35 Cr₂O₃) yataklar tükenmiştir. MTA Genel Müdürlüğü verilerine göre bugün toplam 242 milyon ton dolayında olan Türkiye'nin bilinen krom kaynaklarının %83'ü %10 Cr₂O₃'den daha düşük tenörlü yataklardan gelmektedir. Düşük içerikli yataklara olan yönelim aynı zamanda eski krom zenginleştirme atıklarının yeniden değerlendirilebileceğini gözler önüne sermiştir. Bu kapsamda Güney ve Önal (1990) Üçköprü Karagedik atıklarından krom kazanılması üzerine çalışmalar yapmış gravite, manyetik ayırma ve flotasyon yöntemleri ile kromları zenginleştirmiştir. Üçköprü atıklarının değerlendirilmesi için 5 ton saat kapasiteli araştırma pilot tesisinin kurulması için projeler yapılmıştır. Ayrıca Orhaneli Krom atıklarının değerlendirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda çok ince boyutlu kromların mozley masasında ve yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcılarda kazanılabileceği ortaya konmuştur (Güney ve diğ., 2016).

Manyezit atıkları: Manyezit üretimi, maden yatağından cevherin üretimi ile başlar. Maden yatağından genellikle açık işletme yöntemi ile üretilen cevher zenginleştirme işlemlerinden geçer. Genel olarak gang mineralleri dolomit, biyotit, gröna, talk, kuvars, jel serpantin ve opal'dir (Erdoğan ve Yıldız 1995). Genel olarak manyezit elle ayıklama, ağır ortamla zenginleştirme, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma, flotasyon ile zenginleştirilir. Diğer zenginleştirme yöntemleri ise hidrasyon yoluyla ayırma, dereceli kalsinasyon yoluyla ayırma, kalsinasyon ve gravite yoluyla

ayırmadır (Erdoğan ve Yıldız 1995, Bentli ve diğ., 2004). Manyezitin zenginleştirilmesi esnasında ortaya çıkan atıklar dünya bazında yaklaşık olarak 3420 milyon tondur. Bu atıkların yaklaşık olarak 500 bin tonun boyutu 0.079 mm, %80'i ise 0.165 mm'nin altındadır. Bu ince boyutlu yapısından dolayı manyezit atıklarının depolanma koşulları zordur ve çevresel kirliliğe yol açar. Manyezit atıkları seramik, yer karosu, seramik sıırı endüstrilerinde kullanılmaktadır (Aşkın ve diğ., 2017).

Demir atıkları: Divriği demir cevheri konsantratörü saatte 670 ton %53-55 Fe içeren manyetit cevherinden, %63-65 Fe içerikli 310 ton/sa; %67-68 Fe içerikli 210 ton/sa pelet üretmektedir. Yaklaşık olarak 1 milyon ton ince boyutlu atıklar atık havuzunda birikmiş ve her yıl da 600 bin ton yeni atık deşarj edilmektedir. Ancak bu atıklar kobalt, nikel ve bakır gibi demirden başka değerli metaller içermektedir. Yapılan bir çalışmada bu atıklardan alınan örnekler üzerinde kimyasal analiz yapılmış ve içeriğinde %0.08 Co, %0.09 Cu, %0.248 Ni, 80 ppm Zn ve %31.9 Fe olduğu bulunmuştur, flotasyon yöntemi ile bu atıklardaki sülfürlü mineraller kazanılmaya çalışılmıştır (Sirkeci ve diğ., 2006).

Kıbrıs Lefke bakır atıkları: Kıbrısın Kuzey'inde Lefke bölgesinde CMC (Cyprus Mining Corporation) tarafından 1930 yıllarında bakır madenciliğine, pirit cevherinin flotasyon prosesi neticesinde bakır konsantresi ve sement (cement) bakır üretimine başlanmıştır. 1942 yıllarında altın gümüş üretimine de başlayan şirket 1974 yılında bölgeyi 9.5 milyon tonluk atıklarla korumasız bırakarak terk etmişlerdir. 1979-1987 yılları arasında başka şirketler de bakır işletmeye devam ettikten sonra, 1994-2002 yılları arasında bölge tamamen ilgisiz ve kendi haline bırakılmıştır. 2001-2002 yıllarında bölgede yaşanan şiddetli sağanaklar sonrasında, atık havuzları dolmuş ve metalce zengin asitli sular bölgeyi geçerek denize ulaşmıştır. Bir diğere çevre kirliliğine neden olan atık havuzu sızıntıları da Lefke deresine ulaşarak, yer altı sularını da kirletmektedir. Yaşanan bu talihsiz olaylardan sonra bölgedeki madenciliğin doğa ve insan sağlığı üzerindeki tahribatı incelenmeye başlamıştır. Bırakılan sülfürlü atıkların neticesinde bölgede asit maden drenajı oluşmuş, pH'sı 2 nin altında, yüksek sülfat ve demir içerikli suların oluştuğu gözlenmiştir. 2016 yılında halk sağlığı üzerinde yapılan araştırmalarda bölge halkının %40.7'sinde kanser hastalığı görüldüğü ancak bunun atıklarla doğrudan ilişkilendirilemediği belirtilmiştir (Gündüz ve diğ., 2016; Sozen ve diğ., 2017). Kıbrıs Lefke atıklarının ortadan kaldırılması ve metalik değerlerin ekonomiye kazandırılması amacıyla İTÜ

Cevher Hazırlama Mühendisliği bölümünde çok sayıda laboratuvar ve pilot ölçekli araştırma projesi yapılmıştır. Lefke bakır madeni artıklarının değerlendirilmesi amacıyla herhangi bir kavurma ön işlemi yapılmadan ve ilave asit kullanılmadan malzemenin doğal pH'sında doğrudan su liçi yapılarak bakır kazanılmış, ve proses akım şeması geliştirilmiştir. Fizibilite çalışmalarında su liçi ile artıkların doğal pH'sında çözünme koşulları dikkate alınmıştır (Ateşok, 2014).

2.2 Atık Sular

Dünyada yaklaşık olarak 1.4 milyar km³ su mevcut olup bunun %97.4'ü tuzlu su, %2.6'sı tatlı sudur. Toplam su miktarının %0.8 kadarı kullanılabilen tatlı su olarak devamlı bir buharlaşma, yağış ve akış halinde bulunmaktadır. Ülkemizde yaşanan hızlı sosyal ve ekonomik gelişme su gereksiniminde çok ciddi artışlara neden olmuş ve bunun sonucu olarak acil çözümlerin uygulanması gündeme gelmiştir. Endüstriyel büyüme, belirli nitelikte su gereksinimini artıran ve atık sularının çevreye uygun niteliklere getirildikten sonra verilmesini gerektiren bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Çevre kirlenmesine neden olan atık sular içinde organik ve inorganik esaslı kirleticiler bulunmaktadır. İnorganik kirleticilerden ağır metaller, ortamda az miktarda bulunsalar dahi canlılar üzerinde olumsuz etkilere sahiptirler (Samsunlu, 2006).

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısıyla bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yer altı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler, kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Ağır metallerin çevreye yayılımında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş tanelerin tozlaşması yoluyla hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar (Kahvecioğlu ve diğ., 2003).

Madencilik alanında kullanılan suların yüzey ve yer altı sularını etkileme potansiyeli vardır. Madencilik prosesleri suyu genellikle cevher hazırlama ve metal kazanımı,

toz kontrolü ve çalışanların ihtiyacı için kullanılmaktadır. Gerekli olan su miktarı madenin büyüklüğüne, cevherin çıkarılmasına ve bunun için kullanılan yöntemlere göre değişir. Ancak bakır altın gibi metalik madenlerde metalik olmayan kömür, tuz ve taşocağı madenlere göre daha fazla su tüketilir (Karadeniz, 2005).

Madencilik faaliyetlerinin yakın çevresinde bulunan sulama suları, içme suları, nehir yaşamı doğrudan veya dolaylı olarak etki altındadır. Soruna esas olan ise suların hareketliliğidir. Kirlilik akıntılarla ve nehirler vasıtası ile taşınabileceği gibi, sızma yoluyla da yeraltı sularına karışarak taşınabilir. Denizler ve okyanuslar büyük hacimlere sahip olmalarından dolayı kirlenmeden sınırla hatta ihmal edilebilecek düzeyde etkilenirler. Ancak küçük hacimli akarsu ve derelerde kirlenmenin boyutu daha ciddi olabilir (Karadeniz, 2005). Örnek olarak Balya asit maden drenaj suları kirlenen deredeki akarsu Manyas gölüne ulaşarak buradaki canlı yaşamını tehdit etmektedir. Madencilik neticesinde ortaya farklı karakterde sular çıkar. Bunlar tesis atık (madencilik) suları, madencilik neticesi oluşan asit maden drenaj suları ve tesisin sürekli kullandığı proses sularıdır. Bu sular özellikleri açısından birbirinden farklılık göstermektedir.

Su kirliliğine sebep olan ağır metaller zehirli maddeler olarak ilk akla gelenlerdir. Ağır sıvılar, askıda katı maddeler ve reaktifler de zehirleyici özelliğe sahip olabilirler. Tesis atığı içinde bulunan metaller ve diğer elementlerin büyük çoğunluğu canlılar için zehirleyici özellikte maddelerdir. Bunlar arasında özellikle bor, kadmiyum, krom berilyum, antimuan, gümüş, arsenik, kurşun, civa, mangan, nikel, selenyum, titanyum, uranyum, vanadyum, çinko ve alüminyum en önemlileridir. Bu maddeler, konsantrasyonlarının sınır değerlerini aşması halinde öldürücü etki yapabilirler. Maden atıkları ile ilgili yaygın olarak karşılaşılan ve su kirliliğine neden olan bir diğer çevresel problem asit maden drenajıdır (AMD) (Karadeniz, 2005).

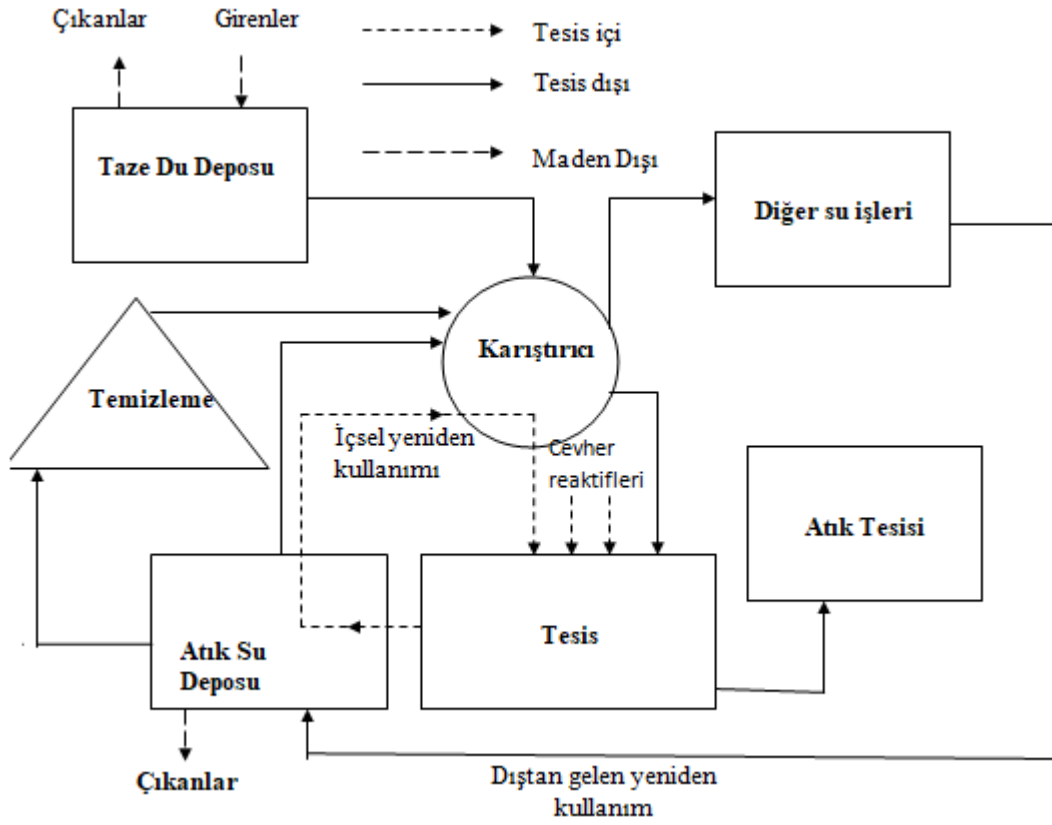
AMD; sülfürlü mineraller içeren kömür, baz metal, uranyum ve metal madenlerinde sık görülen bir oluşumdur. Oluşumun kaynağı ise kayaç yığınları, atık barajına terk edilen zenginleştirme atıkları, pirit konsantresi stokları, açık ve kapalı maden işletmeleridir. Asit maden drenajı bu alanlarda meydana gelen sızıntılara ve yüzey drenajlarına bağlı olarak gelişir (Karadeniz, 2005).

2.2.1 Proses suları

Madencilikte kullanılan su kaynaklarını, yeraltı suları, deniz suları, arıtılmış deniz ve geri dönüşüm suları ve kanalizasyon suları oluşturmaktadır. Cevher hazırlama sektöründe yapılan öğütme, eleme ya da zenginleştirme işlemlerinde yüksek miktarda su kullanılmaktadır. Cevher hazırlama tesislerinde su en temel gereksinimlerden biridir. Öğütmede, flotasyonda, ağır ortam ayırmasında, gravite ayırması ve hidrometalurjik işlemlerde yüksek miktarlarda su tüketilir. Tesislerde geri dönen suyun cevher hazırlama proseslerine belirgin bir etkisi olmaktadır. Cevherlerin öğütülmesi, çözünebilir mineral fazlarından birçok türün (metal klorürler, nitrat, fosfat, sülfat, hidroksit ve karbonatlar gibi) çözünerek suya geçmesine neden olur. Ek olarak cevherlerin yüzey oksidasyonu mineral tanelerinin proses devresinde veya atık depolama sahalarında çözünmesi yüksek oranda tuzun suya geçmesine neden olur (Shumann ve diğ., 2009).

Birçok durumda minerallerden, reaktiflerden ve geri döndürülen su sistemlerinden yüksek oranda çözünen inorganik ve organik kimyasal türler kontrol edilemeyen ve bilinmeyen türlerdir. Şekil 2.4’de bir tesisteki su döngüsü verilmektedir (Liu ve diğ., 2013). Bir tesiste tesis içi, tesis dışı ve maden dışı suların döngüsü olmaktadır. Tesis içi sular prosesten çıkarak su deposunda bekletilip yeniden karıştırıcıya beslenmektedir. Tesis dışındaki sular da prosese katılacaksa benzer şekilde atık su deposuna beslenir, ancak temizlendikten sonra karıştırıcıya verilebilir. İhtiyaç halinde ise taze su kullanılır. Literatürde yapılan çalışmalarda sülfürlü bakır veya kurşun çinko cevherlerinin flotasyonu neticesinde meydana gelen proses sularının kimyasal analizi Çizelge 2.2’de verilmektedir (Ceylan ve diğ., 2013; Bulut ve Yenial, 2016). Sülfürlü cevherlerin flotasyonunda proste yeniden kullanılan suların içerisinde Çizelge 2.2’de de görüldüğü üzere yüksek oranda Ca, Mg, SO₄ bulunmakta, bu iyonlar da cevherlere adsorbe olarak reaktif adsorpsiyonunu değiştirmekte, flotasyon prosesinin verimini doğrudan etkilemektedir (Bulut ve Yenial, 2016).

Proses sularında ayrıca kullanılan reaktiflerden ötürü organik karbon da bulunmaktadır (Çirci ve diğ., 2017). Toplam organik karbon (TOC) içeriği laboratuvar çaplı deneylerde 11.5 ppm olarak bulunurken, tesis geri dönüşüm sularında 15.7 ppm olarak saptanmıştır.



Şekil 2.4 : Cevher hazırlama tesislerindeki su döngüsü.

Çizelge 2.2 : Çeşitli sülfürlü flotasyon tesislerinin atık barajı sularının analizleri.

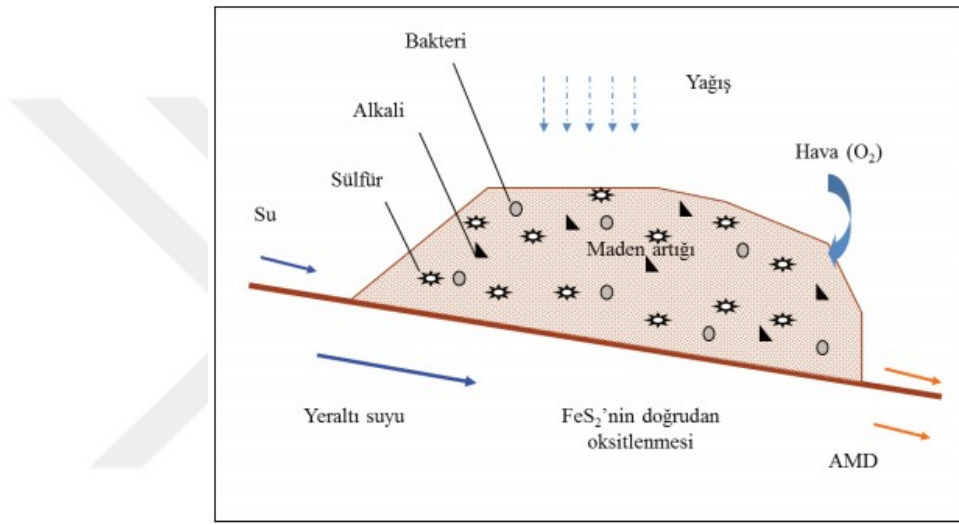
Element, ppm	Pb-Zn Flotasyonu (Balya)	Cu- Flotasyonu (Madenköy)	Cu- Flotasyonu (Çakmakkaya)
Ca	826	1576	410
Mg	442.5	131.2	58.5
Pb	0.29	dy	0.01
Fe	0.015	71.2	0.32
Cu	0.009	11.3	0.062
Zn	1.329	98.5	0.39
As	0.05	dy	<0.02
SO ₄	1206	1027	1275

dy: data yok

2.2.2 Asit maden drenajı

Başta pirit olmak üzere, markazit, pirotin gibi sülfürlü metalik minerallerin, madencilik faaliyetleri sırasında (cevher üretimi, cevher ya da pasa stoklama, atık yığınlama vb.) hava ve su ile teması neticesinde çözünerek sulu ortama H⁺ iyonu vermesiyle asidik karakter kazanmasına yol açan kimyasal, jeokimyasal, fizikokimyasal, fiziksel ve biyolojik sürece asit maden drenajı (AMD) denir. AMD'nin, üç temel bileşeninden biri olan demir sülfürlerin doğada en yaygın

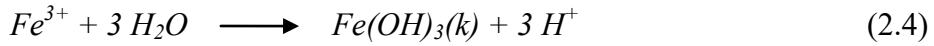
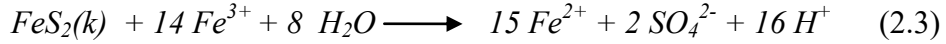
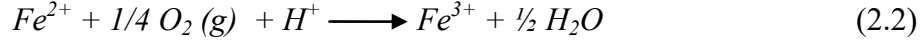
karşılaşılan minerali pirittir. Maden alanında (açık ya da kapalı ocaklar, cevher stok sahaları vb.) yer alan kayaç yığınları veya pasalar AMD'nin oluşumuna yol açmaktadır. Bu kaynaklardan doğan sızıntılar ile asidik drenaj gelişebilmektedir (Şekil 2.5) (Yücel ve Baba, 2013). Metalik cevherlerin (Cu, Pb, Zn, Au, Ni, U, Fe), fosfat cevherlerinin, kömür kayaçlarının çıkarılması esnasında sülfürlü mineraller oksitlenerek asit maden drenajına neden olmaktadır (Lottermoser, 2010). AMD, yüksek asidite (pH 2-3) ve yüksek konsantrasyonda demir, manganez, alüminyum, çinko, bakır, nikel, kurşun, kadmiyum, arsenik vb. gibi metalleri ve sülfatları içermektedir (Kuyucak, 2002).



Şekil 2.5 : Asit maden drenajı oluşumunun şematik gösterimi.

Asit maden drenajında sülfidin sülfata olan oksidasyonu ve aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilebilir. Pirit atmosferik şartlarda ilk olarak oksijenle ve suyla reaksiyona girerek serbest demir (+2), sülfat ve hidrojen açığa çıkarmaktadır (Eşitlik 2.1). bu çözülmüş sülfat demir ve hidrojen toplam çözülmüş katıyı (Total Dissolved Solids) oluşturmaktadır ve ortamda nötralize edici bir malzeme yoksa, pH'nın düşmesine neden olur. Serbest demir ortamdaki oksijenle reaksiyona girerek oksitlenir ve ferrik demire (Fe^{+3}) dönüşür (Eşitlik 2.2). Ortaya çıkan Fe^{+3} pH 2.5-3.5 arasında $Fe(OH)_3$ ve jarosit şeklinde çökmektedir (Eşitlik 2.4). Çökmemiş Fe^{+3} , piritin oksidasyonunda rol oynamakta ve yeniden ortama +2 değerlikli demir, sülfat ve hidrojen geçmesine neden olmaktadır (Eşitlik 2.3). Bu önerilen reaksiyonlar mineralin pirit ve oksitleyicinin oksijen olması durumunda geçerlidir. Ayrıca pirotit, kalkozit, ve diğer sülfür içeren mineraller değişik yollardan, stokiyometrisine bağlı olarak asit maden drenajına neden olmaktadır (Akçıl ve Koldas, 2006). Asit üretim hızını belirleyen

faktörler, pH, sıcaklık, gazın oksijen içeriği, suyun oksijen içeriği, suyun doygunluk derecesi, Fe^{+3} 'ün kimyasal aktivitesi, sülfürlü metal cevherinin asitle reaksiyona giren yüzeyin alanı, asit üretimini başlatacak kimyasal aktivasyon enerjisi ve bakteri hareketliliği olarak sıralanabilir (Akçıl ve Koldas, 2006).



Günümüzde AMD giderimi, kireç katılarak asit nötralizasyonu ve ağır metallerin hidroksit çöktürmesi yapılır. Bu yöntemin uygulamasında, AMD doğrudan sürekli karıştırılan bir sisteme beslenir, kireç ise kuru veya akışkan formda ilave edilir. Düşük demir konsantrasyonundaki (<50 ppm) AMD, pH 6.5-8.0 arasında muamele edilirken, yüksek demir konsantrasyonlu AMD suları pH 8-10 arasında muamele edilir, ferros (demir +2) hidroksit çökelekleri oluşur ve daha sonra bunlar ferrik (demir +3) hidroksitlere oksitlenir. Kireçtaşı ucuz bir reaktif olmasına rağmen, bu proses neticesinde yüksek hacimde çamur oluşmakta, ve ayrıca karbondioksitin tamponlama özelliğinden dolayı pH'nın 6'nın üzerinde çıkması oldukça zordur. Dolayısıyla kireçtaşı yüksek ferros içerikli sularda etkili olmamaktadır. Dolayısıyla AMD sularının iyileştirilmesi için hala etkin yöntemler araştırılmaktadır (Akçıl ve Koldas, 2006).

2.2.3 Atık su deşarj standartları

Çevre ve Orman Bakanlığının hazırlamış olduğu resmi gazetede yayınlanan su kirliliği kontrolü yönetmeliğinde (SKKY, 2004) verilen atık su deşarj standardına göre endüstrinin üretim tipine bağlı olarak onaltı tane sektör oluşturulmuştur. Bunlardan cevher hazırlama ve madencilik ile ilgili olan sektörler, maden sanayi sektörü ve kömür hazırlama işleme ve enerji üretim sektörüdür. Maden sanayi sektörü içerisinde demir ve demir dışı metal cevherleri, kömür üretimi ve nakli, bor cevheri, seramik ve toprak sanayi, çimento, taş kırma, toprak sanayi ve buna benzer sanayi kuruluşları yer almaktadır. Bu sektör için izin verilen deşarj standartları Çizelge 2.3'de verilmektedir. Kömür hazırlama işleme ve enerji üretimi sektörü içerisinde taş kömürü ve linyit kömürü hazırlama, kok ve havagazı üretimi, termik

santraller, nükleer santraller, jeotermal santraller, soğutma suyu ve benzerleri yer almaktadır ve ilgili yönetmelik standardı Çizelge 2.4’de verilmektedir.

Türkiye Cumhuriyeti Orman ve Su İşleri Bakanlığı’nın yayınlamış olduğu yerüstü su kalitesi yönetimi yönetmeliğine (2015) göre I-II-III ve IV. kalite sular içerikleri açısından belirlenmiş, inorganikler açısından limitleri Çizelge 2.5’te verilmiştir (Resmi Gazete, 2015). I. Sınıf - Yüksek kaliteli su tüm parametrelerin I. sınıf su kalitesi değerinde olması “Çok İyi” su durumunu ifade etmektedir. II. Sınıf - Az kirlenmiş su, I. ve II. sınıf su kalitesi arasındaki değerler “İyi” su durumunu ifade etmektedir. III. Sınıf - Kirlenmiş su II. ve III. sınıf su kalitesi arasındaki değerler “Orta” su durumunu ifade etmektedir. IV. Sınıf - Çok kirlenmiş su, III. ve IV. sınıf su kalitesi arasındaki değerler “Zayıf” su durumunu ve tüm parametrelerin IV. Sınıf su kalitesi değerinde olması “Kötü” su durumunu ifade etmektedir.

Çizelge 2.3 : Maden sanayii atık sularının alıcı ortama deşarj standartları.

Parametre	Birim	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	(mg/L)	80	60
Askıda katı madde (AKM)	(mg/L)	70	50
Kurşun (Pb)	(mg/L)	0.5	-
Toplam siyanür (CN ⁻)	(mg/L)	0.1	-
Demir (Fe)	(mg/L)	3	-
Çinko (Zn)	(mg/L)	3	-
Serbest kükürt (S)	(mg/L)	15	10
Balık biyodeneği (ZSF)	-	4	-
Civa (Hg)	(mg/L)	-	0.05
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	-	0,2
Bakır (Cu)	(mg/L)	5	3
Toplam krom	(mg/L)	2	1
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 2.4 : Kömür hazırlama, işleme ve enerji üretme tesisleri atık sularının alıcı ortama deşarj standartları.

Parametre	Birim	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	(mg/L)	200	100
Askıda katı madde (AKM)	(mg/L)	150	100
Yağ ve gres	(mg/L)	20	10
Toplam siyanür (CN ⁻)	(mg/L)	-	0.5
Sıcaklık	(°C)	35	30
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 2.5 : Su kalitesi sınıflandırılması.

Parametreler	Su Kalitesi			
	I	II	III	IV
Alüminyum (mg Al/L)	≤ 0,3	≤ 0,3	1	> 1
Arsenik (µg As/L)	≤ 20	50	100	> 100
Bakır (µg Cu/L)	≤ 20	50	200	> 200
Baryum (µg Ba/L)	≤ 1000	2000	2000	> 2000
Bor (µg B/L)	≤ 1000	≤ 1000	≤ 1000	> 1000
Civa (µg Hg/L)	≤ 0,1	0,5	2	> 2
Çinko (µg Zn/L)	≤ 200	500	2000	> 2000
Demir (µg Fe/L)	≤ 300	1000	5000	> 5000
Florür (µg F ⁻ /L)	≤ 1000	1500	2000	> 2000
Kadmiyum (µg Cd/L)	≤ 2	5	7	> 7
Kobalt (µg Co/L)	≤ 10	20	200	> 200
Krom (µg Cr ⁺⁶ /L)	Ölçülmeyecek kadar az	20	50	> 50
Krom (toplam) (µg Cr/L)	≤ 20	50	200	> 200
Kurşun (µg Pb/L)	≤ 10	20	50	> 50
Mangan (µg Mn/L)	≤ 100	500	3000	> 3000
Nikel (µg Ni/L)	≤ 20	50	200	> 200
Selenyum (µg Se/L)	≤ 10	≤ 10	20	> 20
Serbest klor (µg Cl ₂ /L)	≤ 10	≤ 10	50	> 50
Siyanür (toplam) (µg CN/L)	≤ 10	50	100	> 100
Sülfür (µg S=/L)	≤ 2	≤ 2	10	> 10

2.2.4 Atık suların iyileştirilmesinde kullanılan yöntemler

Endüstriyel atık su arıtımı çevre açısından özel ve önemli bir konudur. Atık sulardan ağır metallerin giderimi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir hatta bazı durumlarda birden fazla prosesin etkin bir kombinasyonu gerekmektedir. Ağır metal iyonlarının su ortamında giderilmesinde kullanılan arıtma yöntemleri olarak; kimyasal çöktürme filtrasyon, kimyasal oksidasyon, iyon değiştirme, mikroorganizma kullanma, ters osmoz, flotasyon, aktif çamur sistemleri, lamella çökeltimi, aktif karbon adsorpsiyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır (Eckenfelder, 1989).

Çöktürme Yöntemi: Atık sulardan ağır metallerin giderilmesinde yaygın olarak çöktürme yöntemleri kullanılır. FeCl₃, Al₂(SO₄)₃, NaAlO₂ gibi kimyasal koagülantlar ve organik polimerler çökeltme verimini artırır. Ağır metaller genellikle minimum çözünürlük sağlayan bir pH değerinde kireç ve kostik soda kullanılarak çoğunlukla

hidroksitler şeklinde çöktürülürler. Hidroksit çöktürmesi, işlem kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle en yaygın kullanılan yöntemdir (Sönmez, 2006).

Kimyasal yükseltgenme-indirgenme yöntemi: Bu yöntem, toksik atık sular için diğer bir önemli alternatif kimyasal arıtma yöntemidir. Oksidasyon elektron kaybına, redüksiyon da elektron kazanımına eşdeğerdir. Organik bileşiklerin oksidasyonunda oksijen ilavesi, hidrojen uzaklaştırılması, elektron uzaklaştırılması reaksiyonları gerçekleşir. Yükseltgenme veya indirgenmenin her ikisi de aynı reaksiyonda meydana gelir (Şengül ve Küçükgül, 1997). En önemli redoks arıtım proseslerinden biri, metal kaplama tesislerinden gelen en önemli kirleticilerden biri olan Cr(VI)'nın daha az toksik olan Cr(III)'e indirgenmesidir. Kromlu atıkların indirgenmesinde ferro sülfat, sodyum metabisülfid veya kükürt dioksit gibi indirgen maddeler kullanılır. Sülfidler, bisülfidler, metabisülfidler ve serbest kükürt dioksit aktif indirgen maddelerdir (Sönmez, 2006).

Flotasyon: Katı ve sıvı fazların bir sıvı fazdan ayrılması için fizikokimyasal bir yöntemdir. Flotasyon işlemi, endüstriyel atık suların arıtımında geniş bir uygulama sahası bulmuştur. Yağ ve margarin sanayi, et entegre tesisleri, kağıt sanayi, petrol rafinerileri, kömür üretimi ve işletme sanayi, demir çelik sanayi, madencilik, metal kaplama, sabun sanayi, şeker rafinerileri, tabakhaneler, yünlü tekstil sanayi, balık ürünleri işleme tesisleri, petrokimya sanayi atık sularının arıtımında yaygın olarak kullanılır (Sönmez, 2006; Atak, 2017).

Flotasyon yüzyıldan daha uzun süredir cevher hazırlama uygulamalarında kullanılmaktadır. Çözünmüş hava flotasyonu, basınçlı flotasyon ve mikrokabarcıklarla (30-100 µm) kirleticilerin, kolloidlerin, çok küçük boyutlu taneciklerin, çökeltilerin, iyonların, mikroorganizmaların, proteinlerin, disperse ya da emülsiyeye olmuş yağların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Matis ve Lazaridis, 2002).

Ters Osmoz: Bu yöntem, yüksek basınç ve yarı geçirgen membran vasıtası ile kirleticilerden atık suların uzaklaştırıldığı bir prosestir. Ters osmoz ile ultrafiltrasyon birbirine benzer ve aralarında çok keskin bir fark bulunmaz. Ultrafiltrasyon, katıları şekil ve boyutlarına göre ayıran fiziksel; ters osmoz ise membran çözelti etkileşimleri sonucu verimliliğin belirlendiği fizikokimyasal bir prosestir (Kumbasar, 1997).

Mikroorganizma: Suda yaşayan pek çok mikroorganizma çözülmüş ağır metalleri ve radyoaktif elementleri çevrelerinden bünyelerine adsorplayabilirler. Mikroorganizmaların bu özelliklerinden yararlanılarak deniz suyu, endüstriyel ve evsel atık sular ve radyoaktif sularda yer alan zararlı metal iyonlarının giderilmesinde kullanımları mümkündür. Ağır metal iyonlarının adsorplanarak atık suyun temizlenmesinde çeşitli alg türleri, bakteri ve mayalar başarı ile kullanılabilir. Mikroorganizmaların metal kirliliğin giderilmesinde kullanımı aynı amaç için kullanılan diğer yöntemlere göre bir takım avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Dezavantajı, bu yöntemle ağır metal gideriminin düşük olmasıdır. (Sönmez, 2006).

İyon Değiştirme: Çözelti bir reçine yatağından geçirilirken, katyonlar veya anyonlar selektif olarak ayrılırlar. İyon değiştirme, geleneksel metotların başarılı olamadığı atık suların özellikle seyreltik atık suların arıtılma işlemlerinde uygulanabilir. Kirlenmeyi önlemek, dolayısıyla membran ömrünü uzatmak için bir ölçüde ön arıtma yapmak gerekir. Bu yöntem ile hem ağır metaller mükemmel bir şekilde giderilir hem de arıtılan suyun kalitesi çok yüksek olmasına rağmen ekonomik açıdan uygulanması sınırlı olmaktadır. Bu yöntemin uygulanması esnasında şu problemlerle karşılaşılır: İyon değiştiricilerde (Fe, Mn, Cu vs.) yağ gres, kum, kil, kolloidal silika, organik maddeler ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilik olabilir. Uygun temizleme programının seçimi ile eski verim sağlanabilir. Serbest asitlerin varlığı işlemin verimini azaltır. Oldukça yüksek işletim maliyeti mevcuttur. Metal son işlemleri, madencilik ve mineral işleme, kömür madenciliği ve petrol rafinerisi gibi çoğu endüstrilerin proses ve atık suları ağır metal içermektedir. Atık ve proses sularından değerli metalleri geri kazanma teknolojisi, daha ekonomik üretim amacıyla son yıllarda yoğun olarak araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Metalin geri kazanımının ekonomikliği yüksek seçicilikte özel reçinelerin kullanımı ile sağlanmaktadır (Sönmez, 2006).

Ağır metal atıklarını içeren sularda, geleneksel metotlar için fazla kararlı olan kirlleticilerin giderme veriminin düşük ve maliyetinin yüksek olmasından dolayı adsorpsiyon teknikleri son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon, endüstriyel atıklardan organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında en etkili yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon prosesi, metal adsorbent etkileşimi, adsorbentin yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-

kimyasal faktörün etkisi altındadır. Taneli veya toz halindeki aktif karbon, organik bileşiklerin uzaklaştırılmasındaki yeteneği nedeni ile adsorbent olarak yaygın olarak kullanılmaktadır Atık sulardan metallerin uzaklaştırılmasında aktif karbondan başka kil, bentonit, klinoptilolit, zeolit, doğal demir ve alüminyum oksitler kullanılmaktadır. Bunun yanında endüstriyel birer atık olan uçucu kül, kırmızı çamur, cüruf, pirit artıkları günümüzde hem çevresel kirliliği azaltmak hem de suları temizlemek için kullanılabilinecek alternatif adsorbentlerdendir. Bu atıklar çalışma kapsamında da kullanılması planlanan atıklardandır.



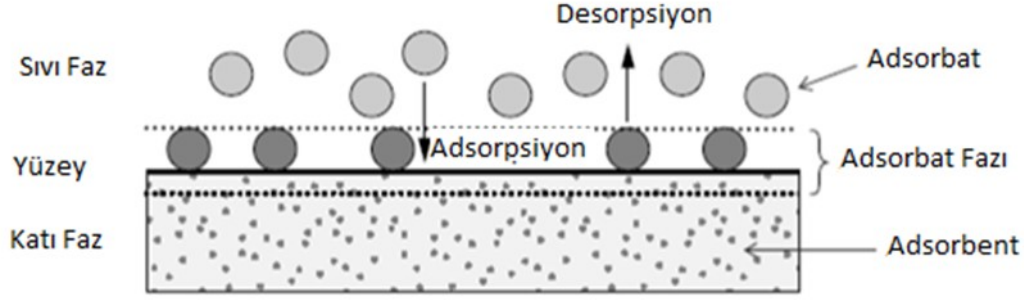


3. ADSORPSİYON

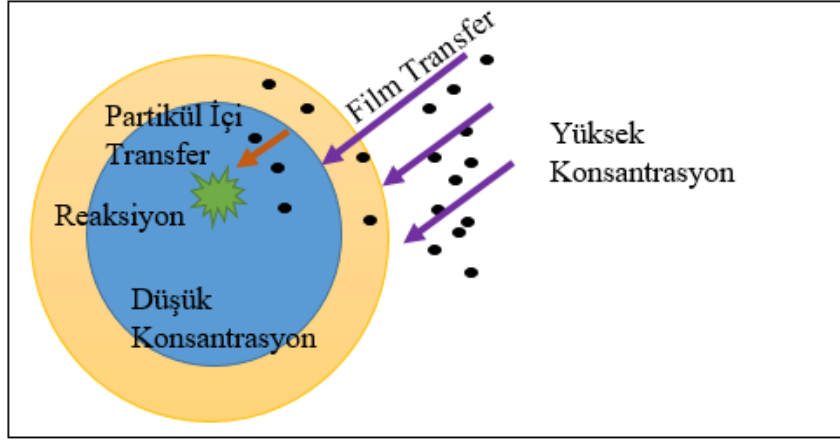
Bu çalışmanın temel metodu adsorpsiyondur ve aşağıda adsorpsiyonla ilgili literatür bilgilerine yer verilmektedir.

3.1 Tanım

Adsorpsiyon organik veya inorganik maddenin katı ve yüzey üzerinde tutunmasına/kaplanmasına denmektedir. Şekil 3.1’de görüldüğü üzere katı yüzeye adsorbent, adsorplanan materyale de adsorbat denir (Worch, 2012). Prensipte olarak adsorpsiyon herhangi bir katı/akışkan arasında meydana gelebilir, katı-gaz, katı-sıvı, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı gibi. Adsorpsiyon günümüzde bir çok fiziksel, biyolojik ve kimyasal proses açısından önemli bir konudur. Katı yüzeyine adsorpsiyon, özellikle aktif karbon üzerine, suların ve atık suların temizlenmesinde kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Adsorpsiyon işleminin en başında adsorplanacak olan molekülün (adsorbat) konsantrasyonu çözelti içerisinde çok yüksekken adsorbentte sıfırdır. Bu iki ortamın konsantrasyonu arasındaki dengesizlikten dolayı adsorbat moleküllerini harekete geçirici/itici bir kuvvet meydana gelir. Şekil 3.2’de adsorpsiyonu harekete geçiren kuvvetler görülmektedir. İlk olarak adsorbentin etrafını kaplayan bir adsorbat film tabakası meydana gelir (Şekil 3.2’de sarı tabaka) daha sonra adsorbat katının içerisine nüfuz eder ve reaksiyona girer ve buna partikül içi difüzyon denir (Şekil 3.2 mavi bölge) (Volesky, 2003). Adsorpsiyon terim olarak yüzeyle ilgili olayları içerirse de, gerçek ayırım fiziksel adsorpsiyon veya çeşitli şekillerdeki kimyasal bağlanma yani kimyasal adsorpsiyon olarak yapılabilir. Fiziksel adsorpsiyon genel yapısı itibariyle spesifik değildir, moleküllerin katı tarafından çekim kuvveti çok zayıftır. Fiziksel adsorpsiyon için gereken enerji genellikle 1 kcal/gmol’dan daha fazla değildir sıcaklık arttıkça da iyice azalır. Kimyasal adsorpsiyon ise d spesifik, güçlü ve fiziksel adsorpsiyona göre daha fazla enerji istemektedir. Langmuir’e (1918) göre, adsorplanan moleküller değerlik atomlarındaki enerjiler sayesinde yüzeye bağlanmaktadır. Buna örnek olarak metal kompleksi oluşumu ve şelat oluşumu verilebilir.



Şekil 3.1 : Adsorpsiyonla ilgili temel tanımlar.



Şekil 3.2 : Adsorpsiyonu harekete geçiren kuvvetler.

3.2 Tarihçe

Adsorpsiyonun tarihte bilinen ilk uygulaması M.Ö. 3750 yıllarında Mısırlılar ve Sümerliler tarafından gerçekleştirilmiş olup bronz imal edebilmek için odun kömürü kullanılarak bakır, çinko ve kalay elementleri uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. M.Ö. 1550 yıllarında Mısırlılar yaraların kötü kokusunu gidermek için kömür kullanmışlardır. M.Ö. 460 yıllarındaysa Hipokrat, Pliny ve Fenikeliler içme suyunun iyileştirilmesi için odun kömüründen elde edilmiş filtreler kullanmışlardır ve bu durum adsorpsiyon olayının çevresel amaçlara kullanımının ilk bilinen örneğidir (Patrick, 1995).

Adsorpsiyonun ilk uygulamaları 1773'te Scheeleve 1776' da Fontana tarafından gazların kömür tarafından adsorpsiyonu şeklinde olmuştur. Ama adsorpsiyonun bilinen ilk modern uygulaması Lowitz'e dayanmaktadır. Lowitz 1786 yılında tartarik asit çözeltisinin rengini giderebilmek ve inorganik empüriteleri elimine etmek amacıyla odun kömürünü kullanmıştır. Bundan sonraki sistematik çalışmalar, De Saussure tarafından 1814 yılında ortaya konmuştur. De Saussure'nin ortaya çıkardığı

sonuç, her tür gazın bazı gözenekli malzemeler (kömür ve asbest gibi) yoluyla tutulabildiği ve bu olaya da ısı çıkışının eşlik ettiğidir. Dolayısıyla adsorpsiyonun ekzotermik yapısını ilk keşfeden De Saussure'dir. Ayrıca gazların gözenekli malzemeler tarafından daha fazla yoğunlaştırılabildiğini bulmuştur (Dabrowski, 2001). 19. yy'a gelindiğinde ise Chappius, Joulian ve Kayser adsorpsiyon konusundaki birçok çalışmadan dikkat çeken isimlerdir. Chapuis tarafından asbest ve kömür üzerine amonyum adsorpsiyonu çalışılmıştır. Ayrıca havadaki sülfür dioksit ve karbon dioksitin de kömür tarafından gaz basıncına bağlı olarak adsorplanabildiğini de ortaya koymuştur. Adsorbentlerin sıvılar tarafından ıslanması aşamasında ortaya çıkan ısının kalorimetrik ölçümünü ilk gerçekleştiren de kendisidir. Bu daha sonra Pouillet, Junck, Fitzgerald, Lagergren, Gaudechon ve Dewar tarafından da çalışılmıştır (Dabrowski, 2001).

Adsorpsiyon terimi ilk olarak Bois-Reymond tarafından ortaya atılmış olsa da literatüre tanıtımı 1881 yılında H. Kayser tarafından olmuştur. Sonraki yıllarda ise izoterm ve izoterm eğrisi sabit sıcaklıktaki adsorpsiyon ölçümlerinin açıklanması için kullanılmıştır. Kayser ayrıca tek moleküler adsorpsiyon teorisi konusunda bazı teoriler de geliştirmiştir (Dabrowski, 2001).

1909 yılındaysa McBain, adsorpsiyondan çok daha yavaş gerçekleşen hidrojenin karbon tarafından çekilmesi olayını açıklayabilmek için benzer bir ifade olan absorpsiyon terimini kullanarak açıklamıştır. Adsorpsiyon ve absorpsiyon olaylarının birlikte gerçekleştiği sorpsiyon terimini tasarlamıştır. Dolayısıyla hangi mekanizmanın gerçekleştiğinden emin olunmadığında sorpsiyon terimi kullanılmalıdır (Dabrowski, 2001).

Selektif adsorpsiyon 1903 yılında Tsweet tarafından, klorofil ve diğer bitkisel pigmentlerin silika üzerine seçimli adsorpsiyonundan yola çıkarak bulmuştur. Tswett tarafından tasarlanan bu olay, katı-sıvı kolon adsorpsiyon kromatografisi olarak adlandırılmıştır. 1915 yılında Moskova Üniversitesi Profesörü Zelinsky aktif karbonu gaz tutulumu için öneren ilk kişidir. 1918 yılında enerji olarak homojen yüzeyler üzerine monomoleküler adsorpsiyon kavramını net olarak ifade edebilen Langmuir, kinetik çalışmalara dayanan benzer bir denklem türetmiştir. Adsorpsiyona dayalı ilk pratik örnekleri; karışımlarından komponentlerini farklı maddelerin kullanımıyla seçimli olarak ortamdan tek tek çekebilen uygulamalar oluşturmaktadır. Sırasıyla 1929 ve 1930 yıllarında Avrupa ve Amerika'da ilk kez su arıtımı için filtrasyon

altyapısı kurulmuştur. 1940'lı yıllarda aktif karbonun sentetik kimya endüstrisi için etkili bir saflaştırma ve ayırma malzemesi olduğunun farkına varılmıştır. 1956 yılında Barrer ve Brecj sentetik zeolit sentezini gerçekleştirmişler ve endüstriyel ölçekte üretime başlamışlardır. 1970'li yılların başlarında ise aktif karbonun kullanımını daha da genişleyerek sulardan ve gazlardan oldukça fazla çeşitte maddelerin tutulabilmesi için kullanılmıştır (Dabrowski, 2001).

Metalürji alanında aktif karbon ilk kez klorlama prosesinden sonra altın kazanımı için Davis tarafından 1890 yılında uygulanmıştır. Siyanürlü çözeltilerden aktif karbonla altın kazanımı ise ilk kez Johnston tarafından 1894 yılında Avustralya'da uygulanmıştır (Dabrowski, 2001).

3.2.1 Adsorpsiyon, mikro çöktürme ve iyon değişimi

Metallerin mikro çökmesi ancak adsorbatın çözünürlüğünün son limitine yaklaşması nedeniyle mümkün olmaktadır. Sadece ana çözelti içerisinde değil, bölgesel olarak adsorbentin içerisinde de olabilir. Bu koşul pH'nın değiştirilmesi ile meydana getirilebilir. Bundan dolayı adsorpsiyon işlemlerinde çözünürlüğün de göz önüne alınması gerekir ki, kimi zamana adsorpsiyon yerine çöktürme meydana gelmiş olabilir (Volesky, 2003).

Adsorpsiyon ve iyon değişimi üç farklı bağ kuvveti nedeniyle meydana gelebilir. Birincisi kimyasal kuvvetler, ikincisi fiziksel kuvvetler ve üçüncüsü ise bunların birleşimidir. Kimyasal kuvvetler sadece çok yakın mesafede (0.1-0.2 nm) meydana gelir. Bu tip bağ yapısı güçlü ve 20-900 KJ/mol arasında enerjiye sahiptir. Kovalent bağları non-iyonik moleküllerden oluşan elektron bulutundan oluşur. Bu tip bağların bağ açıları ve uzunlukları gibi karakteristik yapısı mevcuttur (Volesky, 2003).

Fiziksel kuvvetler kendi arasında elektrostatik ve London-van der Waals kuvvetleri olarak ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyon için gereken enerji çeşitli kaynaklarda 2-20 KJ/mol ve 20-40 KJ/mol arasında belirtilmiştir. Sonuç olarak oluşan bağda olarak elektronlar kendi orijinal sistemlerinde kalmaktadırlar. İyonların veya iyonlarla dipollerin arasındaki elektrostatik veya kolombik kuvvetler geniş bir aralıkta olabilir ve bunlar fiziksel adsorpsiyonun en kuvvetli bağlarıdır, genellikle 40 KJ/mol üzerinde enerjiye sahiptir. Aynı yüke sahip iyonların arasında itici güç olduğu kadar zıt yüke sahip iyonların arasında çekici güç bulunmaktadır ve bu kuvvetin büyüklüğü iyonların arasındaki mesafenin karesi ile ters orantılıdır (Volesky, 2003).

London-van der Waals kuvvetleri de dipol-dipol etkileşimleri, dipol-yüklenmiş dipol etkileşimleri ve London dispersiyon kuvvetleri olarak kendi içerisinde üç kategoriye ayrılmaktadır. İlk ikisi direkt olarak kolombik kuvvetlerle ilgili olmakla beraber, sonuncusu kuantum-mekanik yapısı nedeniyle 10 nm'ye kadar etkili olabilmektedir. Kolombik kuvvetler 8 KJ/mol civarında enerjiye sahipken London dispersiyon kuvvetleri 40 KJ/mol üzerinde enerjiye sahiptir. Dipol etkileşimine verilebilecek en önemli örnek H₂O'dur (Volesky, 2003).

Metal ve solvent (su) arasındaki etkileşim adsorpsiyon için çok önemlidir, daha az hidrofilik olan (dolayısıyla daha az hidrate olmuş) moleküller akışkan fazda daha az afiniteye sahiptir dolayısıyla daha kolay adsorbe olurlar (Volesky, 2003). Polar adsorbentler hidrofiliktirler ve zeolit, poroz alümina, silika jel, alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorbentler ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorbentler, polimer adsorbentler ve silikatlar sayılabilir. Ayrıca, çözültideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya adsorbente olan yüksek afiniteleri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler (Kayacan, 2007).

3.2.2 Adsorpsiyonu etkileyen parametreler

pH: Hem katyon hem anyon adsorpsiyonu için pH önemli bir role sahiptir. Genellikle optimum pH anyonla katyonun tam tersi aralıklarda olmaktadır. Katyon adsorpsiyonu genellikle pH 4.5 üzerinde daha etkili olurken, anyon adsorpsiyonu daha düşük pH'larda 1.5-4 aralığında daha etkili olmaktadır. pH'nın adsorpsiyona etkisi üç türlü olmaktadır:

1. Adsorbentin kimyasal olarak aktif bölgeleri pH'ya bağlı olarak değişmektedir. Metal bağı yapan gruplar zayıf asidik veya bazik olduğunda pH önemli bir rol oynamaktadır. Asit dağılımının logaritmik değeri olan pKa değeri adsorbentin bağlanma bölgelerini aktive etmek/ optimize etmek için kullanılmaktadır.
2. Aşırı pH değerleri, genellikle desorpsiyon için kullanılmaktadır. Aşırı asidik veya bazik solventler sayesinde adsorbente bağlı olan adsorbat uzaklaştırılabilir ancak bu nedenle de adsorbentin bağlanma bölgeleri zarar görebilir, adsorpsiyon kapasitesi düşebilir.

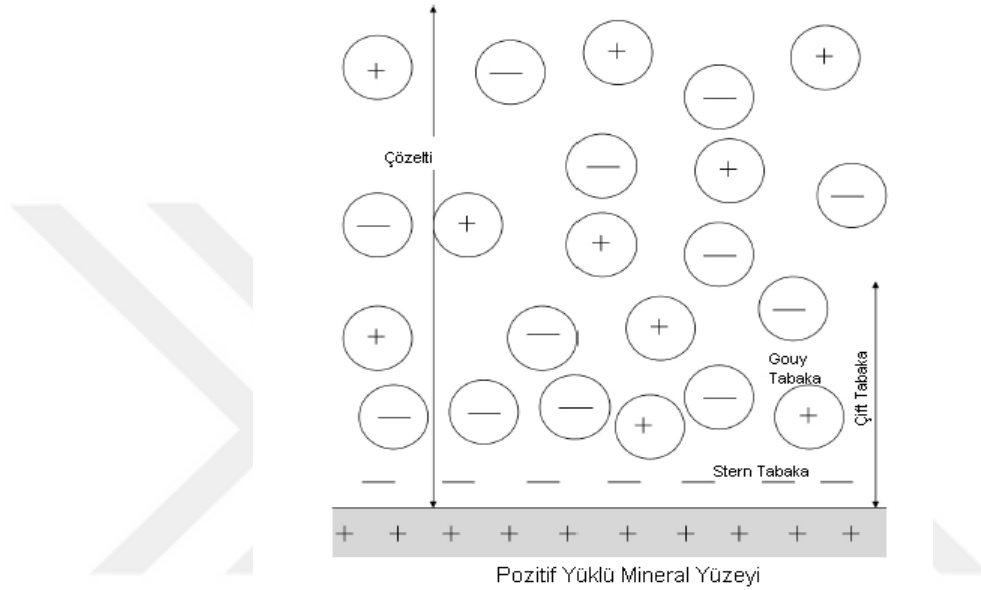
3. Metallerin tür dağılımı da pH'ya bağlı gerçekleşmektedir. Metaller çözeltilerin içerisinde hidrolize iyonlar halinde bulunmaktadır. pH çok düşük olduğunda metal anyonları yüksek yüke ve küçük boyuta sahip olurlar (vanadyum ve kromat gibi) (Volesky, 2003).

Yüzey Yükü: Yüzey yükü minerallerin kristal kafesindeki değişimlerden meydana gelmektedir. Özellikle kil mineralleri yapılarındaki Si^{+4} ve Al^{+3} iyonlarının yer değiştirmesinden kaynaklı olarak genellikle negatif yüklüdür. Adsorbent ve onu çevreleyen çözeltilerin arasındaki kimyasal reaksiyonlar da bir yüzey yükü meydana getirmektedir. Mesela hidroksitler genellikle, alüminyum, demir(II) ve diğer metal oksitlerin yüzeylerinde suyla temas ettiklerinde meydana gelir. Yüzeyler hem asidik hem de bazik şartlar altında yüklenebilirler. Asidik şartlarda, H^+ iyonları pozitif yüzey yükü sağlar. Daha bazik şartlarda ise hidrojenler hidroksitlerden ayrılır ve yüzeyler daha negatif yüklü olur. Toplam yüzey yükü ise daimi yükler ile yüzeyde kimyasal reaksiyonlardan meydana gelen yüklerin toplamından oluşur (Krauskopf ve Bird, 1995).

Katıların sıfır yük noktası, çözelti içerisindeki bir katının toplam yükünün sıfır olduğu pH değeridir. Sıfır yük noktası katının içeriğine, çözeltideki elektrolitlerin konsantrasyonuna ve kimyasına bağlıdır. Yüzey yükünün sadece H^+ ve OH^- nin adsorpsiyonu ile değerlendirildiği durumlarda, sıfır yük noktasına izoelektrik noktası da denmektedir (Langmuir, 1997; Drever, 1997; Faure, 1998).

Çözelti içerisindeki katının yüklü yüzeyi adsorpsiyon kompleksleri Stern ve Gouy (diffuse) tabakaları ile beraber gerçekleşmektedir. Çözeltideki yüzey yükünün zıddı olan iyon yükleri ile yüzey yükleri Stern tabakasını oluşturmaktadır. Şekil 3.3'de görüldüğü üzere pozitif yüklü mineral yüzeyinin zıddı olarak anyonlar Stern tabakayı oluşturmaktadırlar. Yüklü yüzey ayrıca zıt yüklü iyonları Gouy tabakasında toplar. Ancak Gouy tabakanın iyonları adsorbent yüzeyi ile temas halinde olmaz, Stern tabakası ile ayrılırlar. Gouy tabakasında katyonlar ve anyonlar arasındaki dengesizlik katı yüzeyinden uzaklaştıkça eksponansiyel olarak düşmektedir. Gouy tabakasındaki katyonlar pozitif yüklü mineral yüzeyinden uzaklaştıkça artmaktadır. Stern ve Gouy tabakasına birlikte çift tabaka denmektedir. Çift tabakadan uzaklaştıkça katyonik ve anyonik yükler dengelenmektedir.

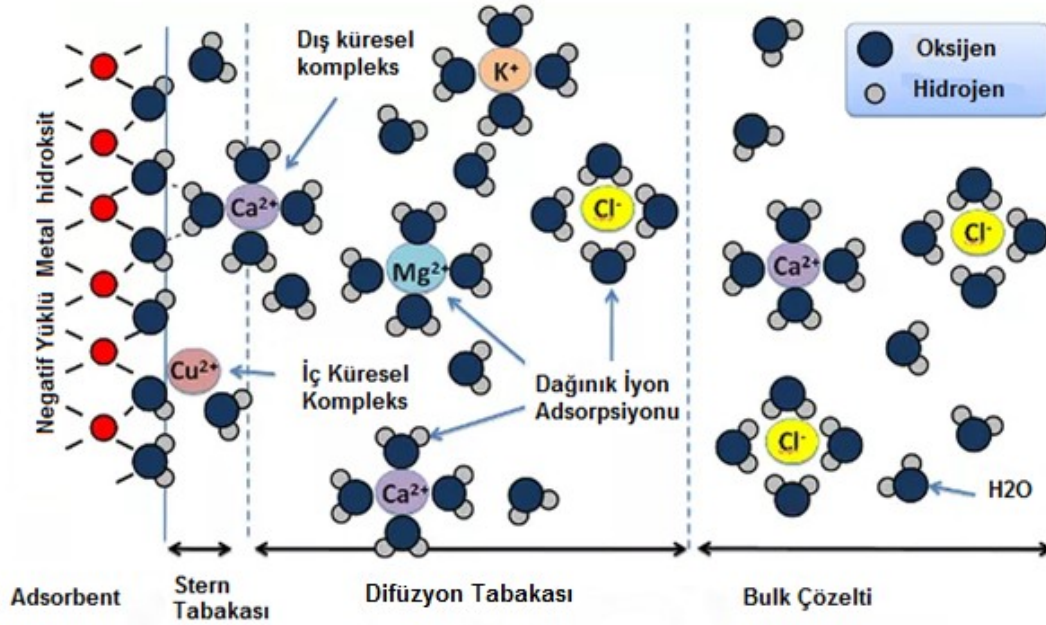
Stern tabakası iç ve dış küresel komplekslerden oluşmaktadır. Dış küresel Stern kompleksinde, adsorbat dolaylı olarak bir veya birden çok su molekülü ile beraber adsorbent yüzeyine tutunur. Dış küresel adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon (physisorption) da denir. İç küresel kompleksinde ise kovalent veya iyonik bağla kimyasal türlerin direkt olarak katı yüzeyine adsorbe olurlar ve buna kimyasal adsorpsiyon (chemisorption) denir. Bazı durumlarda kompleksler üç boyutlu yüzey çökeltileri oluştururlar (Krauskopf ve Bird, 1995).



Şekil 3.3 : Çözeltideki mineral yüzeyini oluşturan Stern ve Gouy tabakaları.

İyon adsorpsiyonunda, adsorbentin ve adsorbatın elektriksel yükünün işareti ve büyüklüğü adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerdir. Anyonlar genellikle pozitif yüklü yüzeylere adsorbe olurken, katyonlar negatif yüklü yüzeyler tarafından tutunurlar. Örnek olarak negatif yüklü adsorbentin yüzeyine katyonik iyonların anyonik iyonlara göre daha fazla yığılacağı bilinen bir gerçektir. Ancak yaklaşan ve uzaklaşan iyonlara etki eden kuvvetlerin iyon dağılımını etkilemesi eksponansiyel bir uzaklıkla doğrudan ilişkilidir ve çözelti katı arasında denge meydana gelene kadar bu devam eder. Bu iyon dağılımı bir miktar karışıktır ancak genellikle iç tabakada meydana gelen bağlar (Stern tabakası), difüzyon tabakasında meydana gelen bağlar (difüzyon tabakası) ve yaygın bir değişim olarak çözeltiliye doğru devam etmekte ve dengeye gelmektedir örnek model Şekil 3.4’de gösterilmektedir. (Thompson ve Goyne, 2012).. Genellikle iyonik veya kovalent (elektron paylaşımı) bağlar iç küresel adsorpsiyon kompleksi, geri kalan hidrasyon küresi oluşturan ve elektrostatik

çekimden etkilenecek yaklaşan adsorbe olan iyonlar dış küresel adsorpsiyon kompleksini oluştururlar (Thompson ve Goyne, 2012).



Şekil 3.4 : Metal hidroksit yapılı bir adsorbent üzerine katyon adsorpsiyonunun modeli.

pH'nın adsorpsiyona etkisi genel olarak adsorpsiyona etkisi adsorbentin protonasyonu/deprotonasyonu ve adsorbentin yüzey yükünün değişiminden meydana gelir. Ancak özel durumlarda adsorbentin yüzey yükü önemsenmeyecek kadar azsa, sadece adsorbentin özellikleri göz önünde bulundurulur. Genellikle pH'ya bağlı protonasyon ve deprotonasyon adsorbentin polaritesini değiştirmekte ve dolayısıyla adsorplanma özelliğini etkilemektedir. Ek olarak pH adsorbentin de yüzey yükünü etkilemektedir. Oksitli veya karbonatlı yapıdaki adsorbentler yüzeylerinde fonksiyonel gruplar bulundurulur. Dolayısıyla da bu tip adsorbentlerin yüzeyleri düşük pH'larda pozitif yüklü iken yüksek pH değerlerinde negatif yüklüdür.

Adsorbentin türü ile adsorbent yüzeyinin aynı yükte yüklü olduğu pH değerlerinde sadece adsorbentin daha fazla polariteye sahip olmasından değil aynı zamanda adsorbentle arasında itici elektrostatik kuvvetlerin oluşmasından dolayı adsorpsiyon zayıftır. Adsorbent ve adsorbent yüklerinin birbirinin zıttı olduğu ($pH_{zpc} > pK_a$ asitler için, $pH_{zpc} < pK_a$ bazlar için) özel durumlarda birbirleri arasında çekim meydana gelir. Buradaki çekim kuvveti Van der Waals kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Adsorbent ve adsorbent arasındaki itme-çekme kuvvetleri ve dolayısıyla adsorpsiyonun mümkün olduğu koşullar Çizelge 3.1'de özetlenmiştir (Worch, 2012).

Çizelge 3.1 : Adsorpsiyon sırasında zayıf asit ve bazların yüklü yüzeylere adsorpsiyonları sırasındaki elektrostatik etkileşim.

Adsorbatın Karakteri	pH_{pzc} ve pKa arasındaki ilişki	pH Aralığı	Adsorbatın Baskın Yüğü	Adsorbentın Baskın Yüğü	Elektrostatik Etkileşim
Asidik	$pH_{pzc} < pKa$	$pH > pKa$	Negatif	Negatif	İtme
		$pKa < pH < pH_{pzc}$	Negatif	Pozitif	Çekme
	$pH_{pzc} > pKa$	$pH > pH_{pzc}$	Negatif	Negatif	İtme
Bazik	$pH_{pzc} > pKa$	$pH < pKa$	Pozitif	Pozitif	İtme
		$pH_{pzc} < pH < pKa$	Pozitif	Negatif	Çekme
	$pH_{pzc} < pKa$	$pH < pH_{pzc}$	Pozitif	Pozitif	İtme

Adsorbentın tane boyutu: Bir adsorbentın tane büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorpsiyon hızı, tane boyutu azaldıkça artmaktadır. Belli boyuttaki tanelerin adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon miktarı belli bir boyut aralığındaki adsorbentın dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atık su arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonlardan daha büyük olduğu belirtilmiştir (Fleming ve Nicol, 1984).

Gözeneklilik: Bir gram katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorbentın görünür hacmine oranına denir. Gözenek hacmi ve gözeneklilik değişik yöntemlerle belirlenebilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları; sıvı ile doyurma yöntemi, He-Hg yöntemi, Dubinin hacim dolma kuramı, kaynama noktası yükselmesi yöntemi, donma noktası düşmesi yöntemi ve kılcal yoğunlaşma yöntemi olarak sıralanabilir (Granquist ve diğ., 1948). Adsorbentlerin içindeki boşluklara gözenek denir. Moleküler elek adı verilen sentetik zeolitlerde gözenek büyüklükleri birbirine çok yakındır. Fakat çeşitli adsorbentlerde gözenekler farklı boyutlara sahiptirler. Sınırlar kesin olmamakla beraber boyutlarına göre gözenekler mikro, yarı mikro ve makro gözenekler olmak üzere üçe ayrılır:

1) Mikro (çok küçük) gözenekler: Bunların yarıçapları 2 nm'den daha küçüktür. Bu tür gözenekleri içeren adsorbentlerde adsorpsiyon bir tabaka oluşumu şeklinde değil bir hacim doldurma şeklindedir.

2) Mezo gözenekler: Bu gözeneklerin yarıçapı 2-50 nm arasındadır. Bu adsorbentlerde gözeneklerin iç yüzeyleri önce tek tabaka sonra çok tabakalı olarak kaplanır. Sonra da küçük gözeneklerden büyüklere doğru kılcal yoğunlaşma olur.

3) Makro gözenekler: Yarıçapları 50 nm'den daha büyük olan gözeneklerdir. Yalnız bu tür gözenekleri içeren adsorbentlerin yüzey alanları çok küçüktür (Schouten ve diğ., 2007)

Adsorbentin yüzey alanı: Adsorpsiyonda, spesifik yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon miktarı da artar. Adsorbentin yüzey alanının gözenekli ve geniş yapıda olması, tane boyutunun ise küçük olması adsorpsiyonun artmasını sağlar. Nitekim yüzey alanının artışı ile adsorpsiyonun artışı arasında her zaman paralellik göstermeyebilir. Adsorpsiyonun artması adsorbentin yüzeyindeki aktif adsorplanma bölgelerinin artması ile ilişkilidir.

Karıştırma/Temas süresi: Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon hızına ve miktarına etki eden en önemli etkenlerden birisi de karıştırma (karıştırmalı sistem ise) veya temas (kolon sistemi ise) süresidir. Adsorplama ile karıştırma/temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek aktif adsorplanma bölgeleri sonucunda adsorplanan miktarda bir artış beklenmektedir. Süre ilerledikçe dolan aktif adsorplanma bölgeleri yani adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak adsorplama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmamasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentin gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorpsiyonun azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz olan adsorbentlerde denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı zamanla hızla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbentlerde ise, denge noktasına ulaşmak daha fazla vakit almaktadır (Yu ve diğ., 2000).

Karıştırma hızı: Adsorpsiyon hızı, ortamın karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında partikül etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan faktör olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar (Duman, 2012).

Adsorbatın molekül büyüklüğü: Eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorbatın molekül büyüklüğü küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir. Birçok atık su farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin bir karışımından meydana gelmektedir. Bu durumda daha büyük boyutlu moleküllerin, daha küçük boyutlu moleküllerin adsorbentın gözenekleri içerisine girmelerini engellemeleri tehlikesi vardır. Bu olaya moleküler perdeleme adı verilmektedir. Bununla birlikte, hem moleküllerin hem de porların düzensiz şekilleri, bu tür bir engellemeyi önlemektedir. Küçük boyutlu moleküllerin daha hareketli olması, daha büyük hızda difüze olmalarına ve büyük moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girmelerini sağlamaktadır (Duman, 2012).

Ortam sıcaklığı: Adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısılan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

Yabancı iyon varlığı: Yabancı iyonlar ilgili iyonun adsorpsiyonuna engel olduğu gibi aynı zamanda arttırabilir. Birçok kaynakta çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olduğu belirtilse de bazı zamanlarda da adsorpsiyonun arttığı görülmüştür. Yarışan iyonlar genellikle benzer moleküler yapıda ve işaretle olurken sinerjik etkiye neden olan iyonlar birbirlerine zıt yüklere ve farklı moleküler yapıya sahip olmaktadır. Örnek olarak arsenik ile fosfat iyonları aynı ortamda aynı adsorbente ilgili olduklarında arsenik adsorpsiyonunun azaldığı bilinirken (Hongshao ve Stanforth, 2001), arsenik ile kadmiyum iyonu aynı ortamda iken hem arsenik hem de kadmiyum adsorpsiyonunda artış görülmüştür (Jiang ve diğ., 2013).

3.2.3 Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon enerjisi elektrostatik etkileşimler ve kimyasal reaksiyonlar olmak üzere iki kısma ayrılır. Burada önemli olan nokta elektrostatik bileşen negatif bile olsa, iyonun adsorbe olacağı yüzey için kimyasal afinitesi (ilgisi) bunu yenebilir. Bir metal elektrostatik yük farkına rağmen yine de adsorplanabilir örnek geçiş metallerinin pH 8'in altında götit üzerine adsorplanması verilebilir.

Adsorpsiyon mekanizması üç ana başlıkta incelenebilir:

1) İç Küresel Kompleksleşme (kimyasal reaksiyonlar):

- İyonla katı arasında kimyasal reaksiyon vardır.
- Katı ile iyon arasında çok güçlü ilişki vardır.

2) Dış Küresel Kompleksleşme (elektrostatik reaksiyonlar):

- Bölgesel olarak elektrostatik yük dengesi şartı aranır.
- İyon paylaşımına paralel olarak adsorpsiyon gerçekleşir.

3) Dağıldığı yüzeyde tutunması:

- Elektrostatik yük dengesi bölgesel değildir.
- Adsorpsiyon dağılımı geri kalan yüzey yükünü nötralize eder (Stumm, 1995).

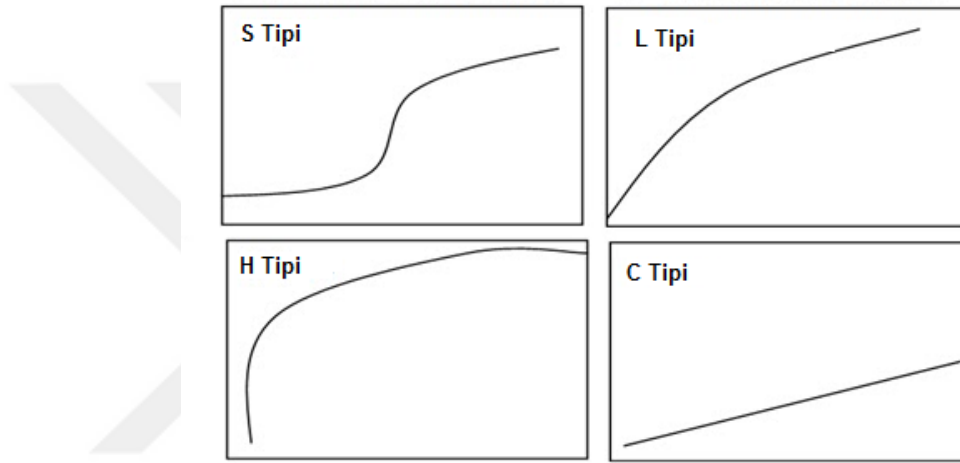
3.2.4 Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta, denge anında adsorplanan madde miktarını q_e (mg/g), çözeltide adsorplanmadan geriye kalan madde derişimine C_e (mg/L) bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermiyle anlaşılabılır. Adsorpsiyon izotermi; adsorbent ve adsorbat arasındaki ilgi adsorbent adsorplama kapasitesi, yüzey alanı, gözeneklilik ve adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi edinilebilir.

Adsorpsiyon izotermi'nin şekli ve adsorpsiyon mekanizması arasındaki ilişkiyi sınıflandıran Giles ve diğ. (1960) dört tip izoterm olduğundan bahsetmişlerdir (Şekil 3.5). S tipi izotermi başlangıç eğimi ile tanımlanır ve adsorbatın katı üzerindeki konsantrasyonu arttıkça artar. Bu izoterm adsorbent düşük konsantrasyonlarda, katı fazının afinitesinin solventin afinitesinden çok daha düşük olduğunu gösterir. L tipi izoterm ise başlangıç eğimi ile tanımlanır ve adsorbatın konsantrasyonunun artması ile değişmez. Bu tip izoterm adsorbent adsorplayıcı bölgelerinin azaldığını ve düşük konsantrasyonlarda adsorbent yüksek afinitesi olduğunu gösterir. H tipi izoterm yüksek başlangıç eğimi ile tanımlanır ki bu da adsorbent katı fazının çok yüksek afinitesi olduğunu gösterir. Genellikle güçlü kimyasal adsorpsiyon ilişkisini ortaya koyar, L tipi izotermi'nin ekstrem bir durumudur.

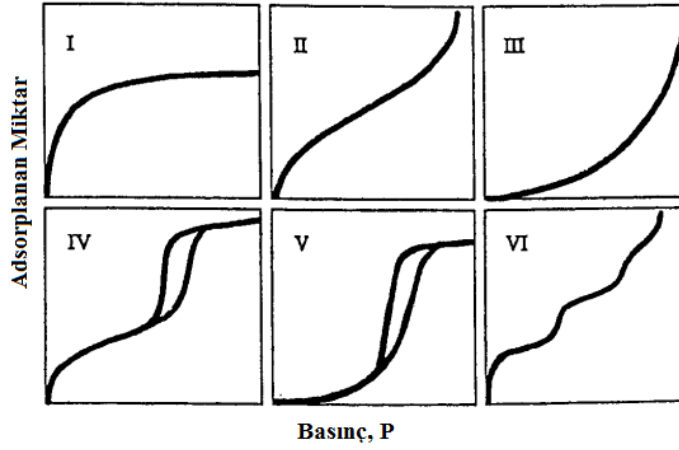
C tipi izoterm ise başlangıç eğiminin bağımsız olduğu durumlarda görülmekte çözeltiler ile katı arasında sabit bir paylaşım/oran olduğunda ortaya çıkmaktadır. Bu orana

genellikle dağılım katsayısı veya partiyon katsayısı denmektedir. Adsorbentin aktif bölgelerinin adsorbatın konsantrasyonunun artışıyla paralel olması durumunda da görülebilmektedir. Miller ve Weber (1989) katı-sıvı arasındaki adsorpsiyonu modelleyen 230 izotermi bir araya getirmişler ve Giles sınıflandırmasına göre bunların %16'sının S tipi, %64'ünün L tipi, %12'sinin H tipi ve %8'inin C tipi olduğunu ortaya koymuşlardır. En fazla L tipi izoterminin bulunmasının adsorbentlerin çoğunun heterojen bir yapıya sahip olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Adsorbe olunan yüzeyin, izotermin şeklini ve eğimini değiştirdiğini bilinmektedir.



Şekil 3.5 : Giles izotermi.

Literatürde Giles izotermi haricinde de izotermi şekline bağlı olarak sınıflandırmalar yapılmıştır. Bunlardan bir diğeri Şekil 3.6'da görüldüğü üzere IUPAC sınıflandırmasıdır (Brunauer ve diğ., 1940).. I. Tip izoterm adsorbent porlarının mikro boyutta olduğunu, porların bir kez dolduktan sonra daha fazla adsorpsiyon için serbest yüzeyi olmadığını gösterir. II. Tip izoterm poroz olmayan adsorbentlerde en sık gerçekleşen izotermidir. Bükülme noktası adsorbent ilk tabakasının dolduğu noktada gerçekleşir. III. tip izoterm adsorpsiyonun ısı ile karakterize edilirler ve güçlü adsorbat-adsorbent ilişkisi olduğunu gösterir. IV. Tip izoterm 1.5 nm ile 100 nm arasında porlara sahip olan adsorbentlerde görülür. Yüksek basınçlarda porlar doldukça ve izotermin eğimi artar ve tek tabaka dolar. V. tip izoterm III. Tip izoterm benzer ve adsorbent-adsorbat arasındaki ilişki zayıftır. Ayrıca porların 1.5-100 nm arasında olduğunu gösterir (Brunauer, ve diğ., 1940). Son olarak da tip IV. İzotermi de adsorpsiyonun aşamalı gerçekleştiğini gösterir (Gregg ve Sing, 1982).



Şekil 3.6 : İzotermelerin IUPAC Sınıflandırması.

3.2.4.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi, üç temel kabul üzerine oturtulmuş basit ve fiziksel olarak oldukça mantıklı bir adsorpsiyondur. Bu kabuller, adsorpsiyonda adsorban yüzeyi tek tabakalı kaplanmadan öteye gidemez. Adsorbentın tüm yüzey gözenekleri eşittir ve en fazla bir adet adsorbat molekülü için yerleşime elverişlidir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat iyonlarına karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olamaz. Yani bir molekülün gözeneğe bağlanması, komşu gözeneğin bir molekül tarafından doldurulup doldurulmadığından bağımsızdır. Denge anında ise maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olur.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış adsorbat miktarı ile doğru orantılıdır. Langmuir izoterm denklemi eşitlik 3.1'de gösterilmektedir.:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3.1)$$

olup q_e : denge anında adsorplanan miktar (mg/g), C_e adsorbatın denge derişimi (mg/L) ve Q_m (veya Q_{max}) ile b ise Langmuir sabitleridir. q_m , adsorbentın tek

tabakalı olarak adsorplama kapasitesine ilişkin bir sabit ve b ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabittir. Böylece qm büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahiptir ve b sabiti sıcaklığa bağlıdır.

Q_{max} = Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. (özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz).

b = Adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. L/mg veya L/mol cinsinden ifade edilir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar.

Tek tabakalı adsorpsiyona meydan veren heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu tam olarak ifade edemediğinden boyutsuz RL sabiti adsorpsiyonun durumuna karar verilmesi için hesaplanmalıdır. Boyutsuzluk sabiti ayırma faktörü veya denge parametresi (RL) ise eşitlik 3.2'den bulunmaktadır:

$$RL = \frac{l}{1+b.C_0} \quad (3.2)$$

b: (L/mg) Langmuir sabiti

Co: Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

RL >1 elverişli olmayan; RL=1 ise linear; 0<RL<1 olduğunda elverişli, RL=0 ise tersinmezdir (Langmuir 1918).

3.2.4.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich (1906) adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre Freundlich adsorpsiyon izotermi, tek tabaka kaplanması ile sınırlı değildir. Adsorbent yüzeyi adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojendir. Yani adsorbatın derişimi arttıkça adsorplanan miktar artar. Adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak veren Freundlich izoterminde; adsorplanan miktarı ile denge derişimi arasında üstel bir bağıntı vardır. Buna göre Freundlich izoterm denklemini Eşitlik 3.3'de gösterilmektedir:

$$\log qe = \log kf + \frac{1}{n} \cdot \log Ce \quad (3.3)$$

Ce = Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

qe = Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Kf = Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorbat ile adsorbent arasındaki ilişkinin gücünü gösterir [(mg/g) (L/mg)^{1/n}]. Kf'nin yüksek değerleri adsorbent ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunu göstergesidir.

n = Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunu bir göstergesidir. 1/n değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, 1/n değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izoterm, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha doğrudur.

3.2.4.3 Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi

D-R izotermi adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olarak mı meydana geldiğini ayırt etmemizi sağlar. Bunun yanında D-R izotermi tek tip gözenek yapısına sahip adsorbent yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonu açıklamakla beraber adsorpsiyon eğrisinin karakteristik özellikleri adsorbentın gözenek yapısına göre değişmektedir.

D-R izoterm denklemleri eşitlik 3.4'den bulunmaktadır:

$$qe = (qs) \exp(-k_{ad} \mathcal{E}^2) \quad (3.4)$$

olarak ifade edilir. Bu denklemde;

\mathcal{E} : Polanyi potansiyelini ifade eder ve eşitlik 3.5'den hesaplanabilir:

$$\mathcal{E} = RT \ln \left(1 + \frac{1}{ce}\right) \quad (3.5)$$

R= İdeal gaz sabiti (8.314 J/mol)

T=Sıcaklık sabiti (K)

qe: Birim adsorbent ağırlığı başına tutulan metal iyonu (mol/g adsorbent)

qs: Adsorbentın maksimum kapasitesi (mol iyon/g adsorbent)

k_{ad}: Enerji ile bağlantılı D-R izotermi sabiti

lnq değerinin \mathcal{E}^2 değerleri ile değişimine ait grafikte, elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktasından 'qs' değeri, eğiminden ise 'k_{ad}' sabiti bulunabilir. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçların D-R izotermine uygulanması ile adsorpsiyonun

ortalama enerjisi, E (kJ/mol), hesaplanabilir. Bu değeri hesaplamak için denklem 3.6 kullanılmaktadır.

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{-2K}} \right] \quad (3.6)$$

E değeri adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal mekanizması hakkında fikir vermektedir. Eğer E değeri, 8-16 kJ/mol değerleri arasında veya daha büyük bir değere sahipse adsorpsiyon ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden kimyasal olarak gerçekleşmektedir, ancak E değeri 8 kJ/mol'den daha düşük ise adsorpsiyon fiziksel karakterdedir (Dubinin-Radushkevich, 1947).

3.2.4.4 Temkin adsorpsiyon izotermi

Temkin ve Pyzhev (1940) bazı dolaylı adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri, adsorpsiyon izotermine etkilerini gözönünde bulundurmuşlar ve bu etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal olarak azalacağını öne sürmüşlerdir. Temkin İzotermi eşitlik 3.7'deki gibi ifade edilmektedir.

$$qe = \frac{RT}{bT} \ln A_t C_e \quad (3.7)$$

Eşitliğin doğrusal hale getirilmesi ile qe ye karşılık $\ln C_e$ nin çizdirilmesi ile oluşan doğrunun eğimi ve kesme noktasından sırası ile bT ve A_t sabitleri bulunur. bT adsorpsiyonun ısısı hakkında bilgi verirken A_t denge anındaki bağ enerjisini vermektedir.

3.2.4.5 Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi

Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğunu ve her tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu kabul eden BET modeli çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren izotermi belirtir. BET İzotermi için eşitlik 3.8 kullanılır:

$$qe = \frac{K_B C_e Q^\circ}{(C_s - C_e) \left\{ 1 + K_B - 1 \right\} \left(\frac{C_e}{C_s} \right)} \quad (3.8)$$

Burada;

C_s : Çözünen doymunluk derişimi (mg/L),

K_B : Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit,

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

qe : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

Q° : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g).

Denklem lineerleştirilip çizildiğinde kesme noktası $\frac{1}{K_B \cdot Q^{\circ}}$ ı verirken eğimi $\frac{K_B - 1}{K_B \cdot Q^{\circ} \cdot C_s}$ ’i verir. Burada $C_e \ll C_s$ ve $K_b > 1$ ve $K_{ad} = K_B / C_s$ olduğunda BET izotermi Langmuir izotermine dönmektedir (Brunauer ve diğ., 1940).

3.2.5 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde literatürde sıklıkla kullanılan üç model bulunmaktadır. Bunlar; birinci dereceden kinetik model, ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modelleridir.

3.2.5.1 Pseudo birinci dereceden kinetik modeli

Adsorpsiyon kinetiği; adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir. Birinci dereceden Lagergren hız eşitliği eşitlik 3.9’da verilmiştir (Lagergren, 1898):

$$\log (q_e - qt) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \quad (3.9)$$

Burada; k_1 birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika), qt herhangi bir zamandaki (t) adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g), q_e denge meydana geldiği andaki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)’dır. $\log (q_e - qt)$ değerlerinin t değerine karşı grafiğe geçirilmesi ile k_1 değerleri hesaplanabilir.

3.2.5.2 Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli

Ayrıca Pseudo ikinci dereceden (Ho and McKay, 1999) hız eşitliği eşitlik 3.10’da verilmiştir:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e} \right) \cdot t \quad (3.10)$$

Burada; k_2 yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika), qt herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g), q_e denge meydana geldiği andaki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)’dır. t/qt değerlerinin t değerine karşı grafiğe geçirilmesi ile k_2 değerleri hesaplanmıştır.

3.2.5.3 Partikül içi difüzyon modeli

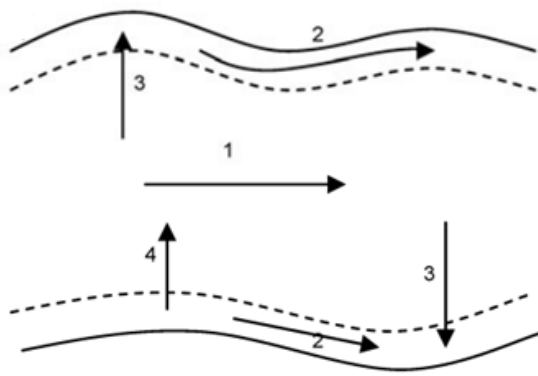
Weber ve Morris (1963) modeline göre çözeltilen katıya adsorpsiyon 3 basamakta gerçekleşir:

1. Adsorbatın sıvı fazdan, adsorbentin dış yüzeyine doğru difüzyonu,
2. Adsorbatın, adsorbentin gözeneklerine doğru difüzyonu,
3. Adsorbatın, adsorbentin gözenek yüzeyine tutulması.

Şekil 3.7’de gösterildiği üzere adsorpsiyonun çeşitli basamakları vardır (Weber ve Morris, 1963). Bu basamaklarda olan her bir adsorpsiyon çeşidi birbirinden farklıdır. Difüzyon kontrollü bir adsorpsiyon işleminde, adsorplanan miktar, adsorpsiyon süresinin karekökü ile orantılı olarak değişir. Denklemi eşitlik 3.11’de verilmektedir:

$$qt = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (3.11)$$

Burada q herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_i gözenek difüzyon hız sabiti (mg/g dak^{1/2}) dir. Weber-Morris modeline (Weber ve Morris, 1963) göre; adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa, $t^{1/2}$ değerleri q değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde, orijinden geçen bir doğru elde edilir. Bu durumda por difüzyonu hız belirleyici basamaktır.



Şekil 3.7 : Adsorpsiyon difüzyonunun ve adımlarının şematik gösterimi (1: por difüzyonu, 2: yüzey difüzyonu, 3: adsorpsiyon, 4: desorpsiyon).

3.2.6 Adsorpsiyon termodinamiği

Serbest enerji (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimini içeren termodinamik parametreler eşitlik 3.12, 3.13 ve 3.14 ile hesaplanmıştır:

$$K_c = \frac{C_A}{C_S} \quad (3.12)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (3.13)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.14)$$

Burada; R gaz sabiti (8.314 j/mol K), T mutlak sıcaklık (Kelvin), K_c denge sabitidir. K_c değeri ise adsorbatın katı üzerindeki konsantrasyonunun çözültide kalan konsantrasyonuna oranından elde edilir. $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe

geçirilmesi ile oluşan doğrunun eğiminden ΔH , kesim noktasından ise ΔS bulunur (Van't Hoff Denklemi).

ΔH° (Standart entalpi): Sabit basınç altında yürüyen tepkimeler için ısı alışverişini göstermektedir. Bu değer negatif olması sistemin ısıveren (ekzotermik) olduğunu pozitif olması durumunda ise tepkimenin ısı alan (endotermik) olduğunu göstermektedir. Ayrıca entalpi (ΔH) değerleri adsorpsiyonun tipi hakkında da bilgi verir. Entalpi değeri 2.1-20.9 kJ/mol arasında ise fiziksel adsorpsiyon, entalpi değeri 20.9-418.4 kJ/mol aralığında ise kimyasal adsorpsiyon meydana gelmektedir. ΔS° (Standart entropi): Tepkimedeki düzensizliğin göstergesidir. Dolayısıyla düzensizlik arttıkça entropi artacak, düzensizlik azaldıkça ise entropi azalacaktır. Genellikle çözümlerde çözülmüş halde bulunan moleküller entropilerini düşürerek düzensiz sıvı fazdan düzenli katı faza geçmek dolayısıyla da katı yüzeye birikerek adsorbe olmak isterler. Adsorpsiyon proseslerinin çoğunda entropi değişimleri negatif çıkmakta, yani adsorpsiyon sonucunda düzensizlik azalmaktadır. ΔG° (Standart enerji): Standart entalpi ve entropinin birlikte oluşturduğu durumu karakterize eder. $\Delta G^\circ < 0$ ise tepkime kendiliğinden belirtilen yönde oluşacak, $\Delta G^\circ > 0$ ise tepkimenin tersi kendiliğinden belirtilen yönde yürüyecektir.

3.2.7 Aktivasyon enerjisi

İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (k_2) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius denkleminde kullanıldığında, adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisi eşitlik 3.15'de verilmektedir:

$$k_2 = A \cdot \exp \frac{-E_a}{R.T} \quad (3.15)$$

A; Arrhenius faktörü, R evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol K), T mutlak sıcaklık (K) ve E_a ise adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisidir. Arrhenius denkleminin doğrusal şekli eşitlik 3.16'da verilmiştir.

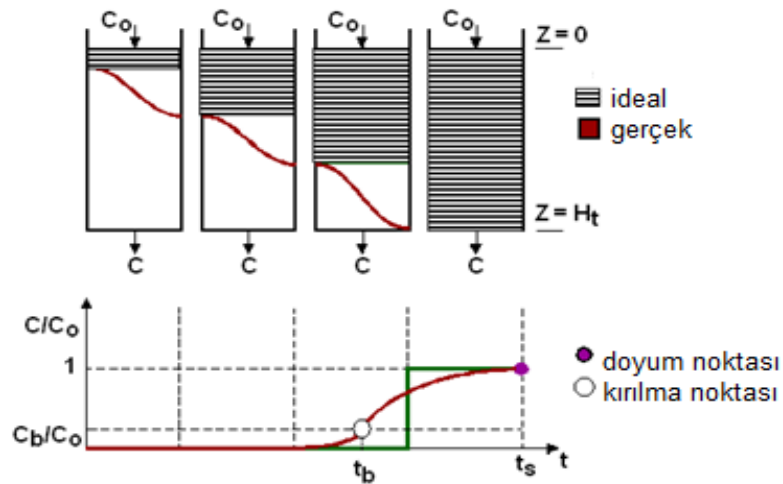
$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R.T} \quad (3.16)$$

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal oluşu ile ilgili bilgi verir. Fiziksel adsorpsiyonda, dengeye çabuk ulaşılır ve olay tersinirdir, çünkü adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetler zayıf ve böylece adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) düşüktür (<8.4 kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyon ise daha spesifik bir olaydır ve adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki etkileşimler/bağlar daha kuvvetlidir, bundan dolayı kimyasal

adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir ve genellikle kimyasal tepkime ısı derecesindedir (8.4-83.7 kJ/mol). Ayrıca aktivasyon enerjisinin büyüklüğü sıcaklığa bağlı olarak değişir. Aktivasyon enerjisi genellikle pozitif bir değer olarak çıkar, ancak bazı durumlarda negatif bir değer bulunduğu olmuştur. Negatif aktivasyon enerjisi adsorbent üzerinde bir enerji bariyeri olmadığını ve ekzotermik bir proses olduğunu gösterir (Kobiraj ve diğ., 2012).

3.2.8 Adsorpsiyon kolonları

Genellikle atık su arıtımında sabit yataklı adsorpsiyon kolonları kullanılır (Şekil 3.8). Çünkü kesikli sistemdeki gibi adsorbent ayırma işlemi yoktur, daha etkili adsorpsiyon yapılır ve işletme esnekliği vardır. Sabit yataklı bir adsorpsiyon kolonu sabit duruma ulaşmayan bir sistem olarak düşünülebilir. Yani, kolondan geçen su miktarı arttıkça adsorbent de gittikçe artan oranda uzaklaşmaktadır. Başlangıçta kontamine su (C_0) kolondan geçerken hemen üst tabakada adsorpsiyon olur ve çıkan suyun kontaminasyon konsantrasyonu daha düşük olur (C_b). Suyun kolondan geçemeye devam etmesiyle, adsorpsiyon tabakası aşağıya doğru hareket eder. Bu tabaka, kolonun dibine yaklaşırken, çıkış konsantrasyonu artar (C). Maksimum çıkış konsantrasyonuna ulaşılmadan hemen önce konsantrasyon artışı aniden artar. Bu noktaya "kırılma noktası" denir. Adsorpsiyon tabakası, kolonun alt tarafına doğru ilerlerken, çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonuna eşitleninceye kadar artmaya devam eder (Worch, 2012). Kırılma noktası zamanı (t_b); yatak yüksekliği (H_t) azaldıkça azalır, adsorbent tane büyüklüğü arttıkça azalır akış hızı arttıkça azalır, giriş konsantrasyonu arttıkça azalır.



Şekil 3.8 : Adsorpsiyon kolonu.

3.2.9 Desorpsiyon ve rejenerasyon

Atık suların temizlenmesinde adsorpsiyon yöntemi uygulamasında ekonomik açıdan adsorbentın yüzeyindeki metallerin temizlenmesi/ desorpsiyonu ve yeniden birkaç defa daha adsorbentın kullanılması istenen bir durumdur. Adsorbentın desorpsiyonu ve rejenerasyonu özel önem gerektiren bir durumdur ve çeşitli metodlar uygulanmaktadır. Adsorplanmış metalin desorpsiyonu, metalin adsorplanma derecesine, ne kadar desorpsiyon uygulanacağına bağlıdır. Genellikle katyonik metallerin desorpsiyonu asidik yıkama ile gerçekleştirilir. Adsorbentların metal adsorpsiyonunda gösterdikleri seçicilik desorpsiyonda da önem arz etmektedir. Bazı metaller kolaylıkla desorbe olurken, bazılarının desorpsiyonunu için özen göstermek gerekebilir ki bu durum da selektif ayrılması istenen metallerin ayrımını arttırmaktadır (Volesky, 2003).

3.2.10 Adsorpsiyon yönteminin uygulamaları

Adsorpsiyon çeşitli amaçlarla farklı alanlarda kullanılmaktadır. Adsorpsiyon prosesine ait bazı uygulamalar aşağıda verilmiştir:

- Siyanürlü çözeltilerden değerli metal kazanımı
- Flotasyon işlemlerinde reaktiflerin mineral yüzeylerine seçimli adsorpsiyonu
- Sularda istenmeyen koku ve tatların giderilmesi
- Düşük seviyelerde bulunan zararlı bileşiklerin sudan uzaklaştırılması
- Sulardan deterjan kalıntılarının uzaklaştırılması
- Genellikle endüstriyel atık sularda var olan kalıcı organik maddelerin giderilmesi
- Arıtma tesislerinde girişim meydana getiren bazı pestisitlerin arıtılmadan tesisten çıkmaması, alıcı sulara gitmemesi amacıyla yapılan üçüncül arıtma işlemleri
- TOC (toplam organik karbon) ve klor miktarının azaltılması işlemleri
- Gazların gazlardan ayrılması
- Buharların gazlardan ayrılması
- Sıvılarda çözülmüş gazların ve kolloidal taneciklerin ayrılması
- Tıpta sıvılarda çözülmüş olan zehirli maddelerin ayrılması
- Fraksiyonlama işlemleri

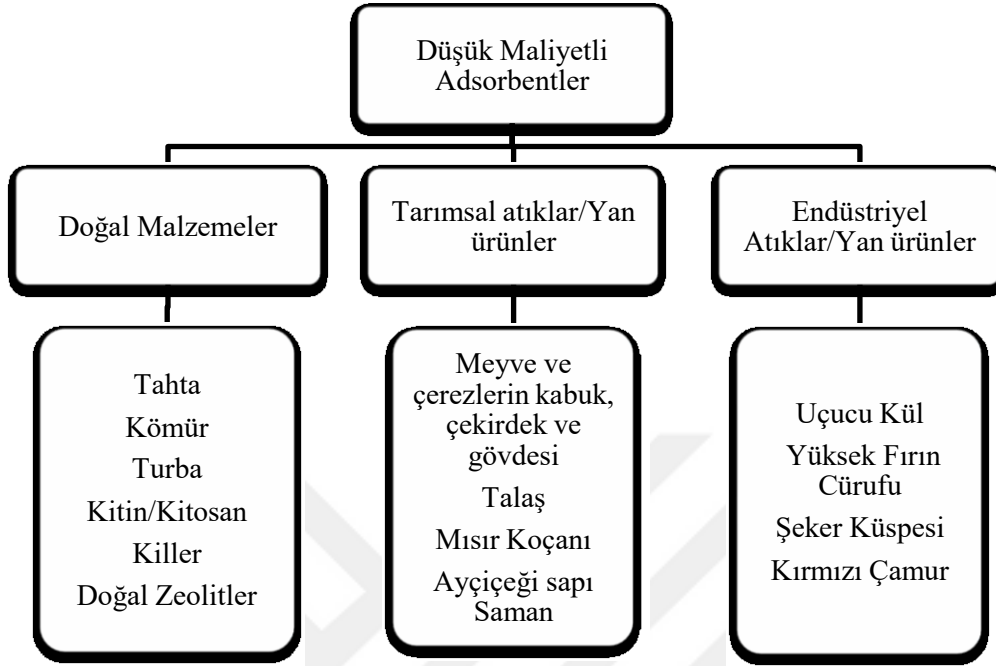
Liç işlemlerinde adsorpsiyon yönteminde özellikle aktif karbon çokça tercih edilmektedir. Altının kazanımı için liç işlemlerinin çeşitli aşamalarında (esnasında veya sonrasında) adsorpsiyon yöntemine başvurulmaktadır. Yığın liçinden sonra yapılan adsorpsiyon işlemine kolonda karbon (Carbon in Column, CIC) denmektedir. Karıştırma liçi sonrasında yapılan adsorpsiyon işlemi ise pülpte karbon (Carbon in Pulp – CIP) ve liç esnasında yapılan liçe ise liçte karbon (Carbon in Leach – CIL) denmektedir.

3.3 Yaygın Kullanılan Adsorbentler

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorbent kullanılmaktadır ve bunların arasında en çok bilineni aktif karbondur, atıksu arıtımında en yaygın olarak kullanılan adsorbenttir. Aktif karbon piyasada 1 tonu 1000\$ civarında olup, boyutuna ve özelliklerine göre fiyatı değişkenlik göstermektedir. Aktif karbonun her sektör tarafından ekonomik bulunmamasından dolayı aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal malzemelerden, tarımsal ya da endüstriyel atıklardan adsorbentler üretilmiştir. Bu adsorbentler düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri ve yüksek metal bağlama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler. Şekil 3.9’da düşük maliyetli bazı adsorbentler sınıflandırılmıştır.

Ağır metal gideriminde üstün metal bağlama kapasiteli, doğal bir adsorbent olan kitosan çok kullanılmaktadır. Kitosan, Asya ülkeleri olan Tayland, Japonya ve Çin’de karides, yengeç gibi bazı deniz ürünlerinin atıklarından elde edilmektedir. Bu tür atıklar bol miktarda bulunduğundan kitosan düşük maliyetlidir (Rorrer ve Way, 2002). Doğal zeolitlere duyulan ilgi, iyon değiştirme kapasitelerinin yüksekliği gibi önemli özellikleri nedeniyle artmaktadır. İngiltere, İran, İtalya, Meksika, Ürdün ve Yunanistan gibi birçok ülkede geniş zeolit kaynakları vardır. Bu bölgelerde bulunan endüstrilerin ağır metallere kirlenmiş atıksularını düşük maliyetli zeolit ile giderebilme olanakları vardır (Grant ve diğ. 1987). Adsorpsiyon yöntemiyle atıksu arıtımında önemli yere sahip olan doğal adsorbentlerden bir tanesi de kildir. Zeolitlere benzer şekilde toprakta bulunan kil, önemli inorganik bileşiklerdendir. Adsorpsiyonu, geniş yüzey alanlarından ve iyon değiştirme kapasitelerinden kaynaklanır. Kil mineralleri yapısındaki negatif yük sayesinde metal iyonlarını çeker (Virta, 2002). Sepiyolit de sulardan ağır metalleri uzaklaştırmada kullanılan bir minerallerdendir (Çelik ve Kara, 2003). Meyve ve çerezlerin kabuk, çekirdek ve

gövdesi, talaş, mısır koçanı, ayçiçeği sapı, saman, narenciye kabukları (Aydın ve diğ., 2014) ve posaları, pirinç kabuğu külü (Taşpınar ve diğ., 2014) gibi tarımsal atıklar da atıksu arıtımında kullanılmaktadırlar.



Şekil 3.9 : Seçilmiş bazı düşük maliyetli adsorbentler.

Düşük maliyetleri ile adsorpsiyon işleminde dikkat çeken endüstriyel atıklar genellikle çeşitli sanayi dallarında yan ürün ya da atık (tailing) olarak oluşurlar. Endüstriyel atıkların değişik alanlarda tekrar kullanılarak çevreye verdikleri zararın en aza indirilmesi, son yıllarda araştırmacıların ilgilendiği önemli bir çalışma konusu olmuştur. Bu atık maddelerin endüstride hammadde olarak kullanımı hem çevre kirliliğini azaltacak, hem de enerji verimliliği sağlayacaktır (Yurtseven ve diğ., 2013).

3.4 Modifikasyon

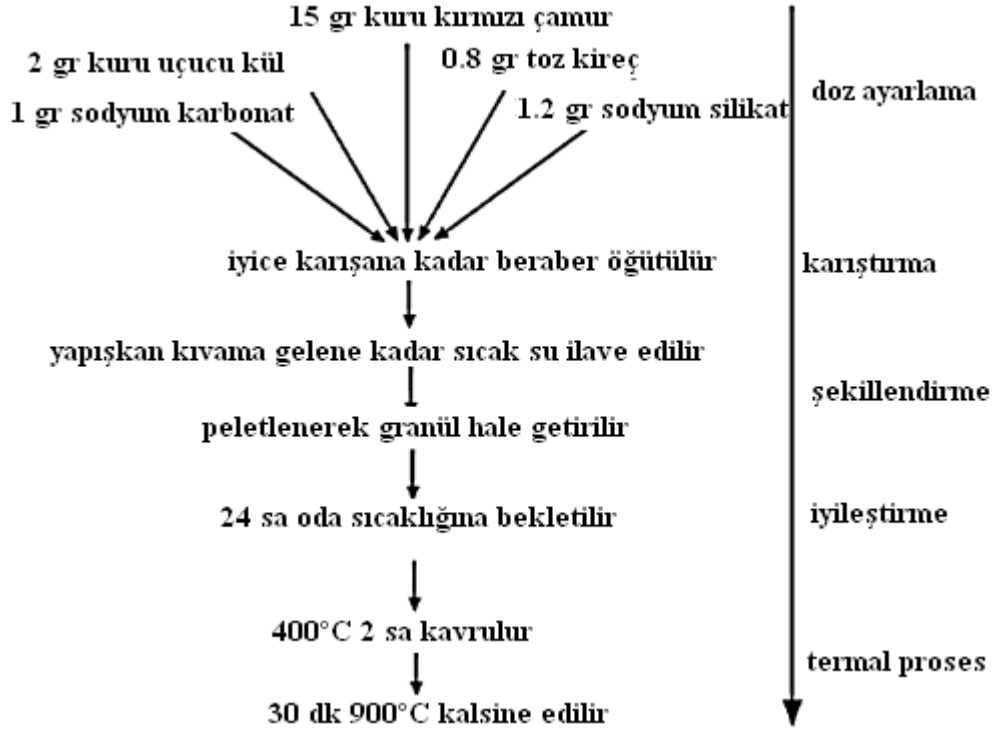
Endüstriyel atıkların doğrudan kullanımında ortaya çıkan bazı handikaplar modifiye edilmesi ile aşılabilmekte veya kapasiteleri arttırılabilmektedir. Örnek olarak kırmızı çamur kullanımında ortaya geri salınan yüksek alkali oranını düşürmek için, öncesinde asitle distile su ile veya deniz suyu ile yıkama, demir sülfat veya alüminyum sülfat ile muamele etme, ya da çeşitli katkıları vasıtasıyla termal proseslerden geçirme yapılmaktadır (Altundoğan ve diğ., 2002; Fuhrman, 2004).

Adsorbentlerin modifikasyonunda çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar genellikle bir veya birkaç maddenin karıştırılması ve/veya bu karışımların termal proseslerden geçirilmesine dayanmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda özellikle kırmızı çamur ve uçucu külün modifikasyonu üzerinde durulmuş, birkaç prosedür ortaya atılmıştır. Bunlardan Zhu ve diğ. (2007) yapmış olduğu çalışmada kırmızı çamur ve uçucu kül ile beraber katkı maddeleri ilave edilerek pelet yapılmış, daha sonra termal prostesten geçirilmiştir. Şekil 3.10'da modifikasyon prosedürü görülmektedir (Zhu ve diğ., 2007). Yapılan bu çalışmada granüler kırmızı çamura kadmiyum adsorpsiyonu çalışılmış, neticede bu adsorbentin dört kez yeniden kullanılabilceği belirlenmiştir.

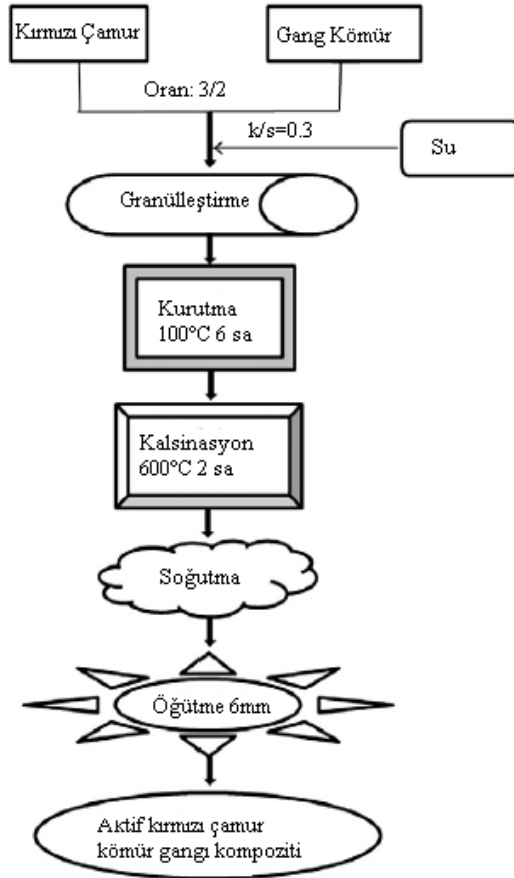
Pengthamkeerati ve diğ. (2008) yapmış olduğu çalışmada uçucu kül HCl ve NaOH ile aktive edilmeye çalışılmış ve fosfat gideriminde etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak HCl ile aktive edilen uçucu küllerin yüzey alanının daha büyük olduğu, ancak NaOH ile modifiye edilen uçucu küllerde XRD analizine göre zeolit gelişimi görülmüştür. NaOH ile muamele edilen uçucu küllerin ve daha fazla fosfat adsorplayabildiği bulunmuştur.

Yapılan bir diğer modifikasyon çalışmasında ise (Zhang ve diğ., 2011) kırmızı çamur ile gang kömür beraber peletlenerek termal prostesten geçirilerek bir kompozit elde edilmiştir (Şekil 3.11). Ancak bu peletin adsorpsiyon özellikleri ortaya konmamıştır.

Literatürde adsorbentlerin aktifleştirilmesi için genellikle termal proses uygulaması sıkça bahsedilmektedir. Termal proseslerde öncelikle yüksek sıcaklık fırınları kullanılsa da son zamanlar mikrodalga ile ısıtma oldukça popüler olmaya başlamıştır. Yapılan bir çok çalışmada mikrodalga ile ısıtma yönteminin konvensiyonel yöntemlere göre proses süresini kısalttığı, dikkat çekici biçimde yüksek kaliteli bir adsorbent üretimi sağladığı belirtilmiştir (Foo ve Hameed, 2012). Mikrodalga ısıtma ile modifikasyon bioadsorbent üretiminde de kullanılmaktadır (Liao ve diğ., 2012; Gupta ve diğ., 2013). Çalışmada sulardan boya gideriminde bambulardan elde edilen mikrodalga ile muamele edilen aktif karbon kullanılmış, sonuç olarak mikrodalga ile modifiye edilen adsorbentin daha büyük por çapına ve hidrofobisiteye sahip olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.10 : Kırmızı çamurun modifikasyon prosedürü-1.



Şekil 3.11 : Kırmızı çamurun modifikasyon prosedürü-2.

3.5 Nanoadsorbent Üretimi

Atık suların temizlenmesinde çeşitli yöntemler kullanılmakta olup, bunlardan adsorpsiyon konusu ekonomik açıdan avantajlı olması ve kullanılabilir malzeme yelpazesinin genişliğinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir. Adsorpsiyon çalışmalarında en çok kullanılan malzeme günümüze kadar, aktif karbon olmuştur. Aktif karbondan başka organik ve inorganik esaslı birçok malzemenin adsorpsiyon kabiliyeti incelenmiştir. Son yıllarda adsorpsiyonda nano malzemeler dikkat çeken bir diğer konudur. Nanomalzemeler olarak, nano killer ve karbon nanotüpler konusunda birçok çalışmaya rastlamak mümkündür (Guldi ve Martin, 2010; Duman, 2012). Ferromanyetik nano adsorbanlar ise hem manyetik özelliklerinden dolayı hem de yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle dikkat çekmektedir (Şimşek ve diğ., 2012).

Nanomalzemeler son yıllarda oldukça fazla ilgi görmektedir. Nano boyutlu metal malzemeler, nano boyutta tane büyüklüğüne ve yapısına sahip malzemelerdir. Genelde tanecik büyüklüğü 1–100 nm arasındadır. Sentetik veya doğal kaynaklı bir makromolekülden meydana gelirler. Nanopartikül ve nanokristal malzemelerin sahip oldukları değişik özelliklerden dolayı yaygın kullanım alanına sahiptir ve çeşitli fonksiyonlar kazandırabilmeleri de bir başka özelliği olarak kabul edilmektedir. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, bu malzemelerin özelliklerinin çoğunlukla tanecik boyutuna bağlı olduğunu göstermiştir. Dahası, nano malzemelerin yapısı sayesinde kaplandıkları adsorbanların da fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli değişimlere sebep olmaktadır. Örneğin, manyetik adsorbanın yüzeyinde tepkimeye girme kabiliyeti, katalitik yeteneği ve mekanik dayanıklılığı artırabilir. Bunun yanı sıra, geniş özgül yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle nano tanecikler, makro boyutta yüzeyler gibi düşünülebilir. Günümüzde nanoteknoloji kimyadan fiziğe, malzeme biliminden biyoteknolojiye, kontrollü ilaç salınımindan, gıda sektöründen elektroniğe kadar birçok alanda eşi benzeri olmayan özellikteki yeni malzemelerin üretiminde söz sahibi olmuştur ve hayatımızdaki önemi giderek artmaktadır (Naseri ve diğ., 2011).

Manyetik nanopartiküller, yüksek yüzey alanlarına sahiptirler ve herhangi bir yardımcı adsorplayıcı malzemenin kullanımına gerek duyulmadan kimyasallarla kolaylıkla etkileşebilirler. Bu yüzden suyun iyileştirilmesi dahil olmak üzere farklı

kimyasal ayırma uygulamalarında kullanılır. Aynı zamanda manyetik nanopartiküller yüzeylerinin kaplanmasıyla ya da farklı yöntemlerle fonksiyonelleştirilebilirler. Bu amaçla manyetik özellik taşıyan manyetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), kobalt (Co), nikel (Ni) gibi inorganik maddeler ile yüklü sentetik (polistiren, polivinilalkol, poliakrilamid, poliakrilik asit gibi) ve doğal (kitosan, aljinat, dekstran gibi) polimerik partiküller üretilmekte ve bunları ticari olarak bulunabilmektedir. Adsorpsiyon işlemi gerçekleşikten sonra bir mıknatıs yardımıyla veya manyetik alanın uygulanmasıyla manyetik nanopartiküller sudan kolaylıkla ayrılabilirler ve tekrar tekrar kullanılabilirler. Manyetik nanopartiküller suda dağılmış bir şekilde bulunabilirken kil, polimer veya diğer destek malzemelerine gömülü olarak da bulunabilirler. Suda dağılmış haldeyken hedef kirleticiye bağlandıktan sonra manyetik ayırmayla kolaylıkla geri kazanılırlar. Hedef kirleticiyi içeren su akışı esnasında manyetik partiküllerin gömülü olduğu filtrelerde bu kirleticiler tutulur (Naseri ve diğ., 2011).

Demir-esaslı nano malzemeler, çevresel uygulamalarda nano boyutları, tepkimeye yatkınlıkları sayesinde kirlenmiş toprak ve yeraltı suyunun arıtılması, seçimli olarak metallerin giderilebilmesi, arıtma hızının yüksek olması, rejenerasyonunun kolay olması gibi özellikleriyle hem diğer yöntemlere ve hem de bilinen diğer adsorbantlara karşı önemli bir üstünlük sağlar. Ferromanyetik nanopartiküllerin kullanım alanları her geçen gün çeşitlenerek artmaktadır. Genel formülü MFe_2O_4 olan spinel ferritler, birçok uygulama için kullanılan kimyasal ve termal olarak kararlı manyetik malzemelerdir. Bu nanopartiküllerin, manyetik özelliklerinden yararlanılarak çeşitli manyetik görüntüleme sistemleri, tıp, elektronik aletler ve bilgi depolama aletleri gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca çeşitli toksik maddelerin gideriminde ve atık sulardan ağır metal gideriminde adsorbent olarak, kimyasal sensörlerin yapımında da kullanılmaktadır. (Naseri ve diğ., 2011).

Bu kısımda Türkiye’de nano malzemeler ile yapılan bazı adsorpsiyon çalışmalarına yer verilmiştir. Akın ve diğ., yapmış olduğu çalışmada (2012) doğal bir polimer olan kitosan kullanılarak süspansiyon çapraz bağlama yöntemi ile Fe_3O_4 -kitosan nanoparçacıkların sentezi ve parçacıkların karakterizasyonu yapılmıştır. Sentez sırasında kullanılan Fe_3O_4 ile kitosan tanelere manyetik özellik kazandırılmıştır. Sonraki aşamada ise, sentezlenen bu nanoparçacıkların ilaç adsorplama ve salım özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla model ilaç olarak Bromtimol Mavisi

kullanılmıştır. Bromtimol mavisinin nanopartiküllere adsorpsiyonuna etki eden parametreler (adsorbent miktarı, başlangıç Bromtimol Mavisi derişimi, pH vb.) incelenmiştir.

Duman'ın yapmış olduğu yüksek lisans çalışmasında (2012), doğal olarak elde edilen ve ekonomik bir materyal olan nano- montmorillonit kilinin, sulu çözeltilerden kurşun ve çinko metal iyonlarını adsorplama özelliği karakterize edilmiştir. Nano maghemitler üzerine yapılan bir diğer Çek-Türk ortak araştırmasında nadir elementlerin ve besinlerin (nutrient) adsorpsiyonu çalışılmıştır (Martinize-Fernandez ve diğ., 2014). Çalışkan ve diğ. (2013) yapmış olduğu çalışmada TiO₂ nanopartiküllerin hidrotermal hidroliz yöntemi ile sentezi ve teraftalik asidin (C₈H₆O₄) adsorpsiyonu çalışılmıştır. Şimşek ve diğ. (2012) yapmış olduğu çalışmada ise, Manisa/Gördes yöresine ait bulunan klinoptiolit Fe(II) ve Fe(III) nanopartikülleri ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilen zeolit numunelerinin Cu(II) ve Pb(II) giderim kapasiteleri kesikli sistemde pH 5'te incelenmiştir. Numunelerin bu ağır metal iyonlarına karşı seçicilikleri Pb(II) > Cu(II) olarak belirlenmiştir.

Yapılan bu incelemeler neticesinde endüstriyel atıklardan doğrudan manyetik nanopartikül üretimi konusunda türk araştırmacılar tarafından çok fazla bir çalışılma olmadığı anlaşılmıştır. Bu tez çalışmasında üretilecek olan manyetik nanopartiküller bu anlamda atık kaynakların kullanılarak nanopartiküller üretilmesi konusunda bir yenilik getirecektir.



4. MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında ilk aşamada atık sulardan metal iyonlarını uzaklaştırmak için farklı mineral kaynaklı atık malzemeler kullanılarak temel adsorpsiyon çalışmalarını yapılmıştır. İkinci aşamada ise kullanılan atık malzemelerden hibrit adsorbent ve nanoadsorbent üretimleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler hem sentetik hem de gerçek sular üzerinde yürütülmüştür. Aşağıdaki bölümlerde kullanılan malzemeler ve deneyler ve analizlere ait yöntemler anlatılmaktadır.

4.1 Malzeme

Bu araştırmada kullanılan katı atıklar, gerçek atık sular ve çalışma boyunca kullanılan malzemeler aşağıda anlatılmaktadır.

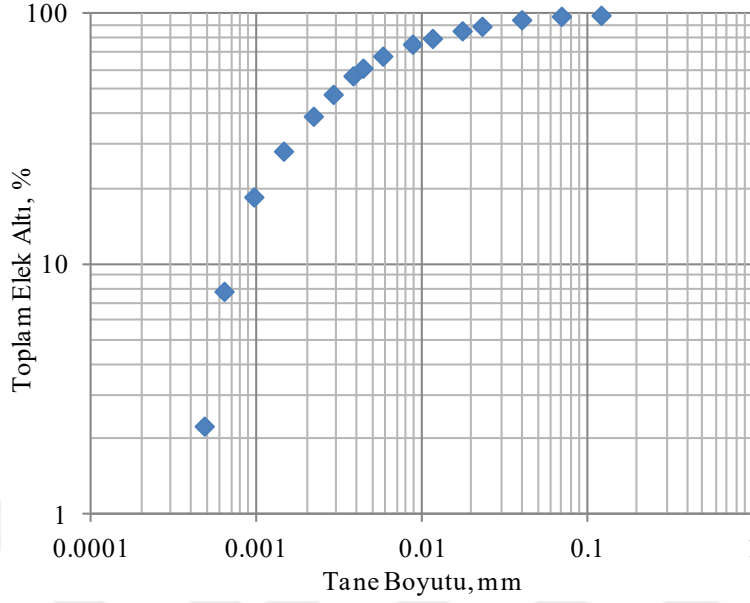
4.1.1 Katı atıklar

Çalışma kapsamında kullanılan katı atıklar kırmızı çamur, uçucu kül, kömür yıkama atıkları, bor zenginleştirme atıkları, mermer tozu atıkları, flotasyon tesisi piritli atıkları, pirit külü ve atık pillerdir.

Kırmızı Çamur numunesi Cengiz İnşaat Konya Seydişehir Alüminyum üretim tesisinden Bayer prosesi neticesinde ortaya çıkan altıncı yıkayıcının altından kırmızı çamur barajına gönderilmeden alınarak kurutulmuş olan numunedir. Numune yaklaşık 30 kg'dır. Numunenin orijinal haldeki nemi %1'in altındadır. Numunenin boyut analizi Şekil 4.1'de verilmektedir. Malzemenin d_{80} boyutu 0.011 mm, d_{50} boyutu ise 0.003 mm'dir. Deneylerde kırmızı çamur orijinal boyutunda kullanılmıştır.

Kırmızı çamurun kimyasal analizi Çizelge 4.1'de verilmiştir. Buna göre kırmızı çamur numunesi yoğunluklu olarak demir oksit ve alüminyum oksitten oluşmakla beraber, silikat ve karbonatlar içermektedir. Kırmızı çamurda kazanılabilir nitelikte değerli mineraller de bulunmaktadır, bunlar %5.71 içerikli TiO_2 , %37.65 Fe_2O_3 , 110 ppm La, 93 ppm Sc, 20 ppm Ga, 80 ppm Th'dur. Ayrıca bileşiminde bulunan 108

ppm As, 172 ppm Pb, 28 ppm Cu ve 24 ppm Zn adsorpsiyon deneylerinde ortama yayılmaları söz konusu olabileceğinden önemlidir.



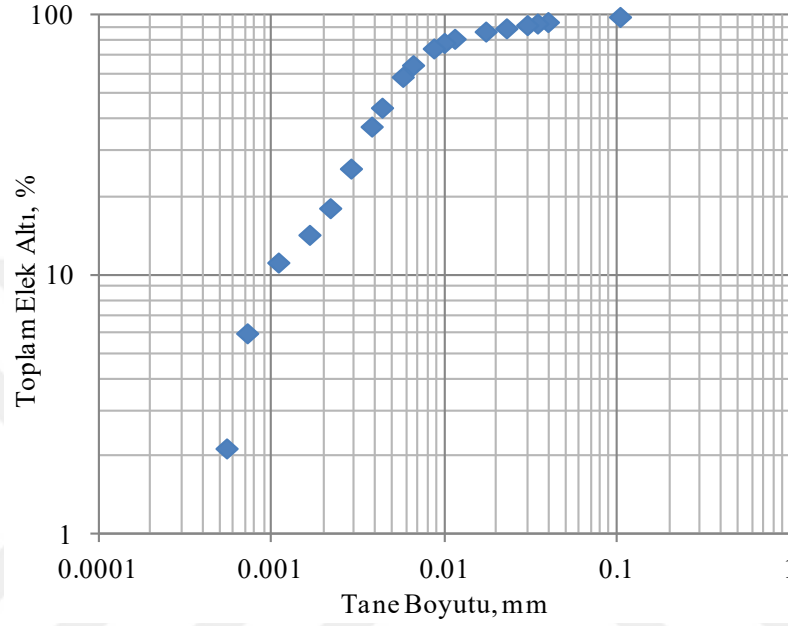
Şekil 4.1 : Kırmızı çamurun boyut analizi.

Çizelge 4.1 : Kırmızı çamurun kimyasal analizi.

Bileşik	İçeriği (%)	Element	İçeriği (ppm)
Al ₂ O ₃	19.99	Ag	<0.5
BaO	<0.01	As	108
CaO	1.37	Ba	120
Cr ₂ O ₃	0.11	Cd	<0.5
Fe ₂ O ₃	37.65	Co	42
K ₂ O	0.32	Cu	28
MgO	0.37	Ga	20
MnO	0.02	La	110
Na ₂ O	9.77	Mo	26
P ₂ O ₅	0.03	Ni	504
SO ₃	0.31	Pb	172
SiO ₂	15.77	Sb	5
SrO	<0.01	Sc	93
TiO ₂	5.71	Sr	37
Toplam	97.5	Th	80
KK	5.72	Zn	24

Uçucu Kül numunesi Soma Elektrik Üretim ve Ticaret A.Ş (SEAS) termik santralinden temin edilmiştir. Numune elektrostatik filtreden alınmış olup yaklaşık 15 kg'dır. Numunenin orijinal haldeki nemi %1'in altındadır ve boyut analizi Şekil 4.2'deki gibidir. Malzemenin d₈₀ boyutu 0.011 mm, d₅₀ boyutu ise 0.004 mm'dir.

Deneyleerde uçucu kül orijinal boyutunda kullanılmıştır. Kimyasal analizi Çizelge 4.2’de verilmektedir. Buna göre uçucu kül ağırlıklı olarak silikat, alüminyum oksit ve kalsiyum oksitlerden oluşmaktadır. İçerisinde 30 ppm U, 20 ppm Th, 246 ppm V ve 399 ppm Sr bulunmaktadır. Adsorpsiyon deneylerinde ortama yayılımı açısından 5.7 ppm Cd, 113 ppm Cr, 68 ppm Cu, 128 ppm Pb ve 717 ppm As içeriğinin takip edilmesi gerekmektedir.



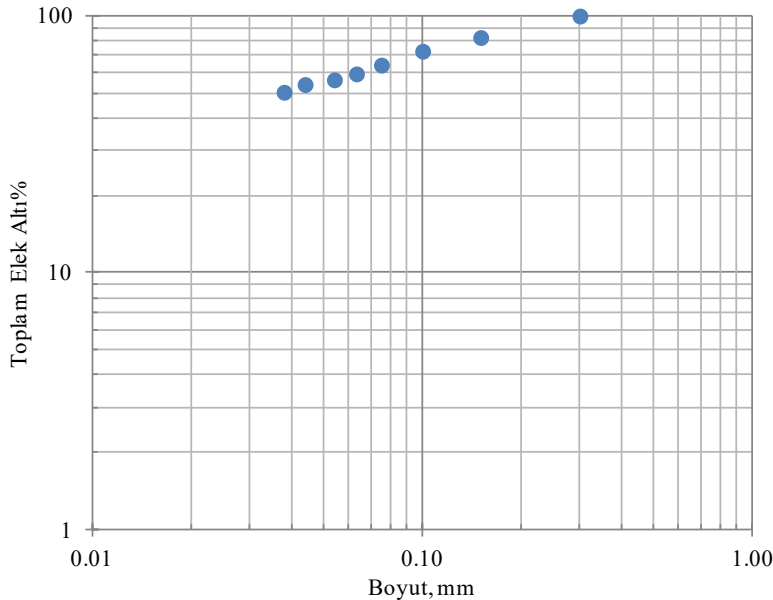
Şekil 4.2 : Uçucu külün boyut analizi.

Çizelge 4.2 : Uçucu külün kimyasal analizi.

Bileşik	İçeriği (%)	Element	İçeriği (ppm)
Al ₂ O ₃	19.71	As	717
BaO	0.10	Ba	750
CaO	23.3	Cd	5.7
Cr ₂ O ₃	0.02	Co	17
Fe ₂ O ₃	4.04	Cr	113
K ₂ O	2.24	Cu	68
MgO	1.82	Ga	50
MnO	0.05	La	40
Na ₂ O	0.56	Ni	62
P ₂ O ₅	0.25	P	1090
SO ₃	6.09	Pb	128
SiO ₂	39.3	Sc	12
SrO	0.05	Sr	399
TiO ₂	0.58	Th	20
C	0.15	V	246
Toplam	99.00	U	30
KK	0.48	Zn	310

Soma termik santrali uçucu külü, reaktif kireç miktarının %10'un üzerinde olması (%23.3) nedeniyle TS EN 197-1'de göre W sınıfı (kalkersi uçucu kül) kapsamına girmektedir. Ayrıca standartta reaktif silis için istenilen >%25 koşulunu da (%39.3) sağlamaktadır. Buna göre TS EN 197-1 standardına tamamen uymaktadır. ASTM C-618 standardına göre, $SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$ miktarının %50'nin üzerinde (%63.05) olması ve CaO miktarının %10'u geçmesi (%23.3) nedeniyle, C sınıfı (yüksek kireçli) uçucu kül sınıfına girmektedir. Bu tür uçucu küller puzzolanik özelliğinin yanı sıra bağlayıcı özellik de gösterirler.

Kömür yıkama atıkları Zonguldak bölgesindeki Deka firmasına ait kömür lavvarında yıkanmakta olan kömürün 0.2 mm altı boyutundaki malzemedir. +1 mm kömürler ağır ortam ayırıcılarıyla yıkanırken -1 mm malzeme ağır ortam ayırmasına girmeden siklon vasıtasıyla 0.2 mm boyutundan ayrılmaktadır. Siklon üst akımı (-0.2 mm) doğrudan tükene gönderilip çöktürülmektedir. Deneylerde tükene gönderilen bitümlü kömür şlamı kullanılmıştır. Numune %42 pülpte katı oranındadır, deneylerde kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Bu numuneye yapılan elek analizine göre d_{80} boyutunun 0.12 mm, d_{50} boyutunun ise 0.038 mm olduğu saptanmıştır. Şekil 4.3'de elekaltı eğrisi verilmektedir. Deneylerde kömür atıkları orijinal boyutunda kullanılmıştır.



Şekil 4.3 : Kömür yıkama atıklarının boyut analizi.

Kömür yıkama atığı numunesinin farklı boyutlarda kül içerikleri Çizelge 4.3'de verilmiştir, buna göre boyut küçüldükçe kül içeriği artmaktadır. Kömür yıkama

atığının toplam kül içeriği %42.4'dir. Malzemenin %50'sini oluşturan 0.038 mm boyut altında kül içeriği %64.48'dir. Bu da kömür numunesindeki kül yapıcı maddelerden kil grubunun bu boyutta toplandığını göstermektedir. Kömür numunesinin kuru bazda üst kalorifik değeri 4200 kcal, uçucu madde miktarı %20.23, sabit karbon miktarı %49.83 olarak bulunmuştur. Numunenin kimyasal analizi Çizelge 4.4'de verilmiştir. Buna göre kömür yıkama atığı ağırlıklı olarak karbon içerikli malzeme (kömür), silikat ve alüminyum oksitlerden oluşmaktadır.

Çizelge 4.3 : Kömür yıkama atıklarının boyuta göre kül dağılımı.

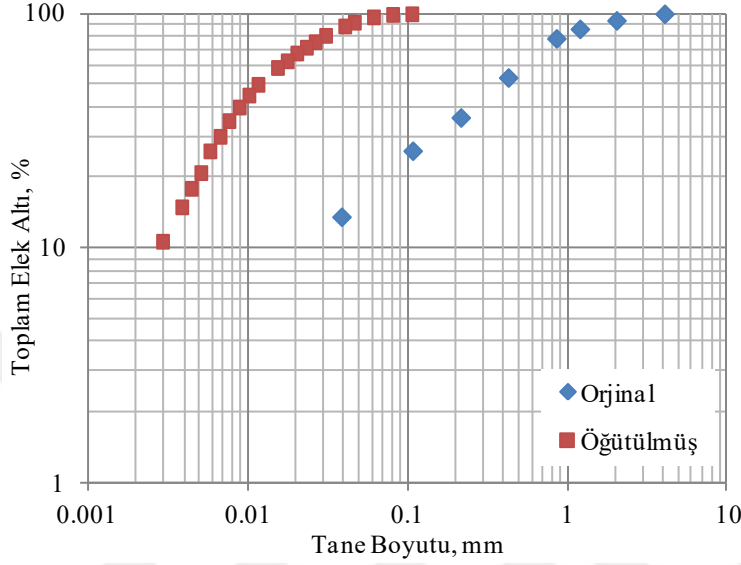
Boyut, mm	Kül Miktarı, %
-0.1	54.46
-0.075	58.84
-0.063	61.20
-0.053	62.73
-0.045	63.27
-0.038	64.48

Çizelge 4.4 : Kömür yıkama atıklarının kimyasal analizi.

Bileşik	İçeriği (%)	Element	İçeriği (ppm)
Al ₂ O ₃	10.86	As	3
BaO	0.04	Ba	410
CaO	0.66	Cd	<0.5
Cr ₂ O ₃	<0.01	Co	8
Fe ₂ O ₃	1.37	Cr	15
K ₂ O	1.74	Cu	38
MgO	0.89	Ga	<10
MnO	0.02	La	<10
Na ₂ O	0.07	Mn	212
P ₂ O ₅	0.04	Ni	24
SO ₃	0.07	P	120
SiO ₂	23.05	Pb	25
SrO	<0.01	Sr	55
TiO ₂	0.46	Th	<20
C	49.83	V	18
Toplam	96.05	U	<10
KK	56.77	Zn	44

Mermer tozu atığı numunesi Tekmar Mermer ve Maden İşletmeleri Üretim İhracat ve Tic. A.Ş.'ye ait Muğla Yatağan Kavaklıdere mermer üretim ocaklarından üretim esnasında ortaya çıkan atık toz numunelerdir. Bu ocakta yılda 20-30 ton toz boyutunda atık toz boyutunda mermer ortaya çıkmaktadır. Şirketin diğer ocaklarında da benzer durum söz konusudur. Mevcut durumda bu atıkların değerlendirilmesi için herhangi bir faaliyet bulunmamaktadır. Alınan numune yaklaşık 40 kg'dır.

Numunenin orijinal haldeki nemi %1.3'tür ve boyut analizi Şekil 4.6'daki gibidir. Malzemenin d_{80} boyutu 0.85 mm d_{50} boyutu ise 0.4 mm'dir. Deneylede öğütölmüş mermer tozu atığı kullanılmış olup, öğütöldükten sonra numunenin d_{80} boyutu 0.030 mm, d_{50} boyutu ise 0.011 mm olarak belirlenmiştir. Deneylede öğütölmüş mermer tozu kullanılmıştır.



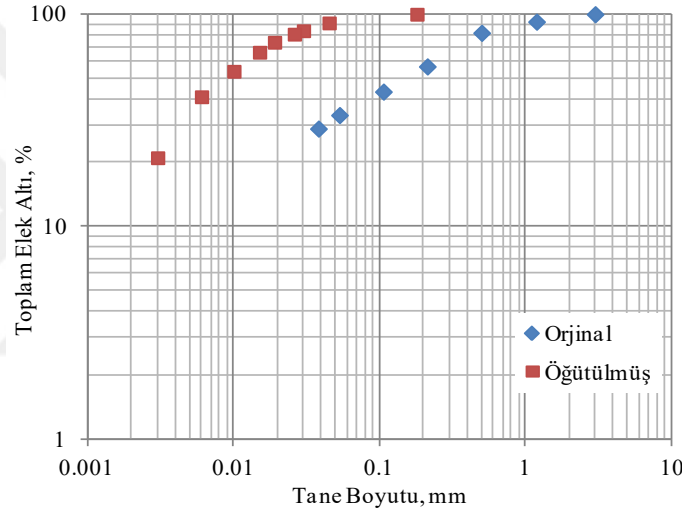
Şekil 4.4 : Mermer atıklarının boyut analizi.

Mermer toz atığı numunesinin kimyasal analizi Çizelge 4.5'de verilmiştir. Buna göre mermer atığı yüksek oranda CaCO_3 ve az miktarda MgCO_3 'tan oluşmaktadır. Yüksek kızdırma kaybı buradaki karbonat yapısını işaret etmektedir.

Çizelge 4.5 : Mermer atıklarının kimyasal analizi.

Bileşik	İçeriği (%)
Al_2O_3	0.02
BaO	0.02
CaO	54.90
Cr_2O_3	<0.01
Fe_2O_3	0.1
K_2O	<0.01
MgO	0.65
MnO	<0.01
Na_2O	<0.01
P_2O_5	0.01
SO_3	0.02
SiO_2	0.17
SrO	0.01
TiO_2	0.01
Toplam	98.17
KK	42.26

Bor zenginleştirme atıkları Eti Bor Bigadiç İşletmesinden proses sonucu atık olarak biriktirilen numuneden temin edilmiştir. Tesiste yapılan zenginleştirme; cevheri yıkama dağıtma işlemine tabii tutarak kil minerallerinden ayırma ve sınıflandırma işleminden ibarettir. Elle ayıklama, tamburla aktarma, boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme yapılmaktadır. Tesise beslenen ortalama tüvenan cevher tenörü %30–32 B₂O₃ olup, artık ürün ise %16 B₂O₃ içermektedir (Şahinkaya-Uçbeyiyay, 2010). Temin edilen numune yaklaşık 14 kg'dır. Numunenin orijinal haldeki nemi %30.6'dır. Orjinal ve öğütülmüş bor zenginleştirme atıklarının elek analizi Şekil 4.5'de verilmektedir. Buna göre orijinal haldeki d₈₀ boyutu 0.40 mm, d₅₀ boyutu ise 0.12 mm'dir. Deneylerde kullanılmak üzere öğütülen numunenin d₈₀ boyutu 0.026 mm, d₅₀ boyutu ise 0.008 mm olarak belirlenmiştir.



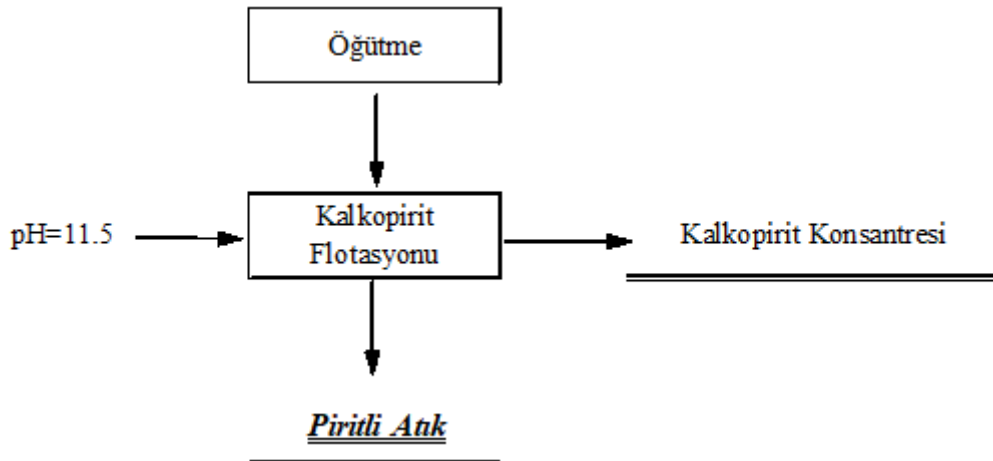
Şekil 4.5 : Bor zenginleştirme atıklarının boyut analizi.

Bor zenginleştirme atıklarının kimyasal analizi Çizelge 4.6'da verilmiştir. Yapılan kimyasal analiz sonucuna göre bor zenginleştirme atıkları %19.77 B₂O₃, %23.60 CaO, %21.25 SiO₂ içermektedir. Numune alınan bölgedeki bor zenginleştirme tesisi ağırlıklı olarak kolemanit CaB₃O₄(OH)₃.H₂O işlemeden dolayı bu prosesin atığında da yüksek miktarda kolemanit (yüksek kalsiyum, düşük sodyum içeriği) bulunmaktadır. Yüksek kızdırma kaybı yapısındaki karbonat minerallerinin varlığını göstermektedir. Magnezyum ve kalsiyum karbonatların da bölgenin cevherleşmesinde var olduğu bilinmektedir. Yapısında görülen bir diğer element arsenik, bölgenin jeolojisinde var olduğu bilinen realgar ve orpimentten kaynaklanmaktadır. Ayrıca analizde belirlenen yüksek miktardaki lityum ve stronsiyum da atıklardan kazanılması gereken önemli kaynaklardır.

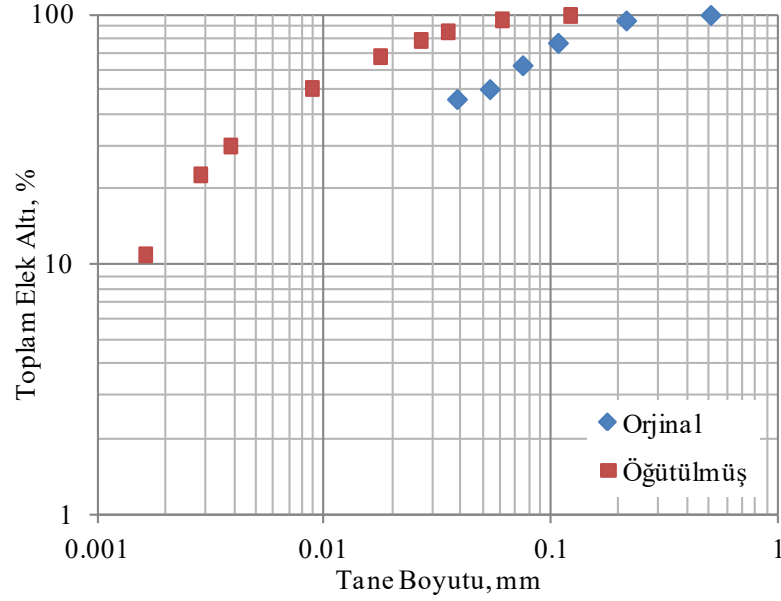
Çizelge 4.6 : Bor zenginleştirme atıklarının kimyasal analizi.

Bileşik	İçeriği (%)	Element	İçeriği (ppm)
Al ₂ O ₃	0.75	Ag	<0.5
B ₂ O ₃	19.77	As	99
BaO	0.04	Ba	320
CaO	23.60	Bi	6
Fe ₂ O ₃	0.30	Cr	9
K ₂ O	0.16	Cu	5
MgO	8.85	Li	930
Na ₂ O	0.37	Mn	156
P ₂ O ₅	0.04	P	180
SO ₃	0.62	Pb	8
SiO ₂	21.25	Sr	7450
SrO	0.85	Th	20
TiO ₂	0.03	Ti	200
Toplam	98.21	V	7
KK	22.36	Zn	28

Atık pirit numunesi Cengiz Holding Siirt Madenköy Bakır tesisi atık havuzundan temin edilmiştir. Tesis akım şeması basitçe Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Tesise gelen numune kırıldıktan sonra öğütülür, öğütmeden sonra doğrudan kalkopirit flotasyonuna tabi tutulur. pH 11.5'da 3418A ve metil izobütil karbinol (MIBC) kullanılarak kalkopirit yüzdürüldükten sonra gang mineraller atık havuzuna deşarj edilir. Bu atık malzeme çoğunlukla pirit ve silikattan oluşmakta, az miktarda bakır ve çinko da içermektedir. Gelen numune kuru bazda yaklaşık 18 kg'dır. Numunenin orijinal haldeki nemi %1'in altındadır ve elek analizi Şekil 4.7'deki gibidir. Malzemenin orijinal haldeki d₈₀ boyutu 0.110 mm, d₅₀ boyutu ise 0.050 mm'dir. Deneylerde kullanılmak üzere öğütüldükten sonra d₈₀ boyutu 0.020 mm, d₅₀ boyutu ise 0.006 mm'dir. Numunenin kimyasal analizi Çizelge 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.6 : Siirt Madenköy basitleştirilmiş tesis akım şeması.



Şekil 4.7 : Pirit atıklarının boyut analizi.

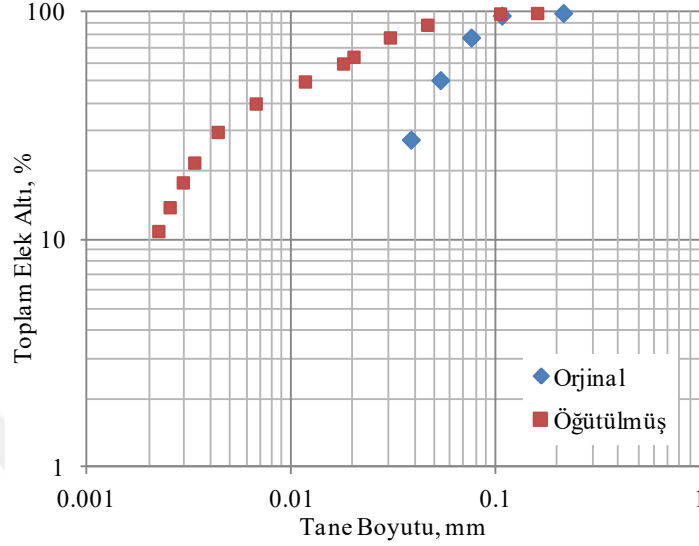
Buna göre, çoğunlukla pirit, silikat ve alüminyum oksitlerden meydana gelen numunede 1320 ppm Cu, 2420 ppm Zn, 713 ppm As, 393 ppm Pb bulunmaktadır ve adsorpsiyon deneyleri esnasında ortama yayılımı açısından takip edilmesi gerekmektedir.

Çizelge 4.7 : Pirit atıklarının kimyasal analizi.

Bileşik	İçeriği (%)	Element	İçeriği (ppm)
Al ₂ O ₃	6.88	Ag	6.2
BaO	1.27	As	713
CaO	1.20	Ba	790
Cr ₂ O ₃	0.01	Cd	9.7
Fe ₂ O ₃	39.89	Co	289
K ₂ O	0.52	Cu	1320
MgO	3.6	Ga	10
MnO	0.04	Mn	227
Na ₂ O	0.65	Ni	22
P ₂ O ₅	0.18	Pb	393
SO ₃	17.75	Sb	37
SiO ₂	17.56	Sc	8
SrO	0.03	Sr	82
TiO ₂	0.83	Th	<20
Toplam	>110	V	90
KK	25.9	Zn	2420

Pirit külü numunesi Eti Bor Bandırma Sülfürik Asit Fabrikasından temin edilmiştir. Gelen numune kuru bazda yaklaşık 18 kg'dır. Numunenin nem içeriği %7.1 olup, orijinal haldeki elek analizi Şekil 4.8'deki gibidir. Malzemenin orijinal d₈₀ boyutu

0.090 mm, d_{50} boyutu ise 0.055 mm'dir. Ögütüldükten sonra d_{80} boyutu 0.032 mm, d_{50} boyutu ise 0.011 mm'dir. Numunenin kimyasal analizi Çizelge 4.8'de verilmiştir. Buna göre, yüksek oranda demir oksit ve demir-sülfür içeren numunede 553 ppm As, 4010 ppm Co, 6180 ppm Cu, 2800 ppm Zn bulunmaktadır.



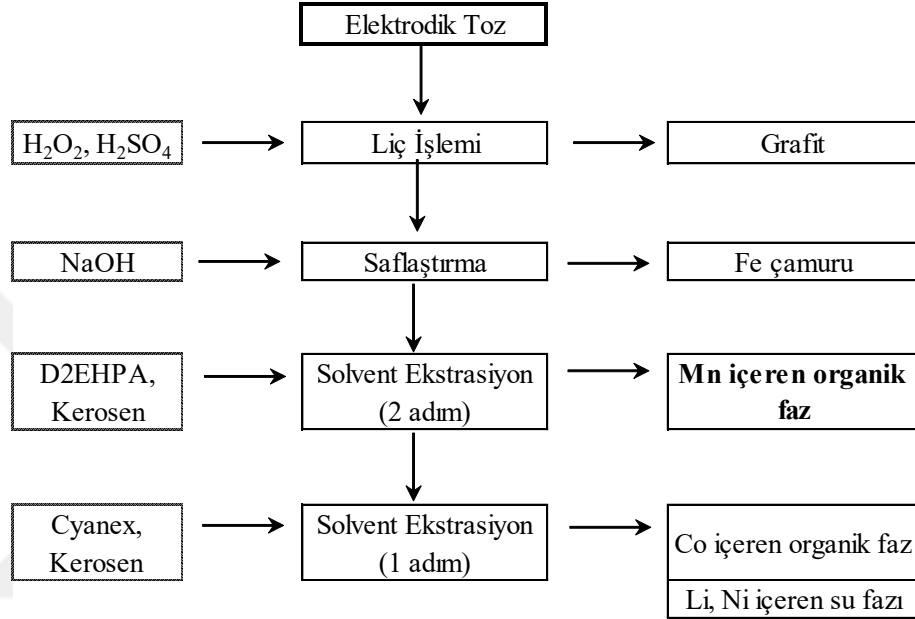
Şekil 4.8 : Pirit külünün boyut analizi.

Çizelge 4.8 : Pirit külünün kimyasal analizi.

Bileşik	İçeriği (%)	Element	İçeriği (ppm)
Al ₂ O ₃	0.49	Ag	4.6
BaO	0.02	As	553
CaO	0.51	Ba	10
Cr ₂ O ₃	0.01	Cd	5
Fe ₂ O ₃	85.6	Co	4010
K ₂ O	0.04	Cu	6180
MgO	0.2	Ga	10
MnO	0.01	La	<10
Na ₂ O	0.04	Mo	30
P ₂ O ₅	0.01	Ni	33
SO ₃	25.8	Pb	160
SiO ₂	2.74	Sb	11
SrO	<0.01	Sc	1
TiO ₂	0.06	Sr	2
Toplam	>110	Th	<20
KK	0.49	Zn	2800

Atık piller: Atık piller bu çalışmada sadece nanopartikül üretimi için mangan kaynağı olarak kullanılmıştır. Atık pillerden kobalt, lityum ve nikel kazanımı için yapılan çalışmada yan ürün olarak elde edilen Mn, atık pillerin öğütüldükten sonra, liç, çöktürme, solvent ekstraksiyon işleminden sonra elde edilmektedir (Şekil 4.9). Bu metal kazanım prosesinde organik faza alınan mangan, H₂SO₄ ile sıyrıldıktan

sonra, su fazına alınmaktadır. Nanopartikül üretimi deneylerinde bu çözelti manganez kaynağı olarak kullanılmıştır. Çalışmada manganezin sıvı faza alınmasına kadar olan kısmı Prof. Francesca Pagnanelli ve ekibi tarafından Sapienza Roma Üniversitesi endüstriyel kimya laboratuvarında yapılmıştır (Granata ve diğ., 2012). Atık pillerin genel kimyasal analizi ve deneylerde kullanılan Mn sıyırma çözeltisinin kimyasal analizi Çizelge 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9 : Atık pillerden selektif değerli metal kazanımı akım şeması.

Çizelge 4.9 : Atık pillerin ve Mn sıyırma çözeltisinin kimyasal analizi.

Atık piller		Mn Sıyırma Çözeltisi	
Element	İçeriği, mg/g	Element	İçeriği, g/L
Co	227	Co	0.15
Li	36.7	Li	<0.001
Cu	12.4	Cu	0.11
Ni	61	Ni	0.02
Mn	58	Mn	1.45
Al	10.6	Al	0.32
Fe	20.0	Fe	0.02

4.1.2 Atık sular

Deneylerde sentetik ve gerçek atık su numuneleri kullanılmıştır. Sentetik sular bir takım tuzlar kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan gerçek atık su örnekleri ise farklı karakterdeki suları temsil etmesi açısından, asit maden drenaj suyu, bor konsantratörü proses suyu ve krom banyosu atık suyu olarak seçilmiştir.

4.1.2.1 Asit maden drenaj suyu

Asit Maden Drenaj su örnekleri Balıkesir'in Balya ilçesindeki eski Fransız atıklarının, yağmur ve doğal atmosferik koşullardan dolayı dere suyuna karışıp asit maden drenaj suları oluşturduğu sahadan 3 Temmuz 2015 günü üç farklı noktadan numune alınmıştır. Suyun durgun olduğu sazlıklara yakın bölgelerde pH'sının 4-5 arasında, akışkan bölgelerde ise 2.5-4.5 arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu bölgenin çeşitli noktalarından toplamda 5 litre örnek alınmış, sudaki metallerin tespiti için analize gönderilmiştir. Suyun kimyasal analizi Çizelge 4.10'da verilmiştir. Alınan su örneğinin pH'sı 2.36, iletkenliği de 9.76 mS/cm olarak ölçülmüştür. Bölge genel olarak terk edilmiş görünümündedir. Maden atıklarıyla birlikte evsel atıkların da kontrolsüz biçimde yığılıdır. Bu maden atıkları doğal atmosferik koşullar altında uzun süre bekletildiği için asit maden drenajına neden olmuş, çok yakınından geçen dere nedeniyle de çevre açısından zararlı olduğu, canlı hayatını riske attığı görülmüştür. Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12'de örnek alınan yerlerin ve atık suların fotoğrafları yer almaktadır.

Çizelge 4.10 : Asit maden drenaj suyu kimyasal analizi.

Element	İçeriği, ppm	Element	İçeriği, ppm
Al	24.03	Mg	8.57
As	0.74	Mn	173.76
Cd	2.17	Ni	0.35
Co	0.70	Pb	0.05
Cr	0.17	Rb	6.58
Cu	1.32	Sr	0.97
Fe	1352	U	11.90
Li	0.21	Zn	1423



Şekil 4.10 : Asit maden drenaj suyu örnek alma noktası-1.



Şekil 4.11 : Asit maden drenaj suyu örnek alma noktası-2.



Şekil 4.12 : Asit maden drenaj suyu örnek alma noktası-3.

4.1.2.2 Bor konsantratörü proses suyu

Bor konsantratörü proses suyu olarak isimlendirilen örnek atık su, Kütahya'nın Emet ilçesindeki Hisarcık ve Espey Bor konsantratörlerinden, atık barajında dinlendirildikten sonra tesise beslenen sudan 2013 yılında alınmıştır. Su örneğine ait kimyasal analiz Çizelge 4.11'de yer almaktadır. Bu proses suyunun pH'sı 8.51, iletkenliği ise 2.23 mS/cm olarak belirlenmiştir. Proses suyunun yüksek bor içeriğinden ötürü tamponlayıcı özelliği bulunmaktadır. İçeriğinde bulunan yüksek kalsiyum-bor ve arsenik içeriği antropojenik kaynaklardan değil jeolojik formasyondan, içerdiği kolemanitin ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) realgar (AsS) ve orpiment (As_2S_3) gibi minerallerden kaynaklanmaktadır. Su örneğinin alındığı yer Şekil 4.13'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.11 : Bor konsantratörü proses suyu kimyasal analizi.

Element	İçeriği, ppm	Element	İçeriği, ppm
As	81.66	Fe	0.19
Al	0.48	Mn	0.02
B	550.00	Ni	0.56
Ca	375.70	NO ₃	5.00
Cl	653.00	P	0.05
F	13.00	SO ₄	550.00



Şekil 4.13 : ETİ Bor konsantratörü atık barajı örnek alma noktası.

4.1.2.3 Krom banyosu atık suyu

Atık su numunesi İstanbul Galvanize Teknik Sanayi Bölgesindeki krom kaplama yapan Sert Krom Tesisinden 24 Kasım 2015 günü alınmıştır. Krom kaplaması yapıldıktan sonra kaplanmış yüzeylerin üzerindeki kalıntı kromların ve asidin yıkanması gerekmektedir. Bunun için ilk yıkama direkt olarak krom kaplama suyunun içerisinde (buharlaşma nedeniyle kaybedilen suyu telafi etmek ve yüksek konsantrasyonlu sıvıyı kaybetmemek için), diğer yıkamalar ise açıkta yapılır. Çıkan kaplı yüzeyler en az 5 defa yıkanır ve yıkama suyu yaklaşık olarak orijinal banyonun 1/3000- 1/5000 oranında krom içeriğine sahiptir. Açıkta yapılan yıkamalar neticesinde ortaya çıkan asitli ve kromlu su direkt olarak Galvanize Sanayi bölgesinin arıtma tesisine gitmektedir. Ancak buradaki arıtma tesisine tüm Galvanize sanayiden çıkan atık sular (siyanürlü, bazik, asidik, makine yağı içeren tüm sular) gitmektedir, tam bir arıtım için akım ayrımı veya yerinde biriktirme gerekmektedir.

Bu tesiste yapılan yıkamalar düzensiz/belirsiz olduğu ve bir atık su toplama havuzu/teknesi olmadığı için atık su numunesi direkt olarak krom banyosundan alınmış 1/5000 oranında (öneri üzerine) seyreltilerek deneylerde kullanılmıştır. Seyreltilmiş suyun analizi Çizelge 4.12’de proses esnasında kaplama sıvısı ve yıkama sonrası ise Şekil 4.14 ve 4.15’de görülmektedir. Seyreltilmiş atık suyun pH’sı 6.88, iletkenliği ise 0.42 mS/cm olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.12 : Krom banyosu atık suyunun kimyasal analizi.

Element	İçeriği, ppm	Element	İçeriği, ppm
Al	0.20	Mg	5.32
As	0.29	Mn	0.03
Cr	58.92	Rb	0.60
Cu	0.07	Sr	0.39
Fe	3.71	Zn	1.11



Şekil 4.14 : Krom kaplama banyosu.



Şekil 4.15 : Krom kaplaması yapılmış (solda) ve yıkanmış (sağda) yüzey.

4.1.3 Sentetik sular

Deneyleerde kullanılan sentetik sular, analitik saflıktaki metal tuzlarından $Pb(NO_3)_2$, $Cu(SO_4)$, $Zn(SO_4)$, $Cd(SO_4)$, $K_2Cr_2O_7$, Na_3AsO_4 , $NaCl$, Na_2SO_4 (Merck) gerekli miktarı 1L saf suda çözüldürölüp çökmemesi için HNO_3 ilave edilerek hazırlanmıştır. Stok çözeltiler 1000 ppm konsantrasyonda hazırlanmış, deneyleerde gerekli konsantrasyonlar için seyreltilerek kullanılmıştır.

4.1.4 Diğer malzeme ve teçhizatlar

pH ayarlaması için HCl ve $NaOH$ kullanılmıştır. pH ölçümü için Hanna marka pH metre kullanılmış, her deney öncesinde pH 7 ve pH 4 buffer çözeltilerinde kalibre edilmiştir. Suların iletkenliğini ölçmek için WTW marka iletkenlik cihazı kullanılmıştır. Deneyleerde çözeltileri karıştırmak için manyetik karıştırıcı (IKA), mikrodalga liçi ve nanopartikül sentezi için mikrodalga çözücü (Ethos 900) (Şekil 4.16), yüksek sıcaklık muamelesi için otoklav (Autoclave 760) ve yüksek sıcaklık fırını (Protherm) kullanılmıştır.



Şekil 4.16 : Mikrodalga çözücü ve otoklav.

4.2 Yöntemler

Çeşitli liç yöntemleri, adsorbent üretme yöntemleri, deneysel yöntemler ve analiz yöntemleri sırasıyla aşağıda açıklanmıştır.

4.2.1 Liç yöntemleri

Tez çalışmasında kullanılan mineral kökenli atıkların tehlikesini sınıflandırmak ve karakterize etme amacıyla üç farklı liç testi yapılmıştır. Bunlar Toksikite liç testi, Sentetik çöktürme-liç testi, Avrupa standart liç testleridir. Pirit küllerinden demir içeriği ve mermer atıklarından kalsiyum içeriği zengin çözeltiler elde etmek için de direkt asit liçi yapılmıştır.

4.2.1.1 Toksikite liçi (TCLP) testi

Toksikite liç testi (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP) bir katının belirlenen bir protokol ile çözündürme yapıldıktan sonra kimyasal olarak çevreye zararlı olup olmadığının belirlenmesi amacı ile yapılır. Bir atığın depolanmasında ABD çevre koruma ajansının (USEPA) belirlemiş olduğu kriterleri sağlaması gerekmektedir. TCLP testi bir atığın yüz yıllık depolanma süresi boyunca yayabileceği elementlerin bir simülasyon testidir. EPA, TCLP testi için As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se ve Ag elementlerinin takibinin yapılması gerektiğine karar vermiş ve belirlenmiş TCLP limitleri Çizelge 4.13’de verilmiştir. TCLP analizi için öncelikle analizi yapılacak katının orijinal pH’sı belirlenir. Bunun için %5 oranında bir katı suya ilave edilir, 5 dak karıştırma sonrasında pH’sı 5’in altında ise 1. reaktif kullanılır. Eğer üstünde ise, bu karışıma 3.5 mL 1N HCl ilave edilir, 50°C’ye ısıtılır ve soğuduktan sonra pH’sı kontrol edilir. Eğer pH’sı 5’in altında ise yine 1. reaktif eğer üstünde ise 2. reaktif kullanılır. 1. Reaktifin bileşenleri (R1) şu şekildedir: 5.7 mL HAc, 64.3 mL NaOH 1L ye saf su ile tamamlanır, bu çözeltinin pH’sı 4.93 olmalıdır. 2. Reaktifin bileşenleri (R2) 5.mL Asetik Asit 1L saf suya tamamlanır, bu çözeltinin pH’sı da 2.88 olmalıdır.

Numunenin pH’sına bağlı olarak hangi reaktif çözeltisi kullanılacağı belirlendikten sonra katı sıvı oranı 1:20 olacak şekilde 18 sa süreyle karıştırmaya tabi tutulur. Karıştırma süresi sonunda katı sıvı ayırımı yapılarak berrak çözeltinin analizi yapılır (USEPA, 1992).

Çizelge 4.13 : TCLP testinin limit değerleri.

Element	İçeriği, ppm
Ag	5
As	50
Ba	100
Cr	5
Cd	1
Pb	5
Hg	0.2
Se	1

4.2.1.2 Sentetik çöktürme-liçi (SPLP) testi

Sentetik çöktürme liçi (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, SPLP) testi asidik yağmur altında atıklardan zararlı bileşenlerin salınımını simüle eden bir testtir.

SPLP testinde kullanılacak ekstraksiyon çözeltisi, ağırlıkça 60:40 oranında H₂SO₄:HNO₃ karışımının saf suya pH 4.20±0.05 olacak şekilde ilave edilmesiyle hazırlanır. Katı sıvı oranı 1:20 olacak şekilde ayarlanarak 18 sa süre ile karıştırma yapılır. Daha sonra katı sıvı ayrımı yapılarak berrak çözelti analiz edilir (USEPA, 1994).

4.2.1.3 Avrupa standart liç (EN 12457-2) testi

Avrupa standart liç testi (EN 12457-2) su etkisi altında atıklardan zararlı bileşenlerin salınımını belirleyen testtir. Avrupa Birliği tarafından standart kabul edilen EN 12457-2 (European Standard Leaching Test) testinde ekstraksiyon çözeltisi olarak saf su kullanılır ve katı sıvı oranı 1:10 olarak 24 sa süre ile karıştırma yapıldıktan sonra katı sıvı ayrımı yapılır ve çözeltiler analiz edilir. (European Standard, 2002).

4.2.1.4 Direkt liç yöntemi

Nanopartikül üretimi için gerekli demirce zengin çözeltiyi elde etmek amacıyla pirit külleri ile direkt asit liçi yapılmıştır. Mikrodalga içerisinde 3 M H₂SO₄ ile 1:10 katı sıvı oranında 2 sa çözündürme sonunda elde edilen çözeltiler nanopartikül üretimi için demir kaynağı çözeltisi olarak kullanılmıştır. Elde edilen çözeltinin kimyasal analizi Çizelge 4.14’de verilmektedir.

Mermer atıklarının direkt HNO₃ ile liçi neticesinde 10.09 g/L Ca içerikli çözelti elde edilmiştir.

Çizelge 4.14 : Pirit külünün direkt liç analizi.

Element	İçeriği, ppm
Fe	10515
Cu	98.64
Al	5.24
Ca	42.15
Mg	17.35

4.2.2 Çöktürme yöntemi

Çöktürme deneylerinde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan metal iyonları, NaOH ile pH’sı yükseltilerek 30 dak boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonrasında çözelti 10 dak dinlenmeye bırakılmış üzerindeki berrak çözeltilerden alikot alınarak çözeltilerde kalan metal konsantrasyonu analiz edilmiş böylece çöktürme ile metal giderim

miktarları tespit edilmiştir. Arsenik ve krom iyonları pH'ya bağlı çökmedikleri için bu deneylerde incelenmemişlerdir.

4.2.3 Adsorpsiyon yöntemi

Adsorpsiyon deneylerinde aksi belirtilmedikçe 20 ppm konsantrasyondaki adsorbat iyonları, 5 g/L konsantrasyonunda adsorbent ile biraraya getirilip 30 dak karıştırmaya tabii tutulmuştur. Karıştırma düzeneği beher, manyetik balık ve manyetik karıştırıcıdan oluşmaktadır. Karıştırma sonrasında 0.22 µm açıklıklı disk filtreler kullanılarak katı sıvı ayrımı yapılmakta, çözeltilde kalan adsorbat konsantrasyonu analiz edilmektedir. Deneylerin yapılışı şematik olarak Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Sonuçlar, Verim (%) ve katı üzerinde adsorplanan adsorbat konsantrasyonu qm (mg/g) hesaplanarak değerlendirilmiştir. Bu verilerin hesaplanması eşitlik 4.1 ve 4.2'de verilmiştir:

$$Verim = \frac{C_i - C_e}{C_e} * 100 \quad (4.1)$$

$$q_m = \frac{(C_i - C_e) * V}{M} \quad (4.2)$$

Buna göre Ci: başlangıç adsorbat konsantrasyonu (ppm), Ce deney sonunda çözeltilde kalan adsorbat konsantrasyonu (ppm), V: Çözelti hacmi (L), M adsorbent miktarı (gr) ifade etmektedir. Adsorpsiyon deneylerinde sırasıyla pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, adsorbat iyonlarının beraber katılmasının etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda değişen parametreler yeri geldikçe metin içerisinde belirtilmiştir.



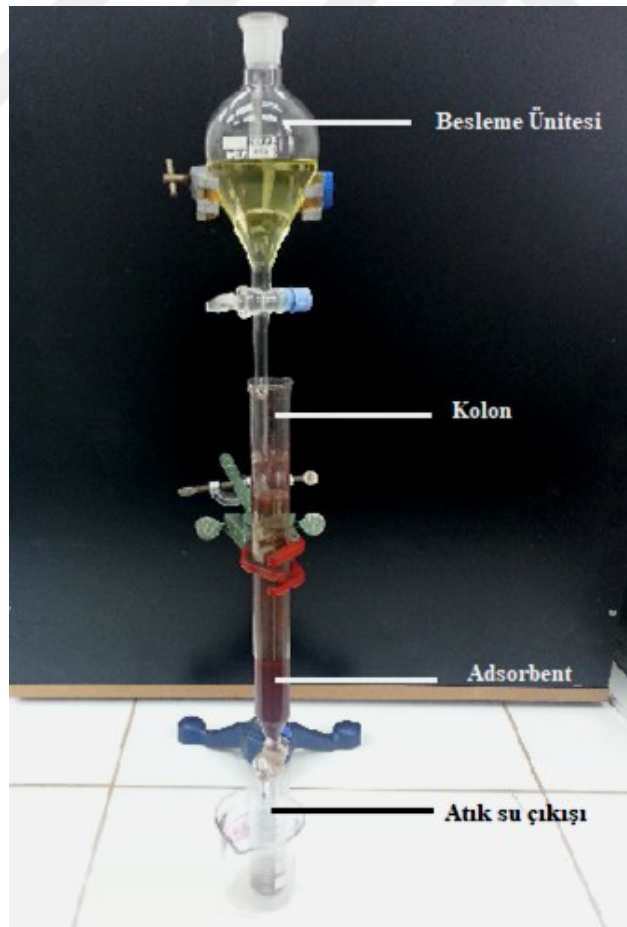
Şekil 4.17 : Adsorpsiyon yönteminin şematik gösterimi.

4.2.3.1 Karıştırılmalı adsorpsiyon sistemi

Karıştırılmalı adsorpsiyon sisteminde belirlenen süreler içerisinde beher içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırma (150 rpm) yapılır, süre sonunda karıştırma işlemi durdurulur ve katı sıvı ayrımı yapılır. Bu tez çalışmasındaki deneylerin büyük çoğunluğu beherde karıştırılmalı kesikli sistemde yapılmıştır.

4.2.3.2 Kolon adsorpsiyonu sistemi

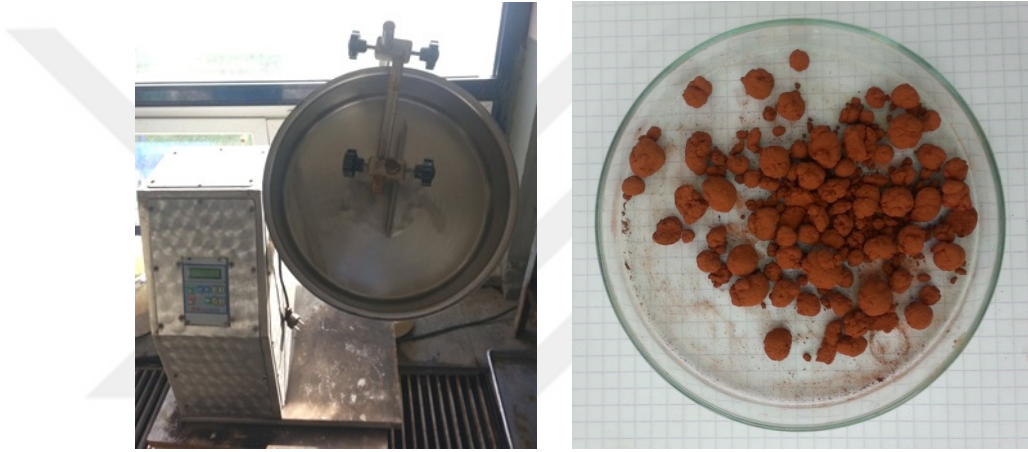
Kolon adsorpsiyonu sisteminde, kolonların içerisine adsorbent konularak içeriği belli iyileştirilmesi istenen çözeltiler yukardan damlatma sistemi ile beslenir. Kolonun alt kısmındaki musluk sayesinde çıkış hızı ayarlanır. Bu çalışmada 2 farklı çapta kolon kullanılmıştır. İlk kolonlar toz adsorbentlerin kullanımı için 2.5 cm çaplı 35 cm boyunda cam malzemeden imal edilmiştir. İkinci tip kolonlar ise 4 cm çaplı 40 cm boyunda pleksiglastan imal edilmiştir. Bu kolonun en dibinde malzemenin akışını engellemek için tel bir elek kullanılmıştır. Şekil 4.18’de yukardan aşağıya beslemeli bir kolon sistemi görülmektedir.



Şekil 4.18 : Adsorpsiyon kolonu.

4.2.4 Pelet adsorbent üretimi

Ticari bir ürün olarak adsorbentlerin kullanımı genellikle peletler halinde yapılmaktadır. Ayrıca kolon sistemlerinde toz adsorbent kullanıldığında ince boyutlu olmasından dolayı akış sırasında bir takım kayıplar söz konusu olmaktadır. Adsorbent atık malzemeler pelet yapma makinasında 20 dev/dak hızda döndürülerek pelet haline getirilmiştir. Malzemenin yapışkanlık sağlaması açısından miktarca %10 ölçüsünde nişasta kullanılmıştır. Pelet çalışmalarında kullanılan adsorbentler ve deney koşulları tezdeki diğer çalışmalar esas alınarak seçilmiştir. Şekil 4.19'da kullanılan pelet yapma makinası ve kırmızı çamurdan elde edilen peletler görülmektedir.



Şekil 4.19 : Pelet yapım makinası ve üretilen peletler.

4.2.5 Desorpsiyon ve yeniden kullanım deneyleri

Kapasitesi dolan adsorbentlerin yeniden kullanılabilmesi veya adsorbe edilmiş iyonun kazanılması için desorpsiyon yapılması gerekmektedir. Desorbe edildikten sonra kapasitesinin ne kadar değiştiği ve yeniden kullanımının da incelenmesi gerekir. Bu amaçla yapılan deneylerde adsorbentlere adsorplanan anyonların desorpsiyonu için 1 M NaOH, katyonların desorpsiyonu için 1 M HNO₃ kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra katı sıvı ayrımı yapılır. Kullanılmış adsorbent 100 mL desorpsiyon çözeltisi (asit veya baz) iki saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Desorpsiyon işleminden sonra adsorbentin pH'sı nötr seviyeye ulaşana kadar saf su ile yıkanır, katı sıvı ayrımı için santrifüj edilir. Desorpsiyonu yapılan adsorbentlere yeniden adsorpsiyon yapılmakta, daha sonra tekrar desorbe edilerek kaç defa yeniden kullanılabileceği test edilmektedir. Desorpsiyon oranı eşitlik 4.3'ten hesaplanmaktadır.

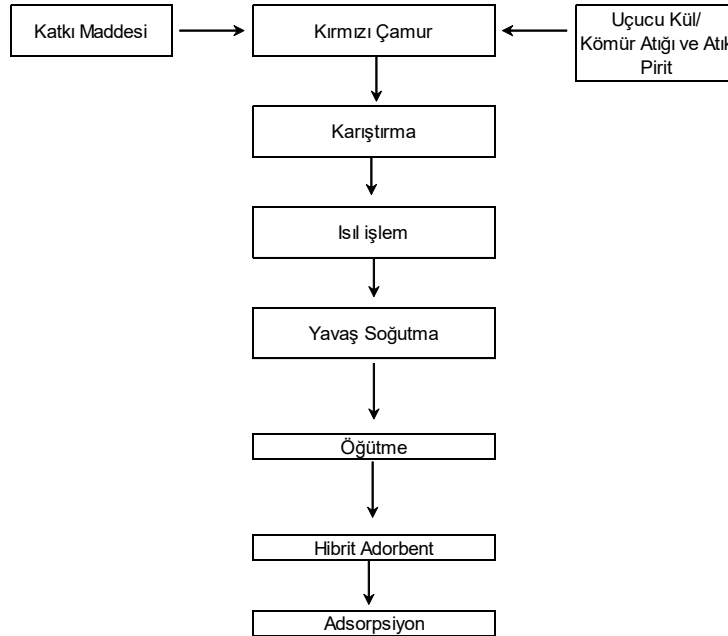
$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{\text{Desorpsiyon miktarı}}{\text{Adsorpsiyon Miktarı}} \times 100 \quad (4.3)$$

4.2.6 Adsorbentlerle ısıt işlemler deneyleri

Adsorbentlerin kimyasal ve yapısal özelliklerini değiştirmek, adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla sıcaklıkla muamele edilmiştir. Bunun için çeşitli numuneler sıcaklık ve sürelerde sıcaklığa dayanıklı potalarda Protherm marka yüksek sıcaklık fırınında hava ortamında ısıt işlemler görmüştür.

4.2.7 Hibrit adsorbent üretimi

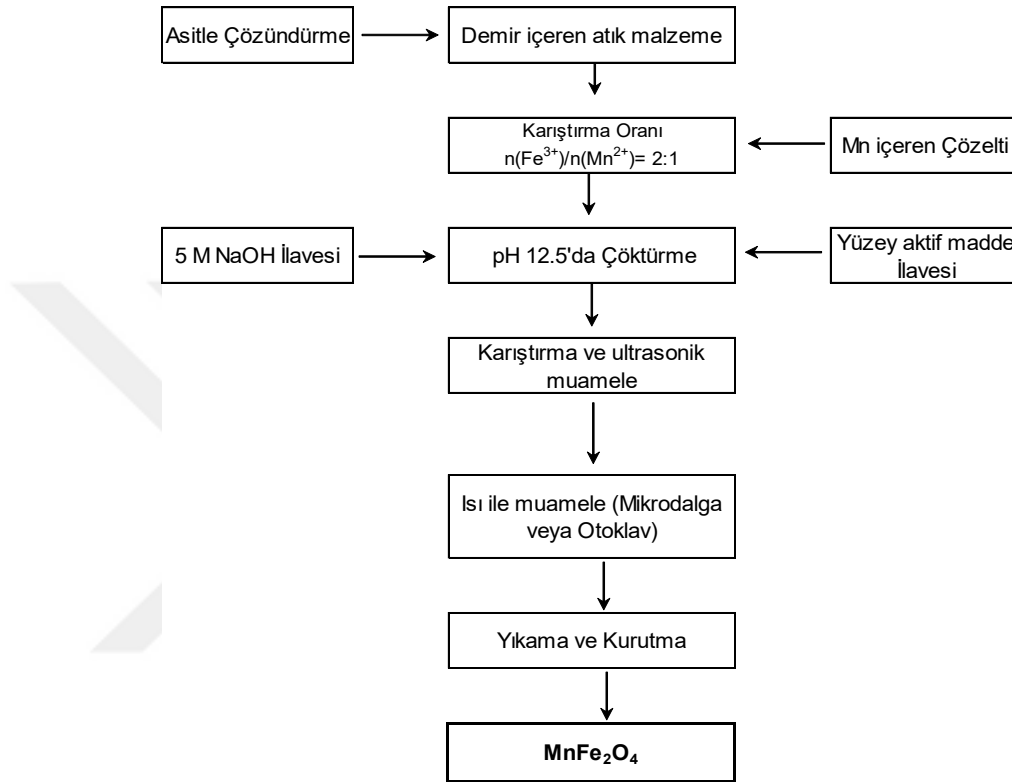
Hibrit adsorbent üretimi için önce belirli orandaki katı atıklar birbirleri ve ilave katkı maddeleri ile karıştırılıp, çamur haline getirilmiştir. Kırmızı çamur-atık pirit-kömür atığı ve kırmızı çamur-uçucu kül olarak iki tür karışım oluşturulmuş ve bunlarla ayrı ayrı hibrit adsorbent üretilmiştir. Hazırlanan bu ürünler yüksek sıcaklık fırınında iki saat süre ile ısıt işleme (300, 500 ve 700°C) tabii tutulmuştur. Fırında yavaş soğutulan ve nem almasını önlemek için desikatörde muhafaza edilen hibrit adsorbent, öğütülüp adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Şekil 4.20’de hibrit adsorbent üretiminin akım şeması yer almaktadır.



Şekil 4.20 : Hibrit adsorbent üretiminin akım şeması.

4.2.8 Nanoadsorbent üretimi

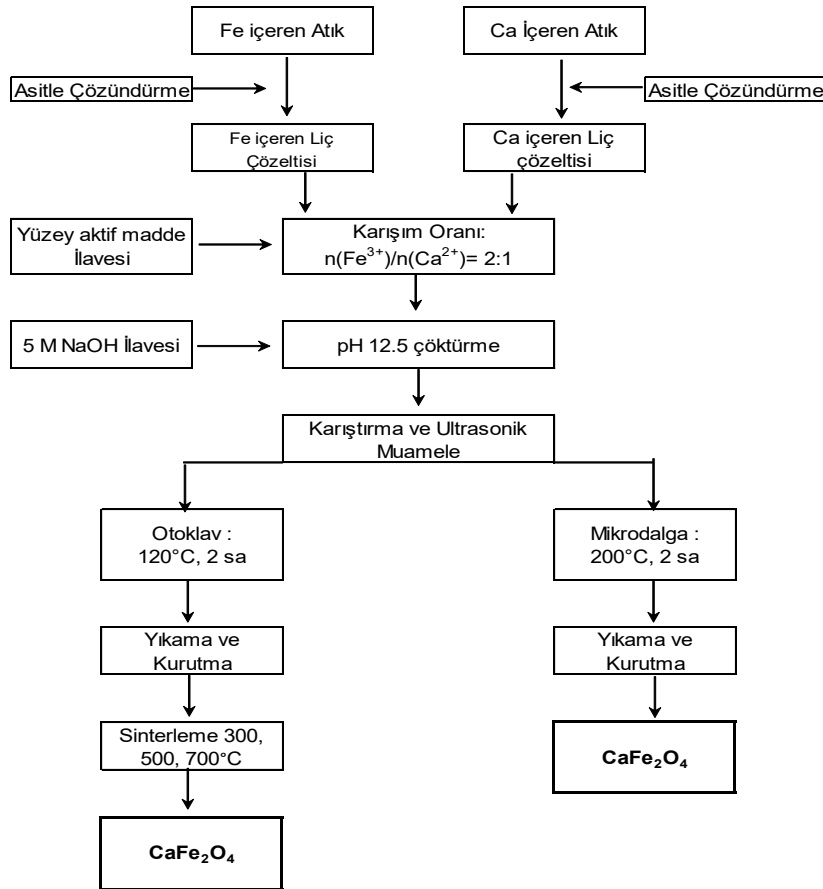
Bu çalışmada nanoadsorbent üretiminde iki farklı nanopartiküller üretilmiş ve bunların adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Bu kapsamda mangan ferrit ($MnFe_2O_4$) ve kalsiyum ferrit ($CaFe_2O_4$) nanopartikülleri üretilmiştir. Akım şemaları şekil 4.21 ve 4.22’de yer almaktadır.



Şekil 4.21 : Mangan ferrit nanopartikülü üretimi akım şeması.

$MnFe_2O_4$ nanopartikülleri ultrasonik dalga ve yüze aktif madde yardımıyla hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Üretimin akım şeması Şekil 4.18’de verilmiştir. Bu deneyler esnasında H_2O_2 , pirit külünün sülfürik asit ile liç edilmesi sonucu elde edilen çözeltideki tüm demirlerin oksitlendirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan +3 değerlikli metal (M^{+3}) ile +2 değerlikli metallerin (M^{+2}) molar konsantrasyonlarının iki kat olması metal ferriit üretimi için gereklidir. Burada M herhangi bir +2 değerlikli iyon olabilir. Bu çalışmada iki değerlikli iyonlar olarak Ca ve Mn seçilmiştir. Organik yüze aktif madde ise nanopartiküllerin stabilize olması, aglomerasyonu önlemesi ve tane büyüklüğünü kontrol etmek amacıyla kullanılmıştır Fe-içeren çözeltiden gerekli miktar, üzerine molar konsantrasyonu yarısı olacak şekilde Mn-içeren çözeltiden ilave edilir ve bir 5

dak karıştırılır. Yavaş bir karıştırma ile öncelikle yüzey aktif madde hesaplanan (Fe içeriği ile orantılı olarak) sıcaklıkla beraber saf suda çözündürülür ve metal içeren karışım çözeltisine ilave edilir. Bu aşamada pH 1'in altındadır. Çöktürme yapmak ve nanopartikülleri elde etmek için 5M NaOH çözeltisinden son pH 12.5 olacak şekilde yavaş yavaş bu karışıma ilave edilir. pH 12.5'da dengeye geldikten sonra ultrasonik dalga verilerek taneciklerin gelişiminin düzenli ve küçük boyutlarda gelişmesi hedeflenir. Daha sonra iki saat karıştırılan çözelti iki saat otoklav veya mikrodalga ısıtıcıda ısıtılma işlemine tabii tutulur. Termal etkiden sonra elde edilen çökelek (nanopartiküller) 5 kez sıcak saf su ile daha sonra da alkolle yıkanır, 3000 dev/dak'da santrifüj edildikten sonra etüvde 105°C'de 24 sa süre ile kurutulur. Otoklavla yapılan deneylerden sonra sinterleme uygulanır ve nanopartiküller yüksek sıcaklık fırınında iki saat süre ile 300, 500 ve 700°C sinterlenir. Kalsiyum ferrit nanopartikül üretimi Mn-ferrit üretimiyle hemen hemen aynıdır. Şekil 4.22'de CaFe_2O_4 üretiminin akım şeması yer almaktadır. Kalsiyum ferrit nanopartikül üretiminde pirit küllerinin liç çözeltisi ile mermer tozlarının nitrik asitle çözündürülmesinden elde edilen liç çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 4.22 : Kalsiyum ferrit nanopartikülü üretimi akım şeması.

4.2.9 Metal salınımı testi

Metal salınımı testleri sentezlenmiş nanopartiküllerin asidik (pH:3) veya nötr ortamlarda ortama ne kadar metal iyonu geri verdiğini tespit etmek için yapılmıştır. Bunun için belirli bir miktardaki nanopartiküller 30 mL hedeflenen pH'daki çözeltilerden ilave edilerek mekanik karıştırıcı da 24 sa süre karıştırılmıştır. Daha sonra katı-sıvı ayırımı yapılarak metal içerikleri analiz edilmiştir.

4.2.10 Antibakteriyel test

Üretilen nanoadsorbentlerin antibakteriyel özelliklerini tespit etmek için *Lactobacillus* peynir yapıcı bakteri kullanılmıştır. Peynir özütü içeren bakteriler 24 sa süreyle 37°C'de inkübe edilerek büyütülmüş LB-agar içeren petri kabına ilave edilmiştir. Aynı petri kabına toz halinde ilave edilen nanoadsorbentlerin 37°C, 24 sa inkübasyondan sonra inhibisyon bölgeleri gözlenmiştir.

Lactobacillus peynir yapıcı bakteri olarak bilinen bakteri çeşidi, 24 sa, 37°C'de inkübe edilerek büyütülmüş ve LB-agar içeren petri kabına ilave edilerek nanopartiküller varlığında gelişimleri gözlenmiştir. Gözlem 3 gün sonunda fotoğraflama ile incelenmiştir. Buna göre nanopartiküller 100 mg alınarak 5 mL suyun içerisinde disperse edilerek petri kabına ilave edilmiştir.

Kullanılan nanoadsorbentlerin canlı yaşamına etkisini araştırmak amacıyla bu deneylerin tekrarı algler ile yapılmıştır ve sonuçlar yine görsel olarak izlenmiştir.

4.2.11 Analiz yöntemleri

Kimyasal analizler atomik absorpsiyon spektrometrisinde (AAS) bir kısmı Jena 300 marka, bir kısmı ise Varian markalı AAS'de yapılmıştır. Katı atıkların ve sulu çözeltilerin analizleri XRF ve ICP yöntemi ile ALS firmasına, ve Eczacıbaşı ESAN firmasına yaptırılmıştır. Kimyasal analizlerin bir kısmı spektrofotometrede kalorimetrik yöntemle yapılmıştır. Bunlardan arsenik analizleri molibden mavisi yöntemi ile (Funing ve Daren, 1982), +6 değerlikli kromat analizleri diphenylcarbazide yöntemi ile analiz edilmiş ve sonuçların doğruluğu sürekli ICP ile test edilmiştir. Karbon, kükürt, uçucu madde, kalorifik değer ve kül analizleri İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği kimyasal analiz laboratuvarında yapılmıştır. Tane boyut analizleri 0.038 mm boyutunun üstünde standart laboratuvar tipi elekler ile yapılırken, 0.038 mm boyutunun altındaki malzemeler için Malvern cihazı

kullanılmıştır. pH takibi Hanna 8314 tipi pH metre ve WTW marka 3320 pH metresi ile iletkenlik analizleri WTW marka 3320 multimetre cihazıyla uygun problemlerle yapılmıştır.

XRD Analizleri İTÜ Jeoloji bölümü karakterizasyon laboratuvarındaki D8 Advance Bruker-XRD cihazı ve Sapienza Üniversitesi Endüstriyel Kimya Laboratuvarındaki Rigaku D-Max marka XRD cihazları ile yaptırılmıştır. Analizin yorumlanması ve pik eşleşmesi için Match! 2 aylık ücretsiz deneme sürümü programı kullanılmıştır.

BET (Brunauer, Emmett, Teller) yüzey alanı, por çapı ve hacmi analizleri İTÜ Maden Mühendisliği Bölümündeki Havalandırma Laboratuvarındaki Micromeritics Gemini VII 2390t BET cihazı, ASAP 2020 BET cihazı ve de Sapienza Üniversitesi Kimya Bölümündeki Micromeritics 3Flex 3.01 cihazıyla azot ortamında yapılmıştır. BET analizlerinde degaz süresi 960 dak 110°C olarak belirlenmiştir. Denge süresi ise 30 dak, basınç aralığı 0.00008-0.035 kPa olarak seçilmiştir. Azot adsorpsiyonundan hareketle kullanılan makinaların yazılım programında otomatik olarak BET yüzey alanı, BJH mezopor hacmi, Dubinin–Radushkevich (D-R) mikropor yüzey alanı Dubinin–Astakhov (D-A) mikropor hacmi hesaplanmıştır.

Termogravimetrik analizler (TGA, DTA, DTG), DTA/TG Seiko II Exstar G300 cihazıyla yapılmıştır. Ölçümler, seramik kaplarda, 10°C/dak sıcaklık artış hızında, 20-900°C'ye arasında, azot gazı (N₂) atmosferinde azot ortamında analizi gerçekleştirilmiştir. Numunelerin sıcaklık ile kütle değişim davranışını gösteren TG ve DTA eğrileri çizilerek değerlendirilmiştir

Tanelerin morfoloji, tane şekli ve büyüklüğü ve noktasal kimyasal analizleri için HR FESEM Zeiss Auriga Scanning Electron Microscopy (SEM) cihazı ve enerji dispersif X-ray spektroskopisi (EDX) kullanılmıştır. SEM analizlerinden taneciklerin boyutlarını ölçmek için ücretsiz ImageJ programı kullanılmıştır.

Yüzey aktif maddelerle nanopartiküllerin kimyasal bağlarını şematik gösterimi için ChemDraw programı kullanılmıştır.

FT-IR analizleri Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR Spektrasında KBr ile pelet haline getirilerek yapılmıştır. Manyetik analizler –70 kOe to 70 kOe manyetik alan aralığında Physical Properties Measurement System magnetometre ile 298K'de çekilmiştir (Quantum Design, USA). Kimyasal tür diyagramları ücretsiz Medusa-Hydra programı kullanılarak çizilmiştir.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

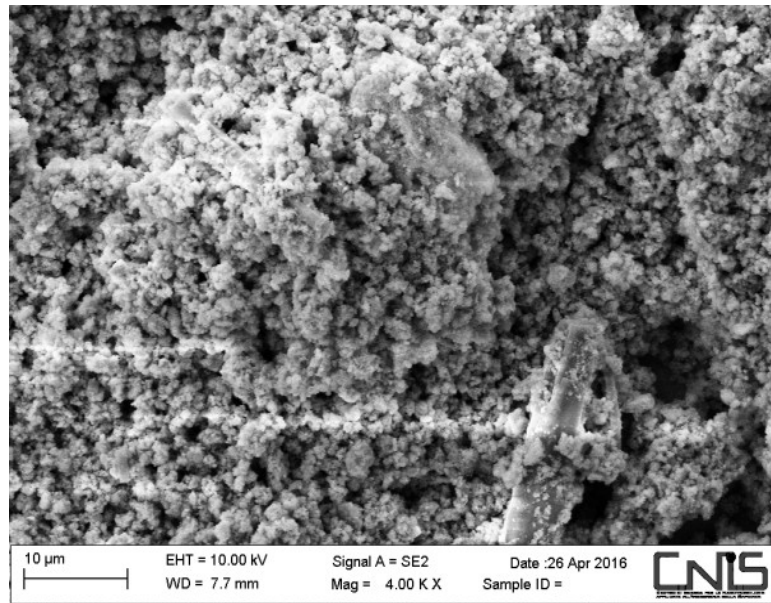
5.1 Katı Atıkların Karakterizasyonu

Atıkların özelliklerinin araştırılması amacıyla karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda, SEM-EDX analizi, XRD analizi, FT-IR analizi TG-DTA analizi, BET adsorpsiyon analizi yapılmıştır. Katı atık malzemelerin tehlikeli olup olmadıklarını belirlemek amacıyla liç deneyleri yapılmıştır.

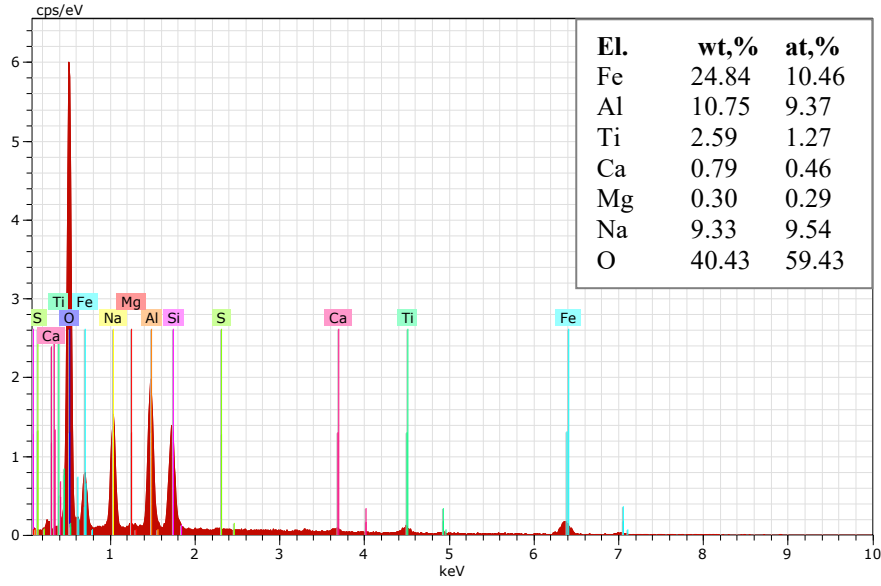
5.1.1 SEM-EDX analizleri

Tez çalışmasında kullanılan atıkların SEM görüntüleri ve EDX analizleri sırasıyla verilmiştir. Şekil 5.1’de kırmızı çamur atığının SEM analizi görülmektedir. Buna göre kırmızı çamurun taneleri genellikle 10 µm altında dağılmakta, yer yer 10 µm civarında çubuk şeklinde tanelere rastlanmaktadır. Kırmızı çamurun genel olarak amorf yapılı olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 5.2’de kırmızı çamurun EDX analizi yer almaktadır. EDX analizinde sonuçlar atomik ve ağırlık bazında verilmiştir. Bu analize göre kırmızı çamur %24.84 Fe, %10.75 Al, %2.59 Ti, %0.79 Ca, %0.30 Mg, %9.33 Na içermektedir.

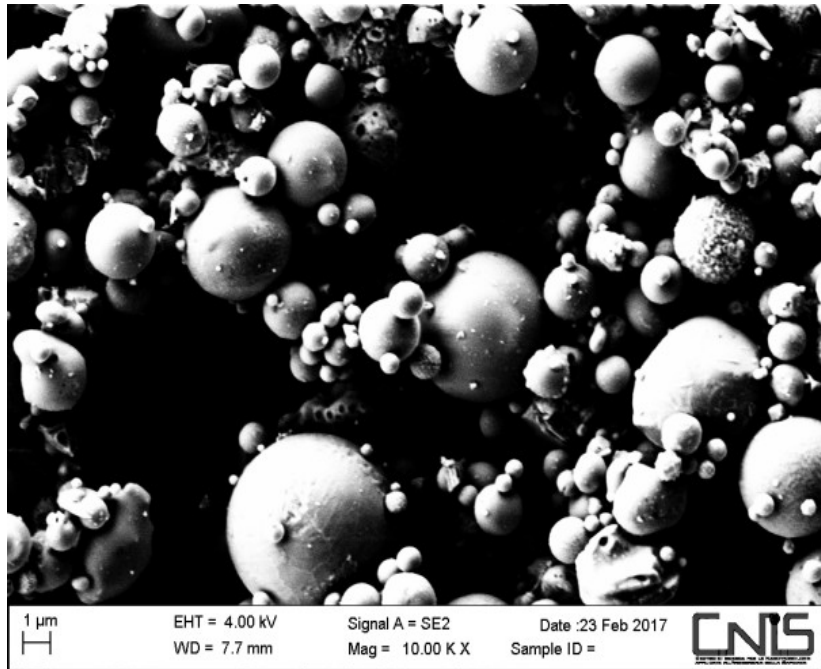


Şekil 5.1 : Kırmızı çamurun SEM analizi.

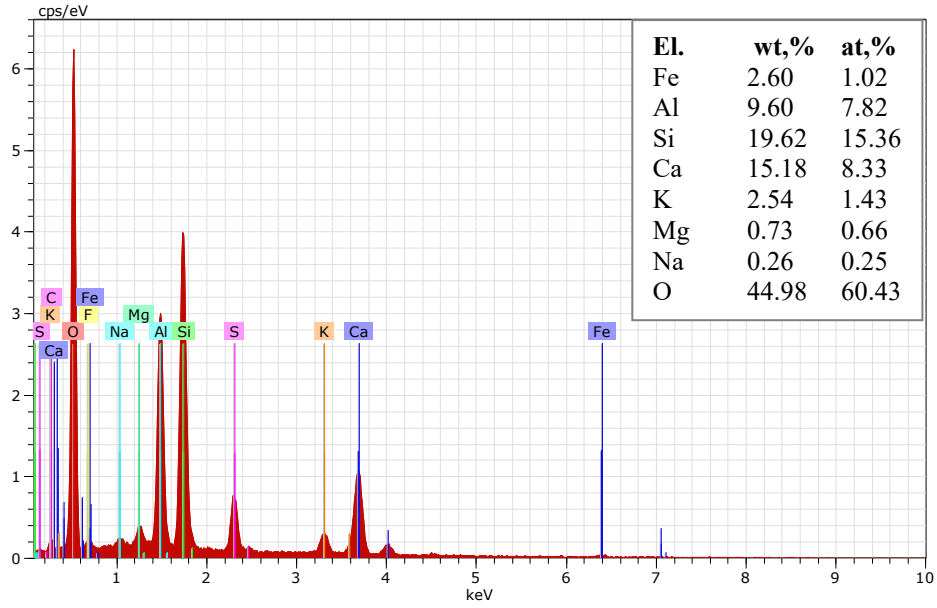


Şekil 5.2 : Kırımızı çamurun EDX analizi (wt: ağırlıkça; at: atomik).

Şekil 5.3’de uçucu kül atığının SEM analizi görülmektedir. SEM görüntüsünde de görüldüğü üzere uçucu kül tanecikleri küresel yapıda olup 10 µm altında dağılım göstermektedir. Yapısında görülen camsı küresel tanecikler senosfer, gözenekli poröz olanlar ise plerosferdir. İçleri hava veya inert gaz ile dolu olan bu küresel tanecikler büyük oranda silika ve alümina içerir, açık renkli olanları nonmanyetiktir ve yoğunluğu 0.4-0.8 g/cm³ arasında değişmektedir. Şekil 5.4’de uçucu külün EDX analizi yer almaktadır. Bu analize göre uçucu kül %19.62 Si, %9.60 Al, %2.60 Fe, %15.18 Ca, %0.73 Mg, %0.26 Na, %0.52 karbon içermektedir.



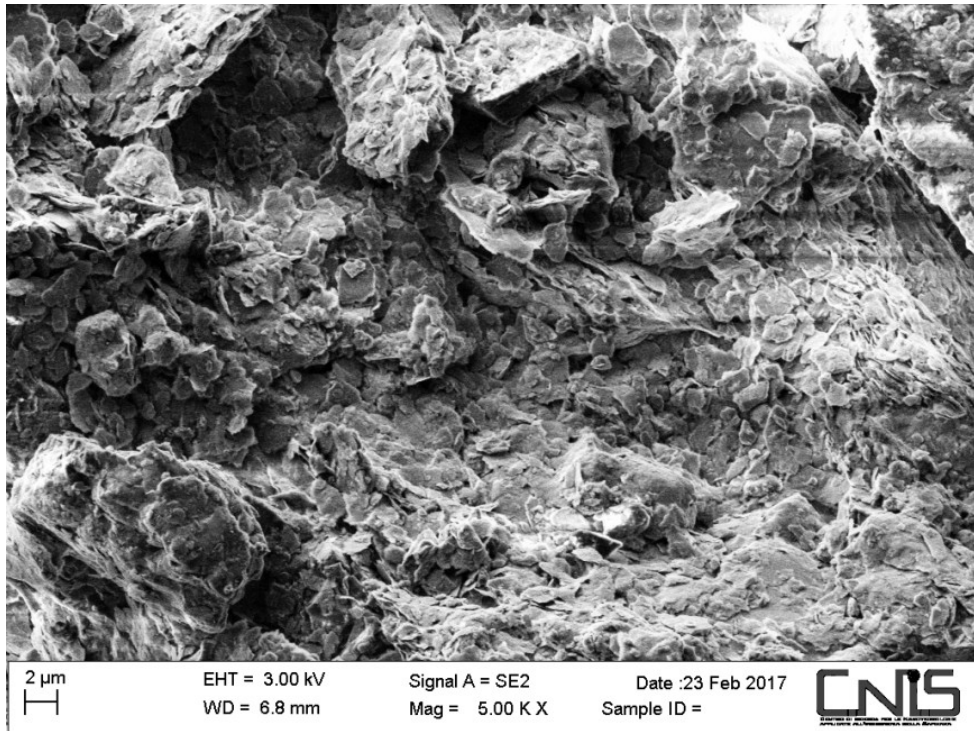
Şekil 5.3 : Uçucu kül atığının SEM analizi.



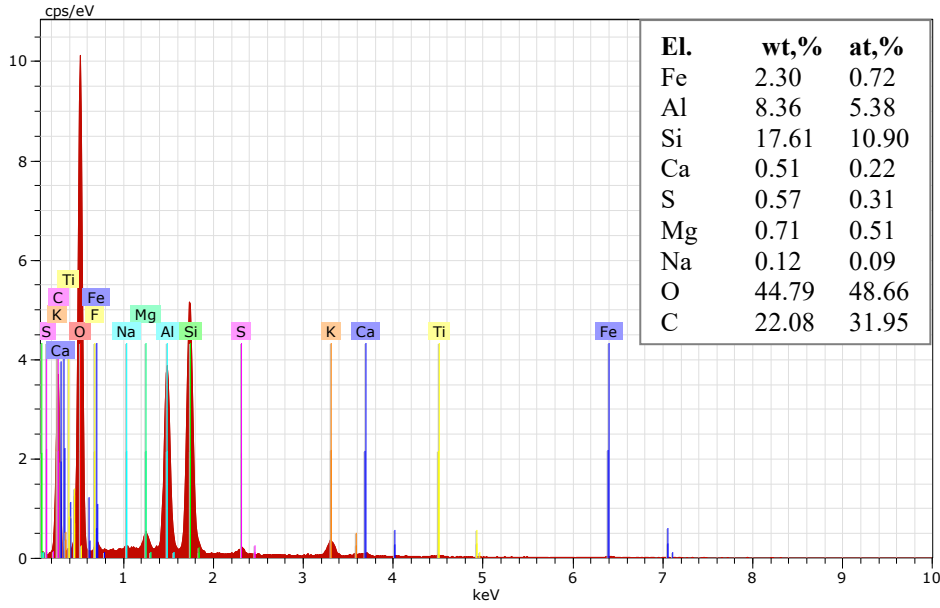
Şekil 5.4 : Uçucu külün EDX analizi.

Şekil 5.5’de kömür yıkama atıklarının SEM analizi görülmektedir. SEM görüntüsünde de görüldüğü üzere kömür yıkama atıkları laminer, yapraklı yapıdadır.

Şekil 5.6’da kömür yıkama atıklarının EDX analizi yer almaktadır. Bu analize göre kömür yıkama atıkları %22.08 C, %17.61 Si, %8.36 Al, %2.30 Fe içermektedir. Yüksek silis ve alüminyum içerikleri, bu atıklarda kömür kadar silikat mineralleri ve kil olduğunu göstermektedir.



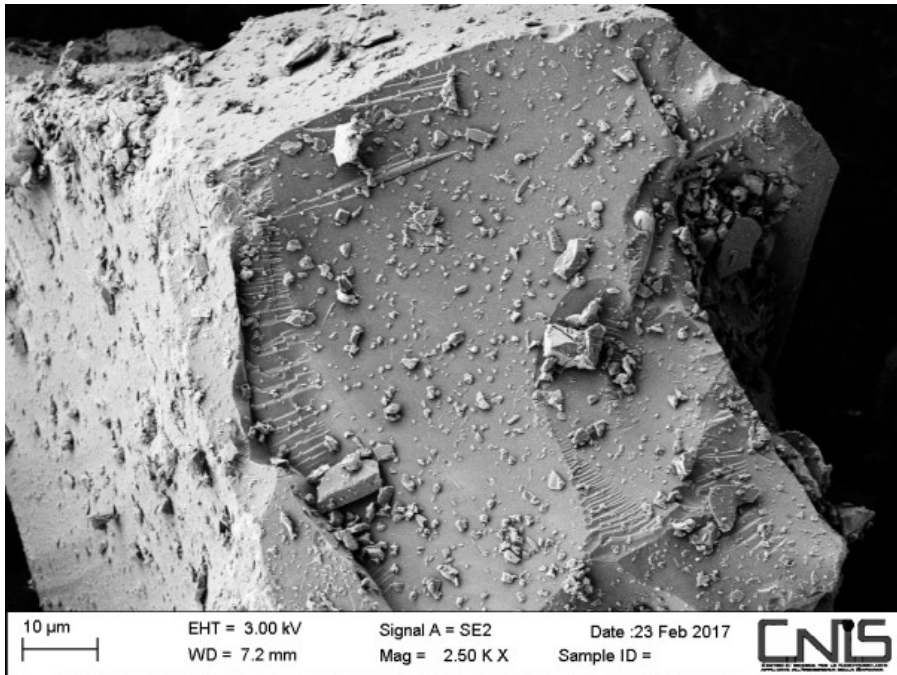
Şekil 5.5 : Kömür yıkama atıklarının SEM analizi.



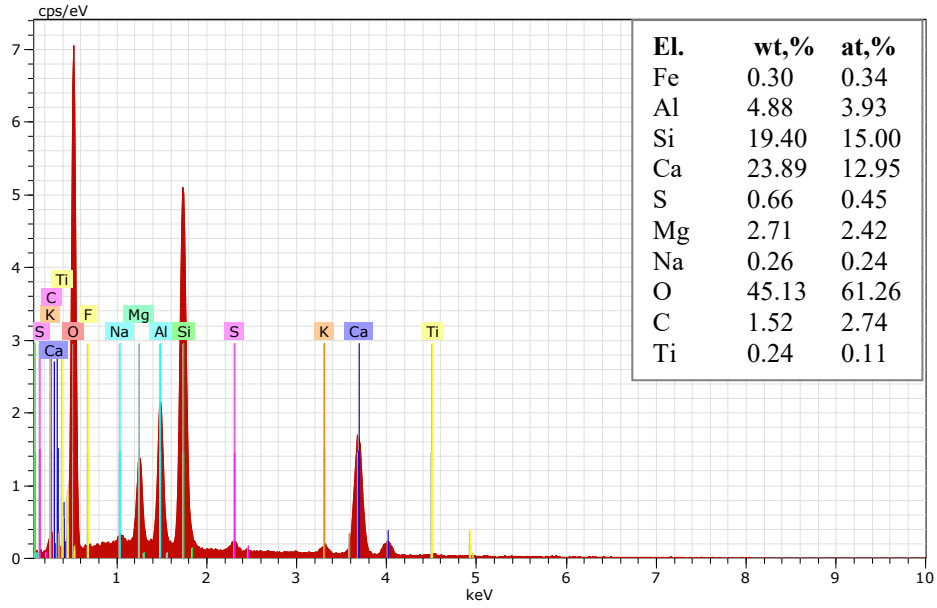
Şekil 5.6 : Kömür yıkama atıklarının EDX analizi.

Şekil 5.7’de bor zenginleştirme atıklarının SEM analizi görülmektedir. SEM görüntüsünde de görüldüğü üzere masif ve iri boyutludur.

Şekil 5.8’da bor zenginleştirme atıklarının EDX analizi yer almaktadır. Bu analize göre bor zenginleştirme atıkları %23.89 Ca, %19.40 Si, %4.88 Al, %0.30 Fe içermektedir. Burada EDX analizinde Bor içeriğinin tespit edilememesi, kullanılan probtan kaynaklanmaktadır.



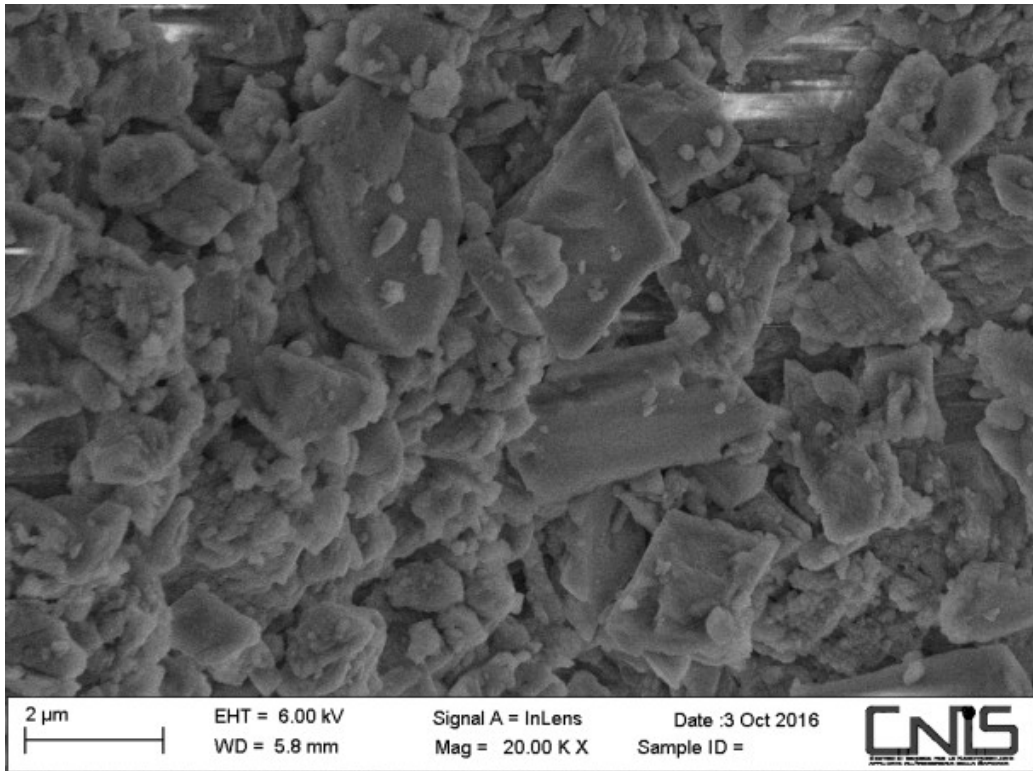
Şekil 5.7 : Bor zenginleştirme atıklarının SEM analizi.



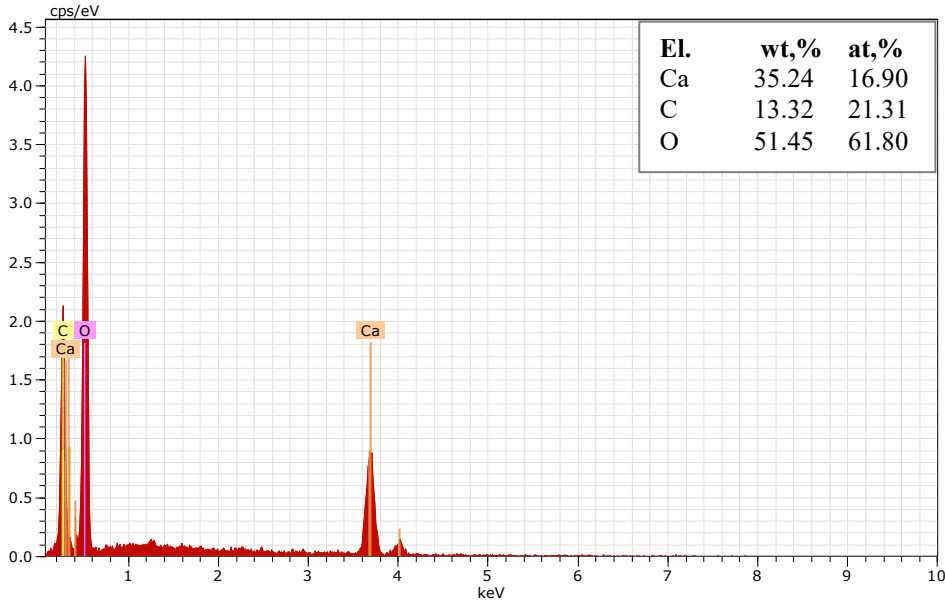
Şekil 5.8 : Bor zenginleştirme atıklarının EDX analizi.

Şekil 5.9’da mermer atıklarının SEM analizi görülmektedir. SEM görüntüsünde de görüldüğü üzere mermer atıkları 2 µm üzerinde masif, çubuksu yapıdadır.

Şekil 5.10’da mermer atıklarının EDX analizi yer almaktadır. Bu analize göre mermer atıkları %35.24 Ca, %13.32 C içermekte, atomik yapıdaki oranlar da doğrudan CaCO₃ (kalsit) yapısını göstermektedir.



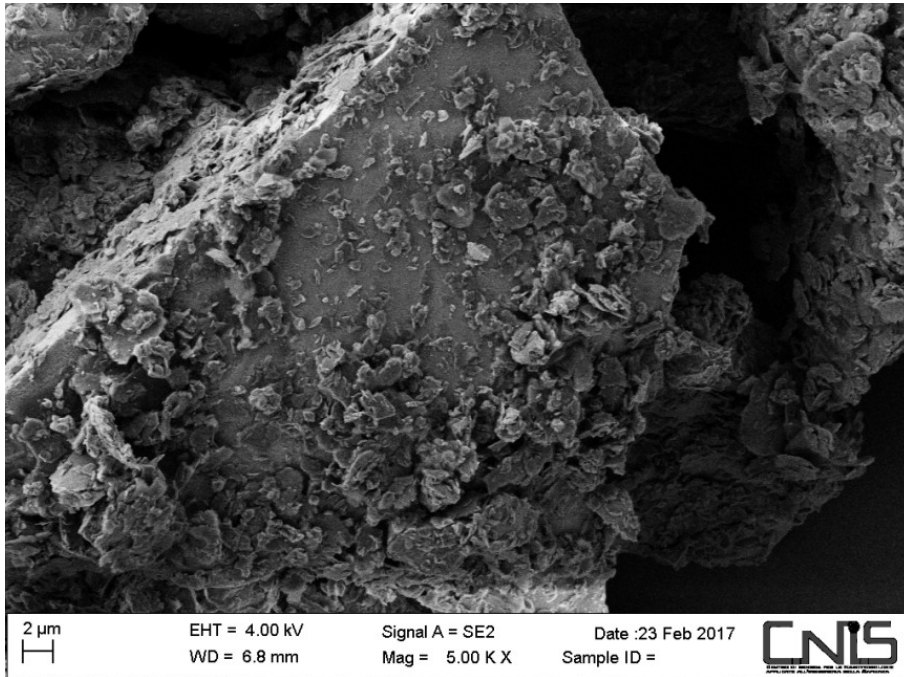
Şekil 5.9 : Mermer atıklarının SEM analizi.



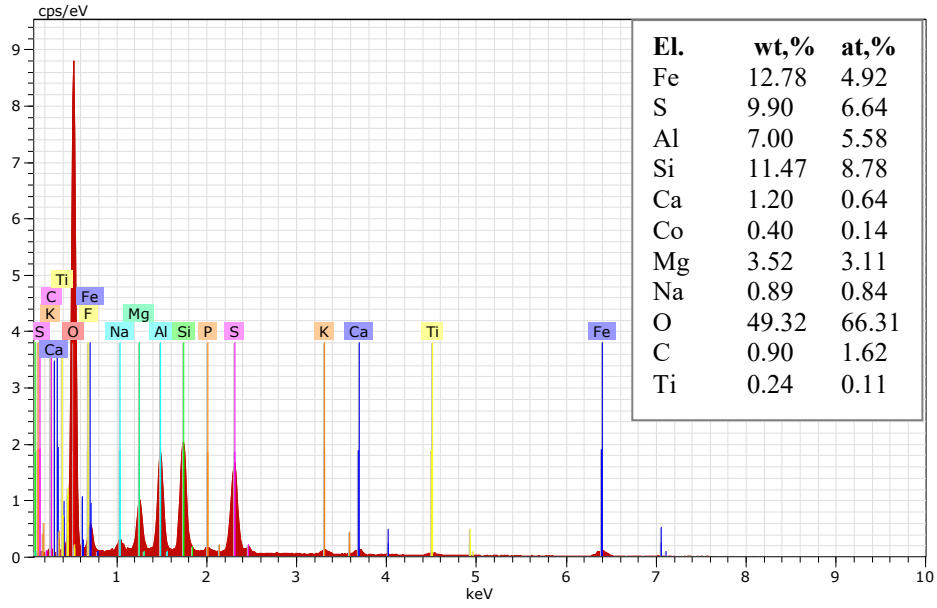
Şekil 5.10 : Mermer atıklarının EDX analizi.

Şekil 5.11’de pirit atıklarının SEM analizi görülmektedir. SEM görüntüsünde de görüldüğü üzere pirit atıkları 2 µm üzerinde masif ve karışık yapıdadır. İri boyutlu taneler kadar küçük 2 µm civarında taneler de yer almaktadır. Bu pirit atıklarının flotasyon prosesinden sonra depolanmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 5.12’de pirit atıklarının EDX analizi yer almaktadır. Bu analize göre pirit atıkları %12.78 Fe, %9.90 S, %11.47 Si, %7.00 Al içermekte bu da atıkta pirit olduğu kadar silikatların olduğunu göstermektedir.



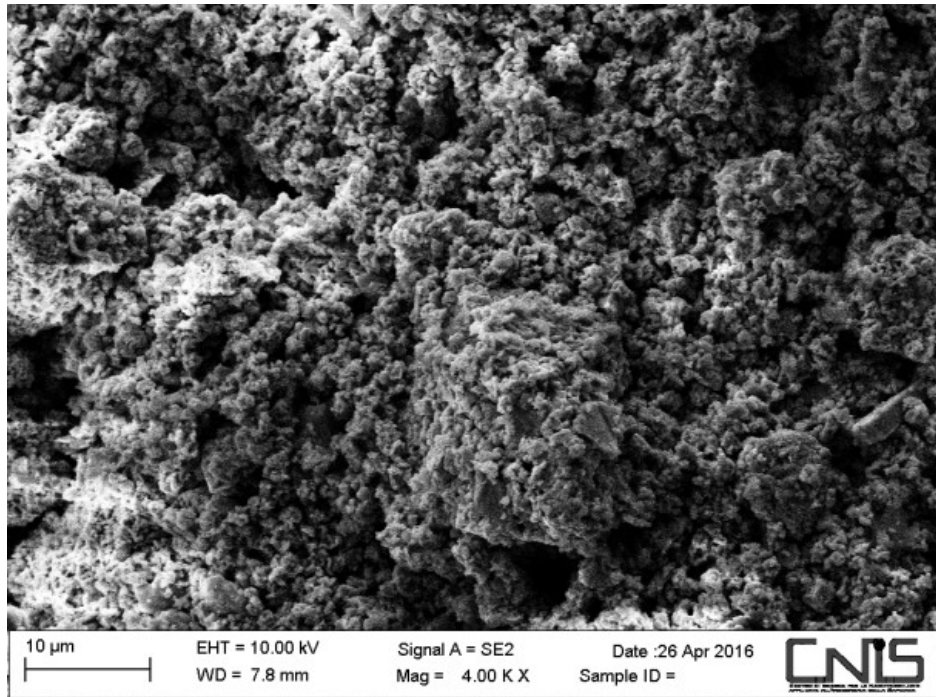
Şekil 5.11 : Pirit atıklarının SEM analizi.



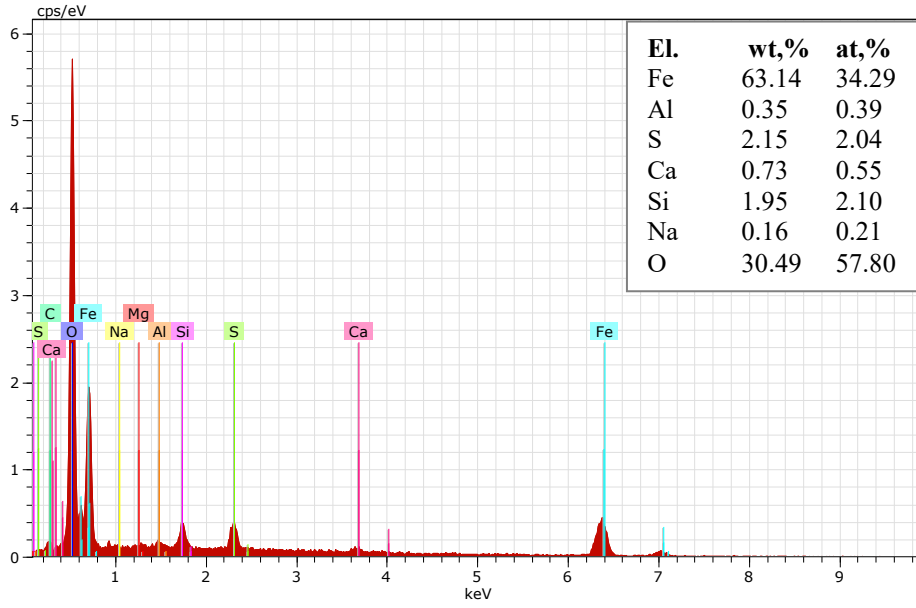
Şekil 5.12 : Pirit atıklarının EDX analizi.

Şekil 5.13’de pirit külünün SEM analizi görülmektedir. SEM görüntüsünde de görüldüğü üzere pirit külü masif yapıdadır. Tane boyutları 10 µm altında dağılmıştır. Pirit külünün ısıl proses sonucu ortaya çıkmış olması nedeniyle belirgin bir kristal yapısına rastlanmamaktadır.

Şekil 5.14’de pirit külünün EDX analizi yer almaktadır. Bu analize göre; pirit atıkları %63.14 Fe, %2.15 S içermekte, bu da pirit külü içerisinde yüksek oranda demir oksitler olduğu kadar, yanmamış FeS_2 olduğunu da göstermektedir.



Şekil 5.13 : Pirit külünün SEM analizi.

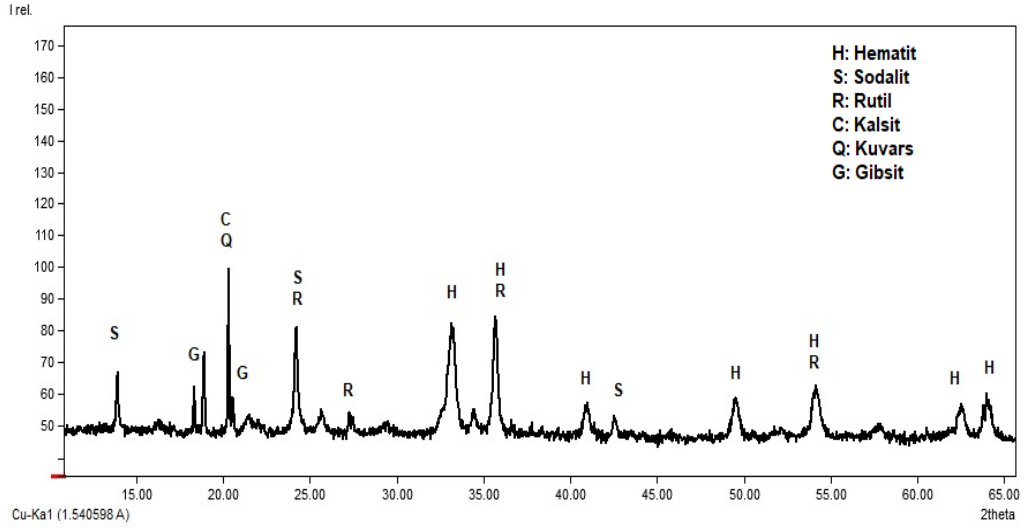


Şekil 5.14 : Pirit külünün EDX analizi.

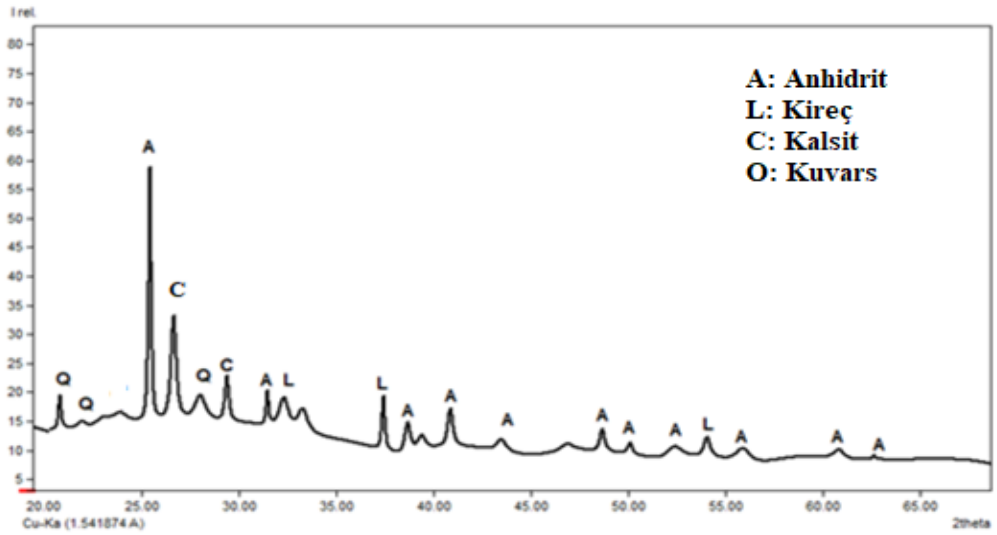
5.1.2 XRD analizleri

Atık numunelerin XRD analizleri sırasıyla aşağıdaki verilmektedir. İlk olarak; Şekil 5.15’de kırmızı çamurun XRD analizi yer almaktadır. Kırmızı çamur hematit, sodalit, gibsit, rutil, kuvars ve kalsit minerallerinden oluşmaktadır. XRD analizleri kimyasal analiz ve EDX analizleri ile uyumludur. Şekil 5.16’de uçucu külün XRD analizi yer almaktadır. Bu analize göre uçucu kül anhidrit, kireç, kalsit minerallerinden oluşmaktadır. Şekil 5.17’de kömür yıkama atıklarının XRD analizi yer almaktadır. Bu analiz göre kömür yıkama atıkları kuvars, biotit, kaolin, muskovit minerallerinden oluşmaktadır. Kömürdeki karbon amorf olması nedeniyle XRD analizinde tespit edilememektedir. Şekil 5.18’de bor zenginleştirme atıklarının XRD analizi yer almaktadır. Analiz sonucuna göre bor zenginleştirme atıkları kalsit, dolomit, kolemanit, kuvars ve faujasit tipi zeolit içermektedir.

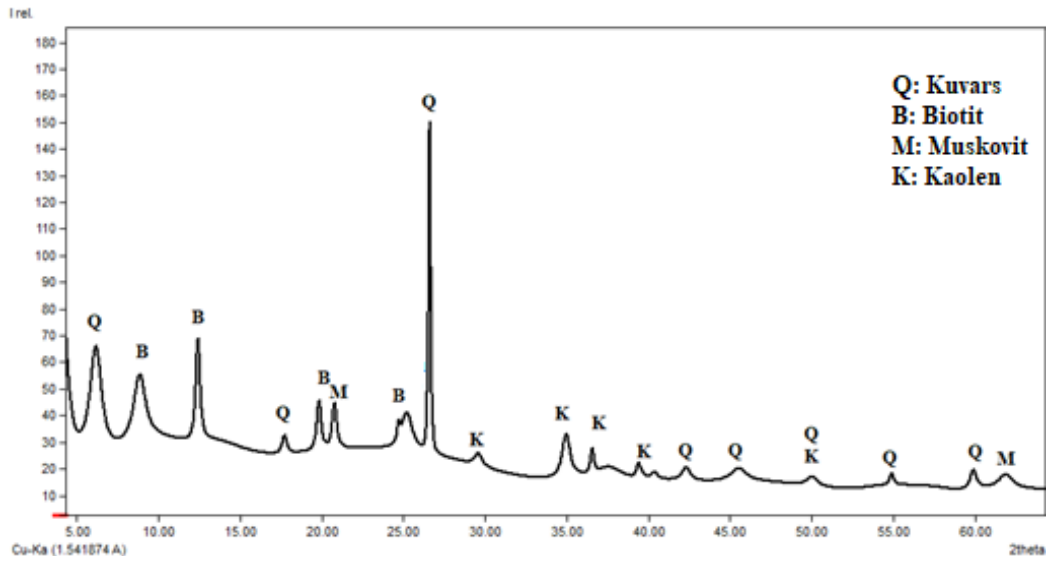
Şekil 5.19’da mermer atıklarının XRD analizi verilmektedir. Bu analize göre mermer atıkları çoğunlukla kalsit az miktarda da dolomit içermektedir. Şekil 5.20’de pirit atıklarının XRD analizi yer almaktadır; bu analize göre, pirit atıkları pirit, sfalerit kuvars ve kireçten oluşmaktadır. Kireçin bakırın selektif flotasyonunda pH’yı yükseltmek amacıyla yüksek oranda kullanımından dolayı yüksek oranda atık içinde bulunduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.21’de pirit küllerinin XRD analizi yer almaktadır, bu analize göre pirit külleri hematit, sfalerit, kuprospinel ve kuvarsdan meydana gelmektedir.



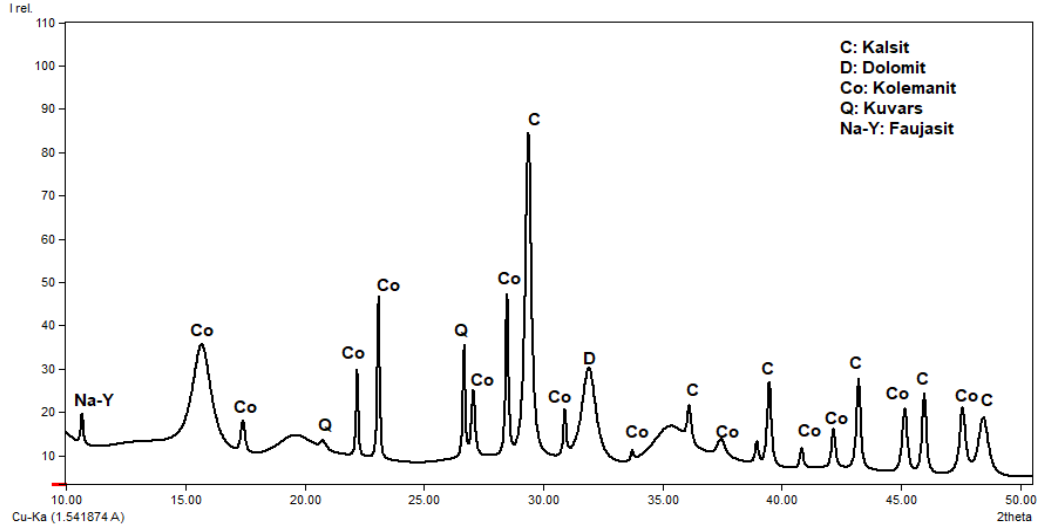
Şekil 5.15 : Kırmızı çamurun XRD analizi.



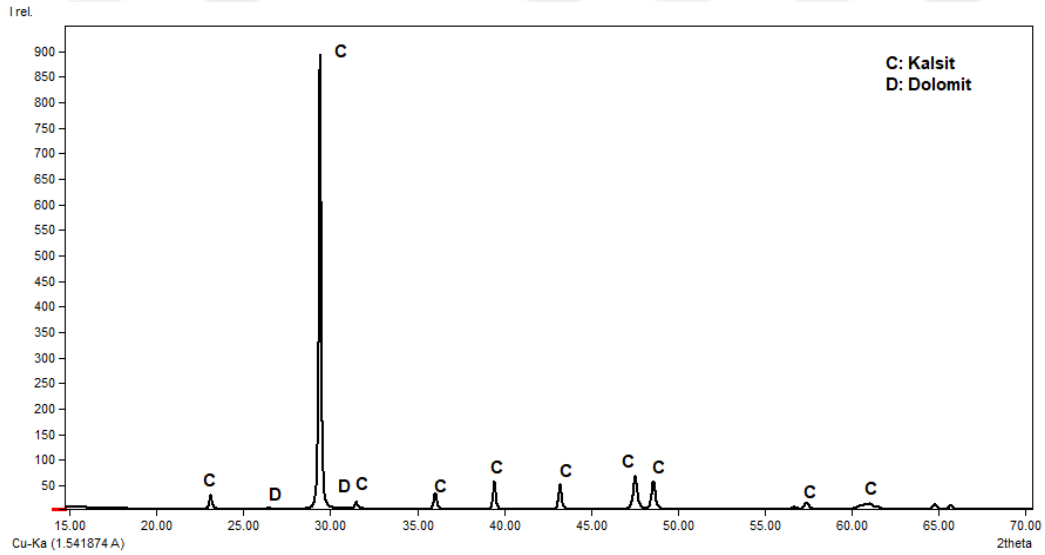
Şekil 5.16 : Uçucu külün XRD analizi.



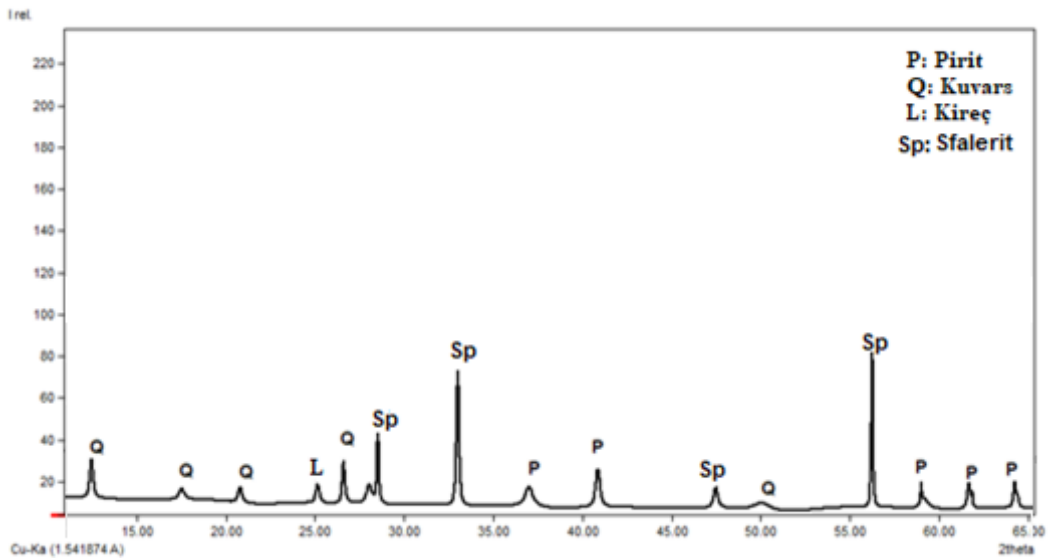
Şekil 5.17 : Kömür yıkama atıklarının XRD analizi.



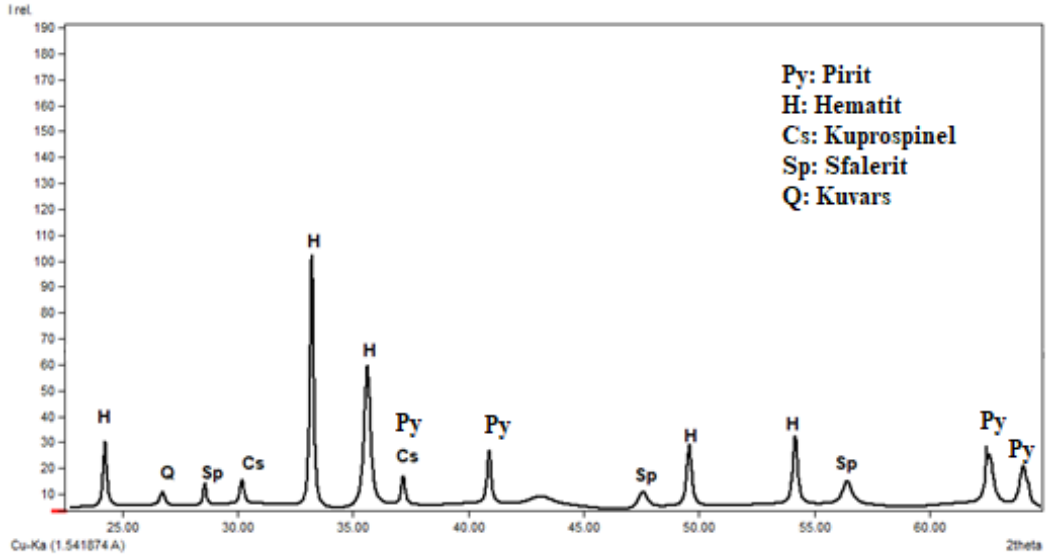
Şekil 5.18 : Bor zenginleştirme atıklarının XRD analizi.



Şekil 5.19 : Mermer atıklarının XRD analizi.



Şekil 5.20 : Pirit atıklarının XRD analizi.

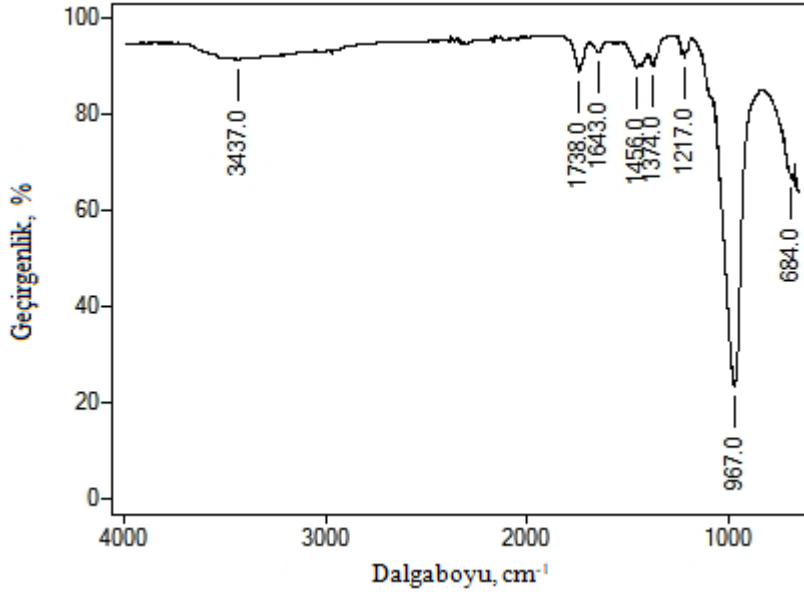


Şekil 5.21 : Pirit küllerinin XRD analizi.

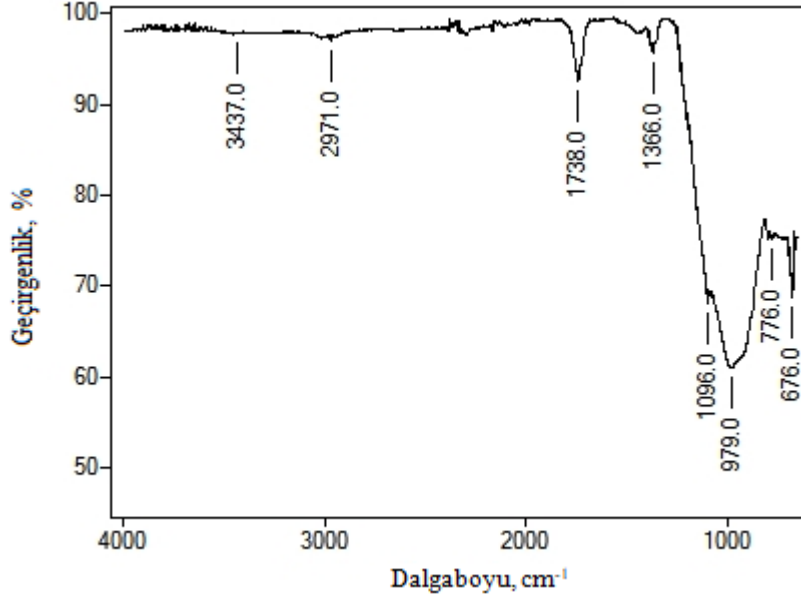
5.1.3 FT-IR analizleri

FT-IR analizi inorganik ve organik türlerin belirlenmesinde, kristalize veya amorf bileşiklerin tanımlanmasında yardımcı olur (Reig ve diğ., 2002). Kırmızı çamura yapılan FT-IR analizi Şekil 5.22’de gösterilmiştir. 3437 cm^{-1} hidroksil grubu gerilimini, bu da yapısındaki veya yüzeyine adsorplanmış su moleküllerinden ileri gelmektedir. 1738.2 cm^{-1} alumina silikat yapısındaki su moleküllerini ve OH bağı göstermektedir (Gök ve diğ., 2007). 1455.8 cm^{-1} piki karbonat bandını kankirinitin kanallı yapısını göstermektedir (Mon ve diğ., 2005). 1228.9 cm^{-1} piki amorf demir hidroksitlerdeki OH gruplarının titreşimini göstermektedir (Romero ve Rincón 1997). 967.3 cm^{-1} piki Si-O ve Si(Al)-O bağlarının gerilim bandını göstermektedir (Kalkan ve diğ., 2013). 684 cm^{-1} piki Al-O gerilme titreşimini göstermektedir (Alp ve Göral, 2003; Gök ve diğ., 2007).

Uçucu küle yapılan FT-IR analizi Şekil 5.23’de verilmiştir. Buna göre, 3437 ve 29719 cm^{-1} pikleri hidroksil grubu gerilimini, bu da adsorbe olmuş H_2O varlığını göstermektedir. 1738.0 cm^{-1} piki alumina silikat yapısındaki su moleküllerini ve OH bağı göstermektedir (Gok ve diğ., 2007). 1096 cm^{-1} piki camsı yapıdaki asimetric Si, Al(VI)-O-Si bağı göstermektedir. 776.0 cm^{-1} piki simetric gerilim Si-O-Si bandını ve kuvars ile Al(VI)-O mullit benzer yapıları işaret etmektedir. 676 cm^{-1} piki Si(Al(VI)-O-Al(VI)) bağındaki simetric Al-O gerilimini göstermektedir (Zhang ve diğ., 2012).



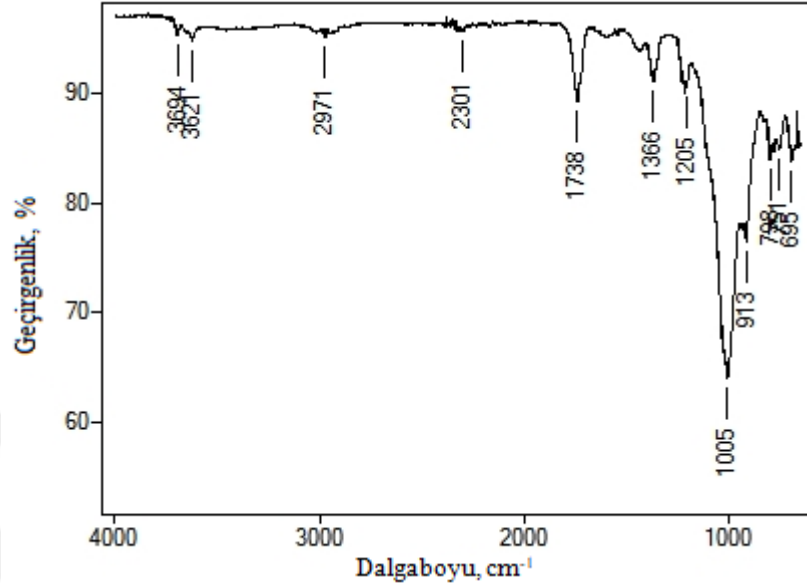
Şekil 5.22 : Kırmızı çamurun FT-IR analizi.



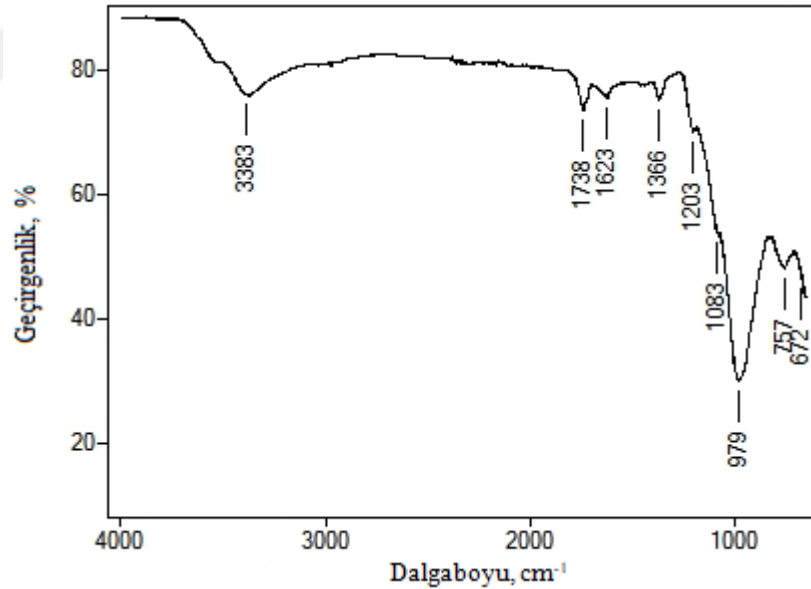
Şekil 5.23 : Uçucu külün FT-IR analizi.

Kömür yıkama atıklarına yapılan FT-IR analizi Şekil 5.24’de verilmiştir. Kömür analizi uçucu küle benzerlik göstermektedir. Özellikle parmak izi dediğimiz 400-1000 bölgesi dışındaki pikler aynıdır. Fiziksel bağlı su pikleri 3694.3 cm^{-1} ve 2970.7 cm^{-1} ve alumina silikat yapısındaki su bağıını göstermekte, bu bağlar da yapısındaki kaolen tipi killerden ileri gelmektedir (bakınız Şekil 5.17). 1738.2 cm^{-1} piki alumina silikat yapısındaki su moleküllerini ve OH bağıını göstermektedir (Gok ve diğ., 2007). 798.1 cm^{-1} yapısındaki silikadan kaynaklanmaktadır. Pirit atıklarına yapılan FT-IR analizi Şekil 5.25’de verilmektedir. 3383 cm^{-1} piki yapısındaki fiziksel su bağlarını göstermektedir. 1738 cm^{-1} alumina silikat yapısındaki su moleküllerini ve

OH bağı göstermektedir (Gok ve diğ., 2007). 979 cm^{-1} sülfat türüne ait asimetrik S-O gerilim bandını, 757 ve 672 cm^{-1} S-S bağlarının gerilimini göstermektedir (Middy ve diğ., 2014).

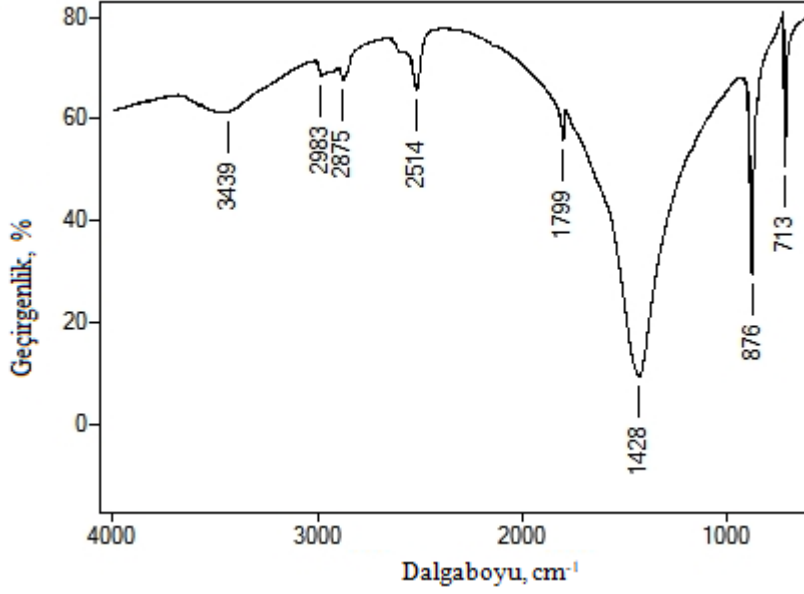


Şekil 5.24 : Kömür yıkama atıklarının FT-IR analizi.



Şekil 5.25 : Pirit atıklarının FT-IR analizi.

Mermer atıklarına yapılan FT-IR analizi Şekil 5.26'da verilmektedir. 3439 , 2983 , 2875 ve 2514 cm^{-1} pikleri yapısındaki fiziksel suyu göstermektedir. 2514 , 1799 , 1428 , 876 , 713 cm^{-1} kalsiyum karbonatı göstermektedir (Reig ve diğ., 2002). 876 cm^{-1} pikinin yapısındaki kuvarı gösterdiği de literatürde görülmektedir (Diouri ve diğ., 2015).



Şekil 5.26 : Mermer atıklarının FT-IR analizi.

5.1.4 Yüzey alanı ve por analizleri

Addsorbentlerin yüzey alanı, mikropor alanı, por çapı ve hacim analizleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Buna göre en yüksek yüzey alanına sahip olan kırmızı çamur, daha sonra atık bor ve sonra da kömür atığıdır. Bu numunelerin yüzey alanlarının diğerlerine göre büyük olması, XRD’de de görüldüğü üzere kil tipi mineralleri içermesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca kırmızı çamur proses sonrası kalan bir atık olmasından dolayı küçük boyut dağılımına (0.01 mm boyutu) sahiptir ve bu da yüzey alanını arttırmaktadır. Mikropor alanlarına bakıldığında ise en yüksek mikropor alanının atık borlara, daha sonra ise kırmızı çamura ait olduğu anlaşılmaktadır.

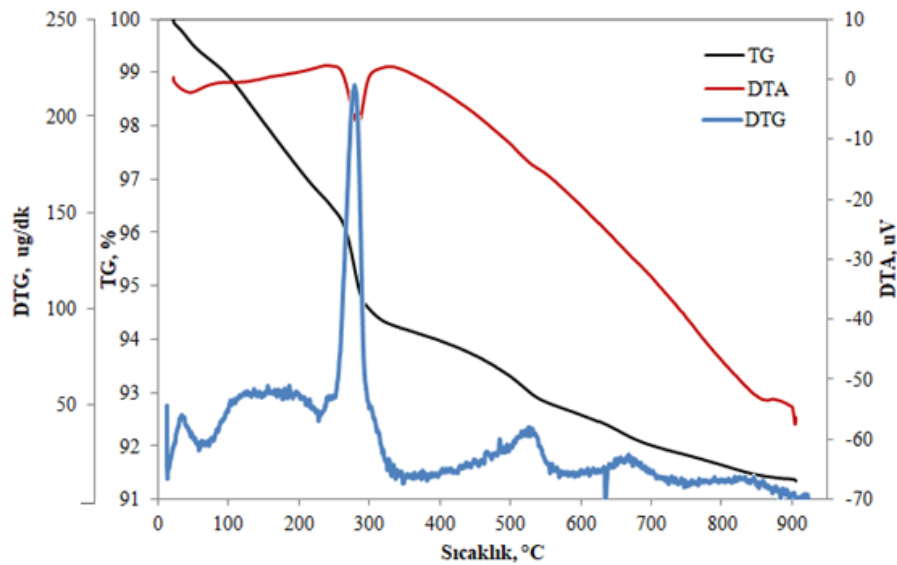
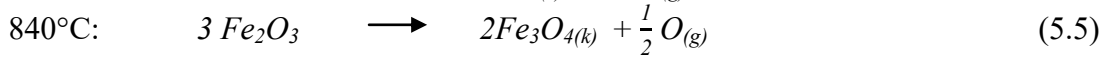
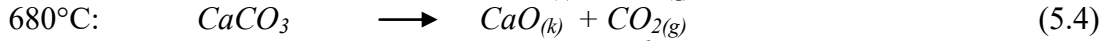
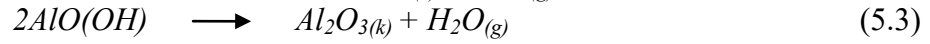
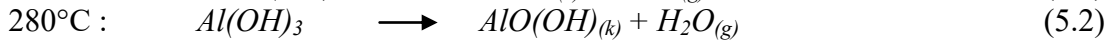
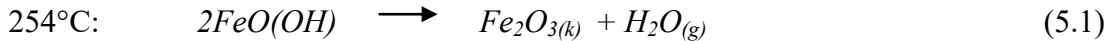
Çizelge 5.1 : Kullanılan adsorbentlerin yüzey alanı ve por analizleri.

Adsorbent	Yüzey Alanı, m ² /g	Mikropor Alanı m ² /g	Por Çapı, nm	Por Hacmi, cm ³ /g
Kırmızı Çamur	17.98	1.83	15.99	0.072
Uçucu Kül	1.25	0.09	11.81	0.004
Kömür Yık. Atığı	6.55	0.17	10.18	0.016
Mermer Atığı	0.75	nd	nd	nd
Bor Zeng. Atığı	13.76	2.49	9.60	0.033
Atık Pirit	4.40	0.61	14.81	0.016
Pirit Külü	1.95	nd	nd	nd

nd: data yok

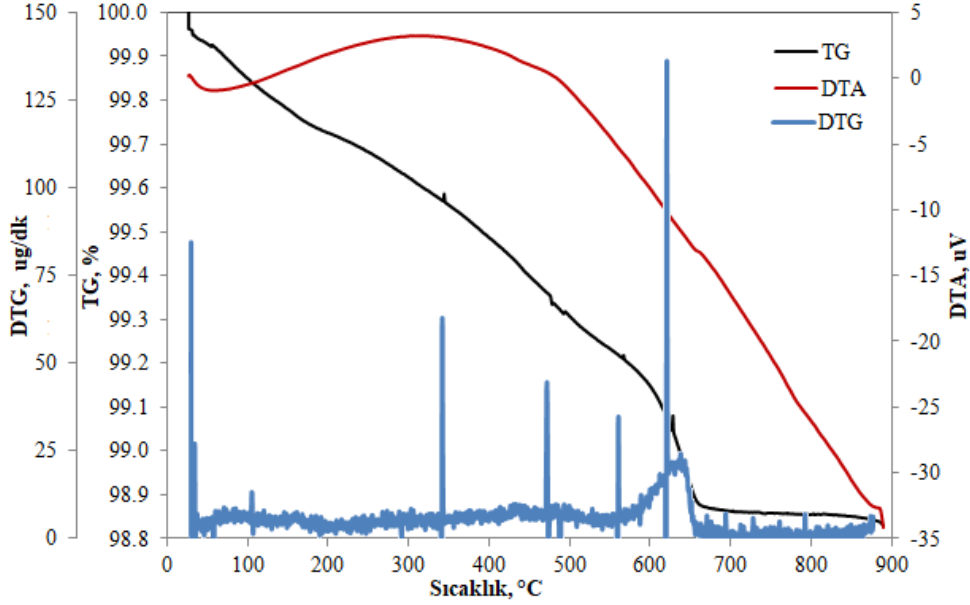
5.1.5 TG-DTA-DTG analizleri

TG-DTA-DTG analizleri ilerleyen çalışmalarda sıcaklıkla aktive edilen adsorbentlerin adsorpsiyonlarının değişimini daha iyi inceleyebilmek amacıyla yapılmıştır. verilmektedir. Şekil 5.27'de görülen kırmızı çamura ait TG-DTA-DTG eğrisine göre 1 ara 2 ana aşama dekompozisyon tespit edilmiştir. İlk ana basamakta dekompozisyonun hızlı, ikinci ana basamakta ise daha yavaş olduğu görülmüştür. Birinci ara pik 83.9°C'de ara basamakta %0.8 kütle kaybı ile görülmektedir. İkinci ara pik 142.4°C'de %1.0 kütle kaybı ile görülmektedir. Birinci dekompozisyonun ana piki 280°C'de %3.0 kütle kaybı ile görülmektedir. Birinci dekompozisyonun ardından 4. pik 556°C'de %2.4 kütle kaybı ile görülmüştür. 680°C'de %0.7, 840°C'de %0.7 kütle kaybı olmuştur. Toplamda %8.6 kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir. DTA analizine göre 83.9°C'deki endotermik pik fiziksel su kaybını göstermektedir. 142.4°C ve 280°C'de ki diğer endotermik pikler kimyasal bağlı su kaybını göstermektedir. Bu sıcaklıklardaki kütle kayıpları götitin hematite, gibsitin de önce böhmite sonra da alüminaya dönüşümünü göstermektedir. 680°C'de ki endotermik pik ve kütle kaybı kalsitin dekompozisyonu nedeniyle meydana gelmektedir. 840°C'deki endotermik ve kütle kaybı ise hematitin manyetite dönüşümünü göstermektedir. Dekompozisyon adımları aşağıdaki gibidir:



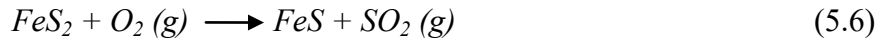
Şekil 5.27 : Kırmızı çamurun TG-DTA-DTG analizi.

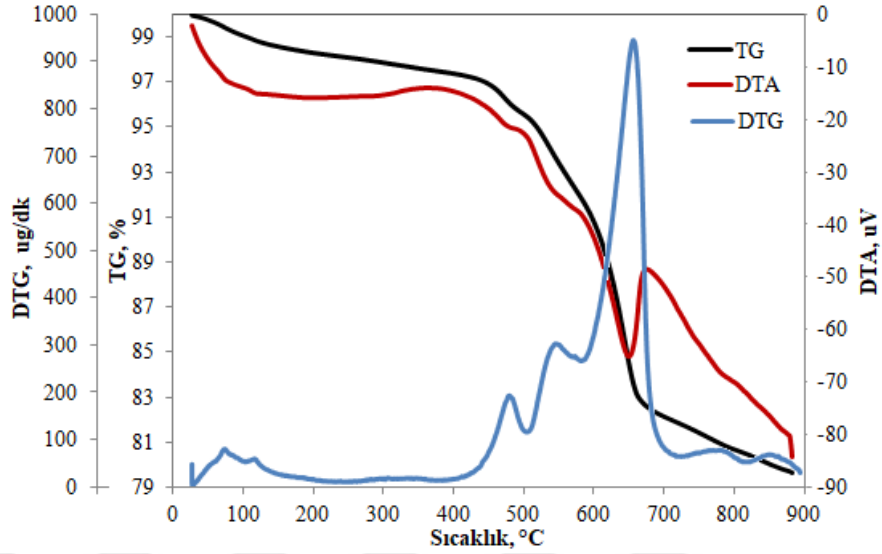
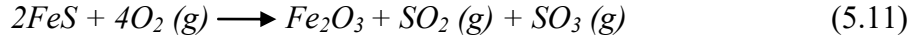
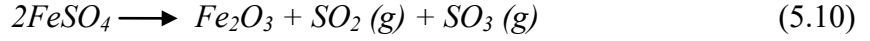
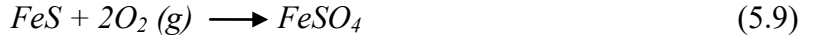
Şekil 5.28’de uçucu külün TG-DTA analizi yer almaktadır. Uçucu kül CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaSO_4 ve kül ve karbondan oluşan bir malzemedir. Toplam %1.2’lik kütle kaybı karbonat ve hidratların bozunmasından, yanmamış karbonun yanmasından kaynaklanmaktadır. Uçucu külün kimyasal analizde kızdırma kaybı analizi buradaki kütle kaybından daha az bulunmuştur (%0.48).



Şekil 5.28 : Uçucu külün TG-DTA-DTG analizi.

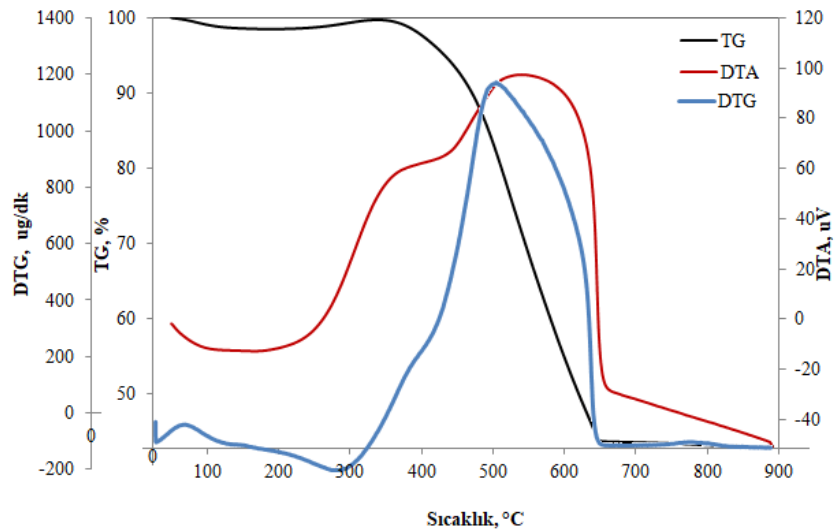
Şekil 5.29’da atık piritin 20-900°C arasında azot ortamındaki TG-DTA-DTG analizi verilmektedir. Toplam kütle kaybı %20.3 olarak bulunmuş, kütle kayıpları genel olarak iki aşamada gerçekleşmiştir. Bunlardan en büyük kütle kaybı 500-750°C arasında olmuş, diğeri de 120°C’ye kadar dehidrasyondan kaynaklanmaktadır. 800°C’de piritin (FeS_2) pirotite (FeS) dönüşümünde teorik olarak %23’lük bir kütle kaybı olduğu hesaplanmıştır. Ama deneysel olarak kütle kaybı bundan daha az bulunmuştur. Bunun nedeni de piritin pirotite dönüşürken yarı kararlı ve çeşitli biçimlerde dönüşüme (dekompoze olarak) uğramasıdır (Liu ve diğ., 2014). Atık pirit 20°C’den 114°C’ye ısıtıldığında toplam kütle kaybı %1.11 olarak bulunmuştur. Bu yapıdaki fiziksel sudan kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 114°C’den 202°C’ye çıktığında pirit oksitlenmeye başlamaktadır (ekzotermik pik). 202-476°C arasında FeS oksitlenerek FeSO_4 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 oluşur. Dekompozisyon adımları ve reaksiyon ürünleri eşitlik 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 ve 5.11’de verilmektedir.





Şekil 5.29 : Atık piritin TG-DTA-DTG analizi.

Şekil 5.30'da kömür yıkama atıklarının 20-900°C arasında hava ortamındaki TG-DTA-DTG analizi verilmektedir. Toplam kütle kaybı %51.9 olarak bulunmuş olup, grafiğe göre 110°C ye kadar kaybedilen kütle miktarı %1.4 olup kömürün fiziksel nemini göstermektedir. 170-320°C arasında kütle miktarında %1.05'lik bir artış görülmüştür. 310-500°C arasında %18.7 kütle kaybı uçucu maddenin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 500-640°C arasındaki %30.2'lik kütle kaybı ise yapısındaki karbonun yanmasından kaynaklanmaktadır. 640-900 arasındaki kütle kaybı %0.8 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.30 : Kömür yıkama atıklarının TG-DTA-DTG analizi.

5.1.6 Liç deneyleri

Kullanılan atık malzemelerin depolanmasında veya kullanılmasında 100 yıllık çevresel koşulları simüle eden liç deneyleri yapılmış ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

5.1.6.1 Toksikite liçi (TCLP) testi

Toksikite liçi karakterizasyonu (Toxicity Characteristic Leaching Procedure- TCLP) testi, atık malzemelerin ne kadar çevre dostu olduklarını test etmek amacıyla yapılmaktadır. TCLP analizi simüle edilen depolama koşullarında atık kirleticilerinin ne kadar mobilize olduğunu belirler ve ortaya çıkan sızıntı suyunun “tehlike madde” kapsamına girip girmeyeceğini ortaya koyar. Bu kapsamda yapılan ilk test hangi reaktif çözeltisinin uygulanacağını belirlemektir. Bunun için de yapılan pH testi Çizelge 5.2’de verilmiştir. Sadece atık pirit ve pirit külü pH 5’in altında olduğundan (R1) kodlu reaktif kullanılmıştır. Diğer atıklar yeniden pH testine tabii tutulmuştur, hepsinin pH’sı 5 den büyük olduğu için (R2) kodlu reaktif seçilmiştir.

Çizelge 5.2 : pH analizine göre reaktif seçimi.

Adsorbent	5 dak karıştıma sonucu pH	Isıtma ve karıştırma sonucu pH	Reaktif Seçimi
Kırmızı çamur	10.49	7.07	R2
Uçucu kül	11.41	10.90	R2
Atık pirit	4.80	--	R1
Kömür yıkama atığı	8.86	6.71	R2
Pirit külü	3.19	--	R1
Mermer atığı	9.46	5.83	R2
Bor Zeng. atığı	9.24	7.32	R2

TCLP testine göre yapılan karakterizasyon sonuçları Çizelge 5.3’de verilmektedir. TCLP testinde limiti verilen Ag, As, Ba, Cr, Cd, Pb, Hg, Se elementlerinin takibinin yapılması gerekmektedir. Çizelge 5.3’e bakıldığında bu elementlerin konsantrasyonunun hiçbir atık numunesinde verilen limit konsantrasyonları üzerinde olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla bu atıkların kullanılmasında çevreye zararlı bir etkisi olmayacağı anlaşılmaktadır. Diğer elementlerin yayılımını/salınımını değerlendirmek için TCLP testinde elde edilen çözeltilere komple kimyasal analiz yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.3’de verilmektedir. Kırmızı çamurun ortama yaydığı diğer elementler incelenirse, 87.73 ppm Ca, 87.25 ppm K, 126.07 ppm Na gibi periyodik tabloda 1A ve 2A grubuna ait toprak alkali elementlerinin yayılımının diğerlerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Uçucu kül atığına bakılacak

olursa, 116.17 ppm Ca, 28.68 ppm K, 25.86 ppm Na yayılımı olmakta ve kullanılan atık numuneleri içerisinde TCLP testinden sonra en yüksek pH'ya (10.56) sahip olduğu tespit edilmiştir. Kömür atığına bakılacak olursa, 17.41 ppm Fe, 8.36 ppm Mg, 6.20 ppm Na TCLP testinde ortama yayılmaktadır. Mermer atığına uygulanan TCLP testine göre 98.91 ppm Ca ve 7.48 ppm Mg yayılmaktadır. Bor zenginleştirme atığı ile yapılan TCLP testinde yapısındaki kolemanitten dolayı 307.1 ppm B, 104.57 ppm Ca ve killerden kaynaklı olarak 107.4 ppm Na ortama yayılmaktadır. Pirit külü ile yapılan testte, 108.1 ppm Ca, 6.92 ppm Co, 64.91 ppm Cu, 154.51 ppm Na, 21.59 ppm Zn ppm saptanmıştır. Atık pirit ile yapılan testte ise 124.25 ppm Ca, 134.78 ppm Na, 11.70 ppm Zn saptanmıştır.

Çizelge 5.3 : Atıkların TCLP analizi sonuçları.

Element, mg/L	Limit, mg/L	Kırmızı Çamur	Uçucu kül	Kömür Atığı	Mermer Atığı	Bor Atığı	Pirit Külü	Atık pirit
Final pH	NA	6.20	10.56	3.54	7.60	7.25	4.55	4.66
Ag	5	0.348	0.017	0.031	0.012	0.032	0.016	0.024
As	50	0.001	0.178	0.029	0.003	0.144	0.050	0.030
Ba	100	0.06	0.43	0.85	0.15	1.11	0.09	0.06
Cr	5	0.004	1.50	0.01	0.002	0.002	0.03	0.07
Cd	1	0.003	0.001	0.010	0.003	0.004	0.042	0.051
Pb	5	0.053	0.066	0.468	0.042	0.005	0.313	0.216
Hg	0.2	0.012	0.035	0.009	0.044	0.010	0.008	0.013
Se	1	0.012	0.044	0.011	0.015	<0.001	0.094	0.018
Al		2.520	5.838	1.591	0.024	0.020	1.797	0.424
B		2.417	7.727	0.141	2.141	307.160	2.330	3.694
Ca		87.73	116.17	0.002	98.91	104.57	108.15	124.25
Co		0.004	0.001	0.049	0.002	0.004	6.920	0.432
Cu		0.013	0.009	0.449	0.010	0.013	64.906	1.891
Fe	NA	0.443	0.005	17.41	<0.001	0.002	0.650	0.929
K		87.25	28.68	8.24	1.84	7.57	2.92	5.64
Li		0.68	0.59	0.02	0.07	0.68	0.02	0.03
Mg		1.95	1.02	8.36	7.48	7.95	5.23	9.55
Mn		0.00	0.01	2.41	0.02	0.02	0.33	2.38
Na		126.07	25.86	6.20	3.83	107.43	154.51	134.78
Ni		0.013	0.001	0.085	0.004	0.000	0.071	0.078
Sr		0.08	1.17	0.91	0.64	5.47	0.10	0.27
Zn		0.11	0.06	1.29	0.28	0.17	21.59	11.70

*NA: standart belirtilmemiş

5.1.6.2 Sentetik çöktürme-liç (SPLP) testi

Sentetik çöktürme-liç (Synthetic Precipitation Leaching Procedure-SPLP) testinin amacı asit yağmurlarının neden olduğu asitli ortamlardaki atık maddelerde bulunan

inorganik fazların mobilitesini belirlemektir. Bu testte baz alınacak herhangi bir limit değeri bulunmamaktadır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4’de verilmektedir. Buna göre kırmızı çamur ile yapılan testte, 13.5 ppm Al, 7.37 ppm K, 174.67 ppm Na, 5.0 ppm S bulunmuştur. Uçucu kül ile yapılan testte ise, 174.33 ppm Ca, 10.87 ppm K, 16 ppm Mg, 140.33 ppm Na, 43.33 ppm S bulunmuştur. Kömür atığı ile yapılan testte ise 16.67 ppm Ca, 10 ppm S belirlenmiştir, diğer elementlerin konsantrasyonları 5 ppm’in altındadır. Mermer Atığı kullanılarak yapılan SPLP testinde, 10.67 ppm Ca, 3 ppm S bulunmuştur. Bor atığı ile yapılan testte ise 298.33 ppm B, 873.33 ppm Ca, 18.87 ppm K 7.23 ppm Na 314 ppm S saptanmıştır. Pirit külü ile yapılan testte ise 15.67 ppm Al, 196 ppm C, 12.57 ppm Co, 103.33 ppm Cu, 71.33 ppm Fe, 9.57 ppm Mg, 36.17 ppm Zn ve 309.67 ppm S bulunmuştur. Atık pirit ile yapılan deneyde, 81.67 ppm Al, 278.33 pm Ca, 21.83 ppm Cu, 149.33 pm Mg, 5.1 ppm Mn, 52.5 ppm Zn ve 646.67 ppm S bulunmuştur. SPLP testine göre ortama en fazla Al yayan atık pirit, B ve Ca yayan bor atığı, Co ve Cu yayan pirit külü, Fe , Zn, Mn, Ni, S ve Mg yayan atık pirit, K yayan uçucu kül, Na yayan kırmızı çamur olarak bulunmuştur. Kömür yıkama atığı ve mermer atığı bu analize göre en düşük metal salınımı yapan atıklardır.

Çizelge 5.4 : Kullanılan atıkların SPLP analizi sonuçları.

Element, mg/L	Kırmızı Çamur	Uçucu Kül	Kömür Atığı	Mermer Atığı	Bor Atığı	Pirit Külü	Pirit Atığı
Al	13.50	0.23	0.23	0.20	<0.01	15.67	81.67
As	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	<0.01
B	0.27	9.90	0.37	0.17	298.33	0.20	0.20
Ba	nd	0.50	0.12	0.01	0.27	0.003	0.017
Ca	0.50	174.33	16.67	10.67	873.33	196.00	278.33
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.073	0.21
Co	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	12.57	1.88
Cr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.07	0.130	0.030
Cu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	103.33	21.83
Fe	0.13	0.07	0.07	nd	<0.01	71.33	105.00
K	7.37	10.87	3.17	0.23	18.87	<0.001	<0.001
Li	0.13	0.03	<0.01	0.07	0.73	0.033	0.067
Mg	0.033	16.00	2.10	1.27	0.03	9.57	149.33
Mn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.54	5.10
Mo	<0.01	0.163	0.027	nd	0.220	<0.01	<0.01
Na	174.67	140.33	3.57	0.53	17.23	0.40	0.30
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.10	0.25
S	5.00	43.33	10.00	3.00	314.00	309.67	646.67
Zn	<0.01	<0.001	0.07	0.03	nd	36.17	52.50

nd: data yok

5.1.6.3 Avrupa standart liç (EN 12457-2) testi

Avrupa standart liç testi (European Standard Leaching Test- EN 12457-2) ortama herhangi bir asit katılmadan atık numunelerin doğal pH'sında saf suda yapılmaktadır. Yapılan testin analiz sonuçları Çizelge 5.5'de verilmektedir. Buna göre kırmızı çamurun saf suda ortama yaydığı yüksek konsantrasyondaki iyonlar 292 ppm Na, 25.67 ppm S, 15.37 ppm K ve 14.43 ppm Al olarak bulunmuştur. Uçucu küle uygulanan testte 10.27 ppm B, 192.33 ppm Ca, 29.33 pm K, 43.33 ppm Na, 393.33 ppm S bulunmuştur. Kömür yıkama atıklarına uygulanan testte ise 15.96 ppm Ca, 4.20 ppm K, 2.56 ppm Mg, 6.32 ppm Na ve 12 ppm S saptanmıştır. Mermer atığı ile yapılan testte ise 6.6 ppm Ca saptanmıştır. Bor atığı ile yapılan testte 425 ppm B, 1036.7 ppm Ca, 8.9 ppm K, 14.27 ppm Mg, 226.67 ppm Na, 57 ppm S ortama yayılmaktadır. Pirit külü ile yapılan testte 28.93 ppm Al, 366.67 ppm Ca, 24.30 ppm Co, 216.33 pmm Cu, 204.33 ppm Fe, 18.1 ppm Mg, 628.33 ppm S ve 78.67 ppm Zn saptanmıştır. Atık pirit ile yapılan testte ise 172.33 ppm Al, 523.34 ppm Ca, 3.62 ppm Co, 42.83 ppm Cu, 187.67 ppm Fe, 288.67 ppm Mg, 9.80 ppm Mn, 1306.67 ppm S, 104 ppm Zn suya geçmektedir. Yapılan bu analize göre adsorpsiyon esnasında da bu metallerin ortama geçmesi beklenmektedir. Yine bu teste göre mermer atığı ve kömür atığı ortama en az metal salınımı yapan atıklardır.

Çizelge 5.5 : Kullanılan atıkların EN-12457-2 analizi sonuçları.

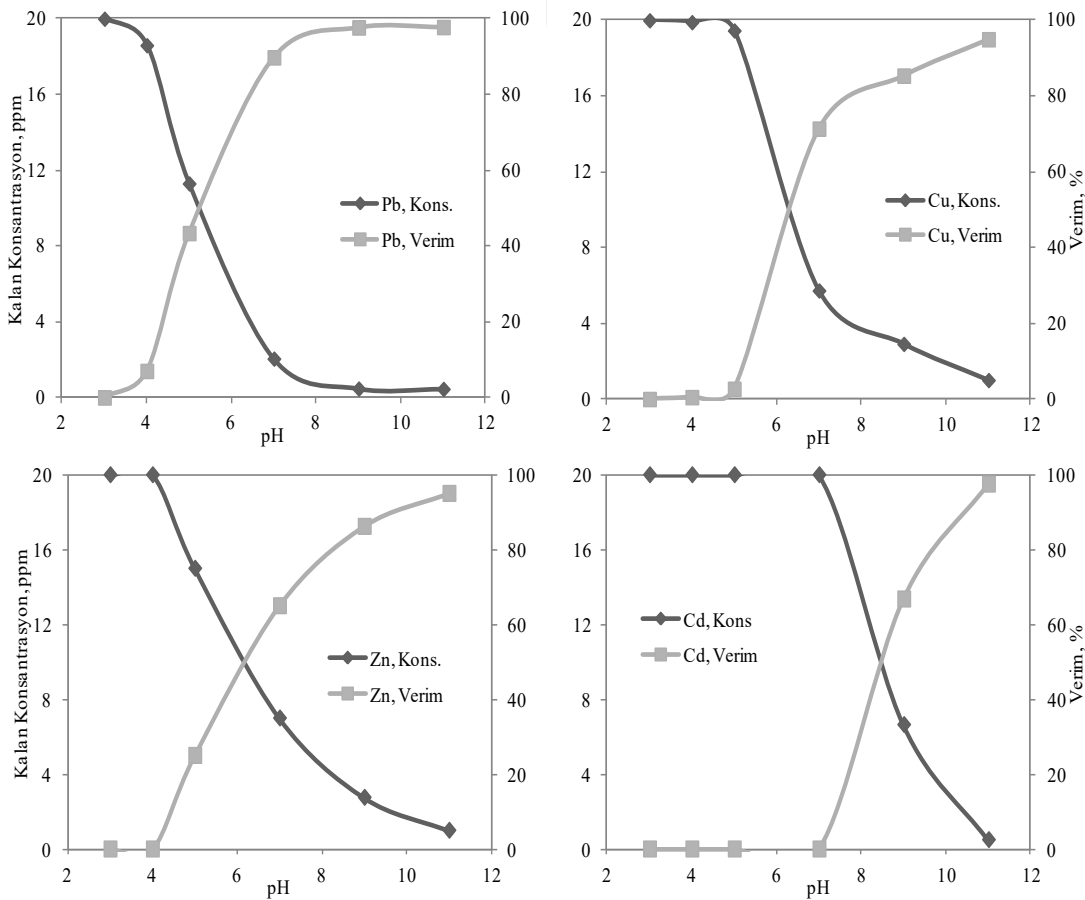
Element, mg/L	Kırmızı Çamur	Uçucu Kül	Kömür Atığı	Mermer Atığı	Bor Atığı	Pirit Külü	Pirit Atığı
Al	14.43	<0.01	0.08	0.367	<0.01	28.93	172.33
As	0.93	<0.01	<0.01	<0.01	0.067	0.07	<0.01
B	1.70	10.27	0.12	0.033	425.00	1.30	0.27
Ba	0.013	0.25	0.16	0.027	0.367	0.01	0.02
Ca	1.17	192.33	15.96	6.60	1036.7	366.67	523.34
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.16	0.403
Co	<0.01	<0.001	0.024	<0.01	<0.01	24.30	3.62
Cr	0.12	1.870	<0.01	<0.01	<0.01	0.31	0.06
Cu	0.02	<0.01	0.18	0.027	<0.01	216.33	42.83
Fe	0.17	<0.01	0.16	0.067	<0.01	204.33	187.67
K	15.37	29.33	4.20	0.10	8.90	<0.01	<0.01
Li	0.10	1.03	<0.01	0.10	1.13	0.03	0.10
Mg	0.03	0.03	2.56	1.53	14.27	18.10	288.67
Mn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	1.02	9.80
Mo	0.023	0.413	0.052	<0.01	0.280	<0.01	<0.001
Na	292.00	43.33	6.32	1.10	226.67	0.67	0.40
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	0.19	0.48
S	25.67	393.33	12.00	1.67	57.00	628.33	1306.67
Zn	<0.01	0.033	0.08	0.07	<0.001	78.67	104.00

5.2 Çöktürme Deneyleri

Çöktürme deneyleri adsorpsiyon testlerinde bazik pH'larda metal gideriminin, adsorpsiyona mı yoksa pH'ya bağlı çökmeden kaynaklı mı olduğunu belirlemek amacıyla yapılmıştır. Anyonik iyonlar olan krom ve arsenik pH'ya bağlı hidroksit formunda çökme özelliği göstermedikleri bu iki iyonun çöktürme deneyleri yapılmamıştır. Şekil 5.31 ve Çizelge 5.6'da 20 ppm konsantrasyonundaki Pb, Zn, Cu ve Cd metallerinin çöktürme davranışları görülmektedir.

Çizelge 5.6 : Çöktürme deneylerinin sonuçları.

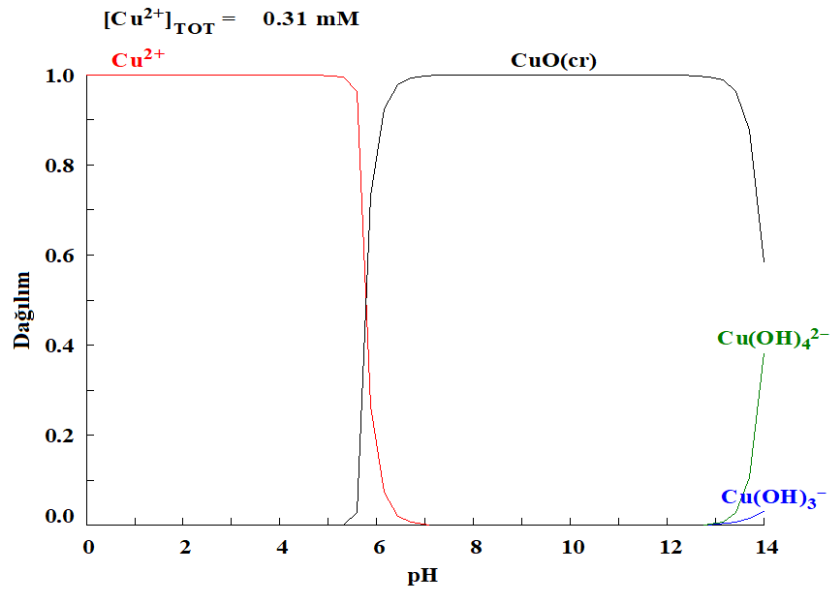
pH	İçerik, ppm				Verim, %			
	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd
3	20.00	20.00	20.00	20.00	0.0	0.0	0.0	0.0
4	18.60	19.90	20.00	20.00	7.0	0.5	0.0	0.0
5	11.30	19.46	15.00	20.00	43.4	2.7	25.0	0.0
7	2.05	5.73	7.00	20.00	89.8	71.4	65.0	0.0
9	0.47	2.91	2.76	6.65	97.7	85.4	86.2	66.8
11	0.45	1.00	1.00	0.50	97.8	95.0	95.0	97.5



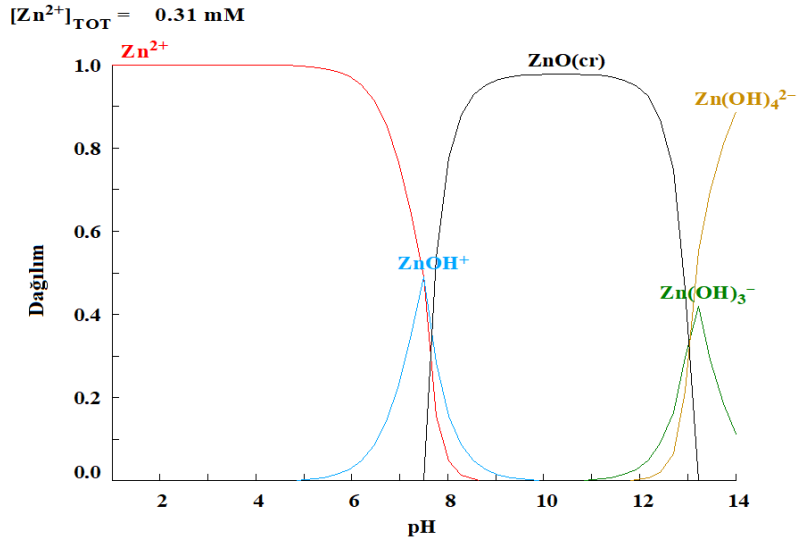
Şekil 5.31 : Metallerin pH'ya bağlı çöktürme deneyleri.

Şekil 5.31’de de görüldüğü üzere her bir metalin aynı konsantrasyonda olmalarına rağmen pH’ya bağlı çökelmeleri birbirinden farklı olmaktadır. Çünkü metaller molar konsantrasyonlarına göre çökmektedirler. Metallerin pH’ya göre tür dağılımlarına bakılacak olursa, çalışılan konsantrasyonlar içerisinde en düşük mol konsantrasyonuna sahip olan Pb iyonu ($96.53\mu\text{M}$), bundan ötürü ilk olarak çökmekte, Zn ve Cu benzerlik göstermekte (0.31 mM), Cd ise en yüksek pH’da çökmektedir (1.75mM).

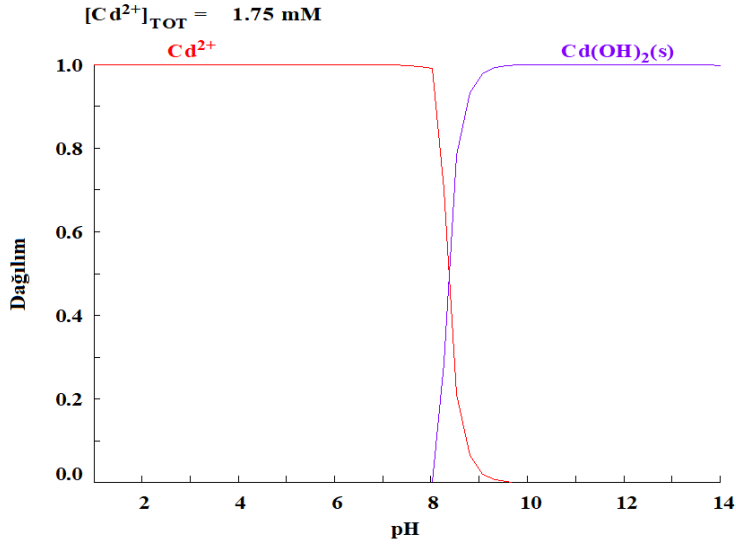
Metallerin Cu, Zn, Cd ve Pb için tür dağılımları sırasıyla Şekil 5.32, 5.33, 5.34 ve 5.35’de verilmektedir. Bu dağılımlara göre, 20 ppm konsantrasyonda bakır pH 6’ya kadar Cu^{+2} formunda, pH 6’dan sonra $\text{CuO}_{(\text{cr})}$ kristal formunda, 20 ppm konsantrasyonda çinko pH 7.5’a kadar Zn^{+2} formunda, pH 7.5 ile 13 arasında $\text{ZnO}_{(\text{cr})}$ kristal formunda, pH 13’ün üzerinde ise $\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$ formundadır. 20 ppm konsantrasyonda kadmiyum pH 8.5’a kadar Cd^{+2} formunda, pH 8.5 üzerinde $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{k})}$ katı formdadır. 20 ppm konsantrasyonda kurşun pH 6.5’a kadar Pb^{+2} formunda, pH 6.5 -13 arasında $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{k})}$ katı formda, pH 13 üzerinde ise $\text{Pb}(\text{OH})_4^{-2}$ formundadır. Arsenik ve kromun tür dağılımları ise Şekil 5.36 ve 5.37’de verilmektedir. 20 ppm konsantrasyondaki arseniğin tür diyagramına göre, pH 2.3 ile 6.8 arasında H_2AsO_4^- formunda, pH 6.8 ile 11.6 arasında HAsO_2^{2-} , pH 11.8 üzerinde ise AsO_4^{3-} formundadır. 20 ppm konsantrasyondaki kromun tür diyagramına göre, pH 2’nin altında $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, pH 2’den 7’ye kadar HCrO_4^- , pH 7’nin üzerinde ise CrO_4^{2-} formundadır.



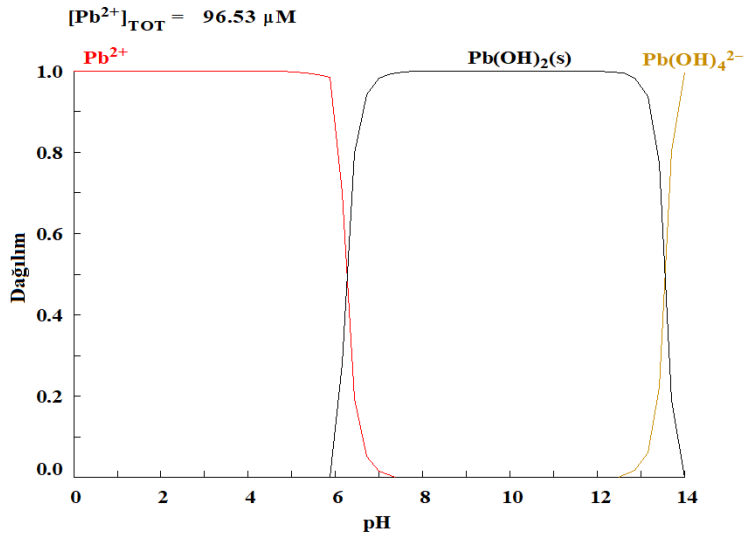
Şekil 5.32 : pH'ya bağlı 0.31 mM (20 ppm) bakırın tür diyagramı.



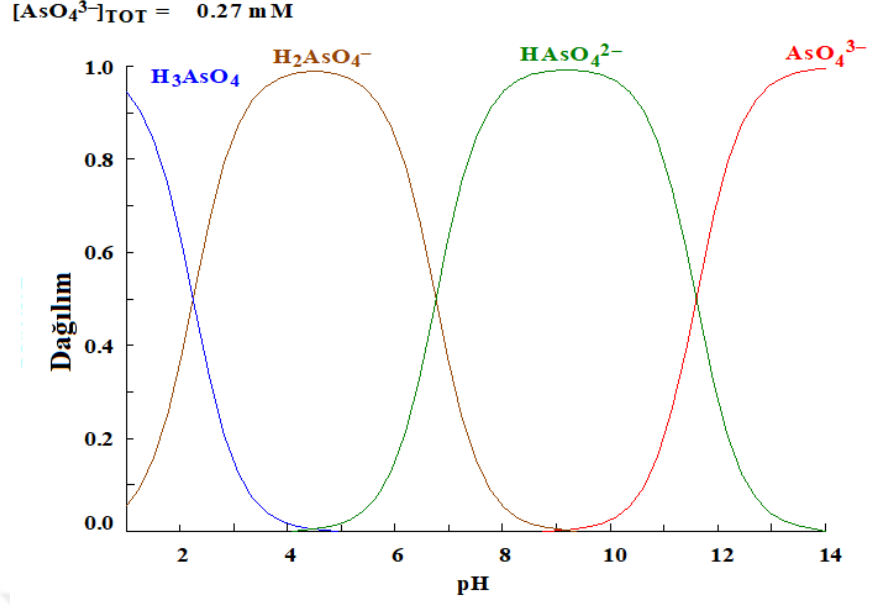
Şekil 5.33 : pH'ya bağlı 0.31 mM (20 ppm) çinkonun tür diyagramı.



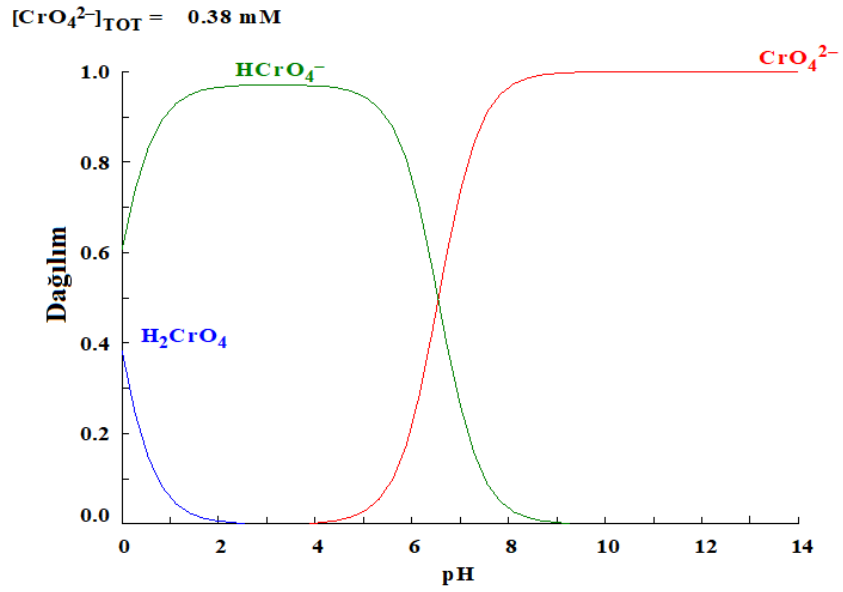
Şekil 5.34 : pH'ya bağlı 1.75 mM (20 ppm) kadmiyumun tür diyagramı.



Şekil 5.35 : pH'ya bağlı 96.53 µM (20 ppm) kurşunun tür diyagramı.



Şekil 5.36 : pH'ya bağlı 0.27 mM (20 ppm) As(V)'in pH'ya bağlı tür diyagramı.



Şekil 5.37 : pH'ya bağlı 0.38 mM (20 ppm) Cr(VI)'ın pH'ya bağlı tür diyagramı.

5.3 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri kesikli deneyler halinde yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde Pb, Zn, Cu, Cd, Cr(VI), As(V), B adsorbatları ile, kırmızı çamur, uçucu kül, kömür yıkama atıkları, bor zenginleştirme atıkları, mermer atıkları, pirit atıkları ve pirit külü ile çalışılmıştır. Deneysel parametreler olarak pH, karıştırma süresi, başlangıç adsorbat konsantrasyonu, iyonların birlikte ilavesi ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

5.3.1 Adsorpsiyonda pH'nın etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde 5 g/L adsorbent miktarı başlangıç konsantrasyonu (C_i) 20 ppm, 30 dak karıştırma süresi sabit tutulmuştur. Adsorpsiyon sonucunda analiz edilen çözeltilerde kalan iyon konsantrasyonu C_e (ppm) analiz edilerek, verim ve gram başına adsorbent adsorpladığı iyon miktarı q_m (mg/g) hesaplanarak çizelgelerde verilmiştir. Grafiklerde pH'ya bağlı metal giderme verimi kullanılan adsorbente göre gösterilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinden önce çöktürme deneyleri yapılmış, pH'ya bağlı çöktürme ile elde edilen metal giderme verimleri ile ortama ilave edilen adsorbente bağlı metal giderme verimleri beraber değerlendirilerek pH'ya bağlı olarak hangi mekanizmanın etkin/baskın olduğu incelenmiştir. Sonuç olarak, bu tezde literatürden farklı olarak sulardan metal giderimi adsorpsiyon çalışmalarında pH'nın etkisi, tür diyagramları, adsorpsiyon ve çöktürme deneyleri birlikte değerlendirilerek açıklanmaya çalışılmıştır.

5.3.1.1 Kırmızı çamurla adsorpsiyonda pH'nın etkisi

Kırmızı çamur ile yapılan pH'ya bağlı deney sonuçları Çizelge 5.7 ve Şekil 5.38'de verilmektedir. Kırmızı çamurla pH'ya bağlı olarak yapılan deneylerde, Pb giderimi pH 3'de %76.3 iken pH yükseldikçe artmış, pH 10'da %91.5'a ulaşmıştır. pH 10'da çözeltilerde kalan Pb konsantrasyonu 1.71 ppm'dir. Zn gideriminin pH'ya bağlı olarak incelendiği deneylerde pH 3'de 24.9% olan metal giderimi, pH yükseldikçe artmış ve pH 11'de %98.3'e ulaşmıştır. Cu giderim verimi pH 3'de %11.9 iken, pH 5'den itibaren %99 olmuştur. Cd giderimi bakır ile benzer davranış göstermiştir.

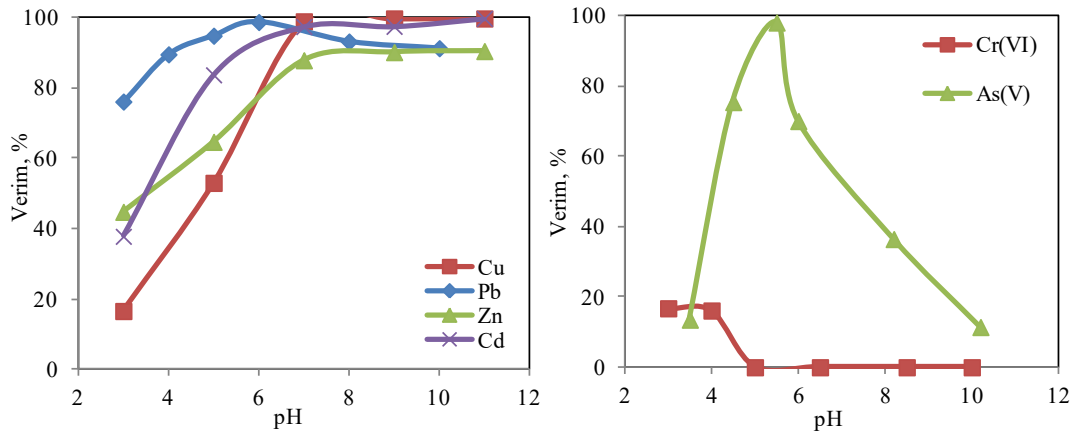
Anyonların adsorpsiyonu da metaller gibi pH'ya bağlı olarak farklılık göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre; pH düştükçe Cr(VI) adsorpsiyonu artarken (maksimum %16.8), As(V) adsorpsiyonu pH 5.5'de maksimum %98.2 verimle pik yaptıktan sonra pH arttıkça veya azaldıkça düşmüştür.

Literatürde kırmızı çamurun iyon gideriminde çok etkili bir malzeme olduğu belirtilmektedir (Altundoğan ve diğ., 2000; Gupta ve diğ., 2001; Danış, 2005; Ma ve diğ., 2009; Nadaroğlu ve diğ., 2010; Sahu ve diğ., 2010; Smiljanic ve diğ., 2010; ; Luo ve diğ., 2012). Ancak metal iyonları ile alkali pH'larda (kırmızı çamurun doğal olarak yüksek pH'ya sahip olması sebebiyle) yapılan çalışmalarda metal gideriminin adsorpsiyon veya çöktürme kaynaklı olup olmadığı konusuna açıklık getirilmemiştir.

Buradaki adsorpsiyon çalışmaları ise tür diyagramları ve çöktürme testleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.7 : Kırmızı çamurun pH'ya bağlı olarak farklı iyonlar ile adsorpsiyon ve metal giderimi deney sonuçları.

Element	pH	Ce, ppm	Verim, %	qm (mg/g)	Element	pH	Ce, ppm	Verim, %	qm (mg/g)
Pb	3.0	4.75	76.3	3.04	Cr(VI)	3.0	16.64	16.8	0.66
	4.0	2.06	89.7	3.49		4.0	16.77	16.1	0.64
	5.0	1.00	95.0	3.67		5.0	20.00	0.0	0.00
	6.0	0.22	98.9	3.89		6.5	20.00	0.0	0.00
	8.0	1.33	93.4	3.74		8.5	20.00	0.0	0.00
	10.0	1.71	91.5	3.66		10	20.00	0.0	0.00
Zn	3.0	15.01	24.9	1.00	As(V)	3.5	17.29	13.6	0.54
	5.0	0.01	99.9	4.00		4.5	4.90	75.5	2.93
	7.0	0.02	99.9	4.00		5.5	0.37	98.2	3.80
	9.0	0.47	97.7	3.91		6.0	5.98	70.1	2.80
	11.0	0.35	98.3	3.93		8.2	12.70	36.5	1.45
Cu	3.0	17.62	11.9	0.48	Cd	3.0	17.55	12.3	0.49
	5.0	0.09	99.6	3.98		5.0	2.93	85.4	3.41
	7.0	0.01	99.9	4.00		7.0	0.08	99.6	3.98
	9.0	0.02	99.9	4.00		9.0	0.04	99.8	3.99
	11.0	0.02	99.9	4.00		11.0	0.04	99.8	3.99

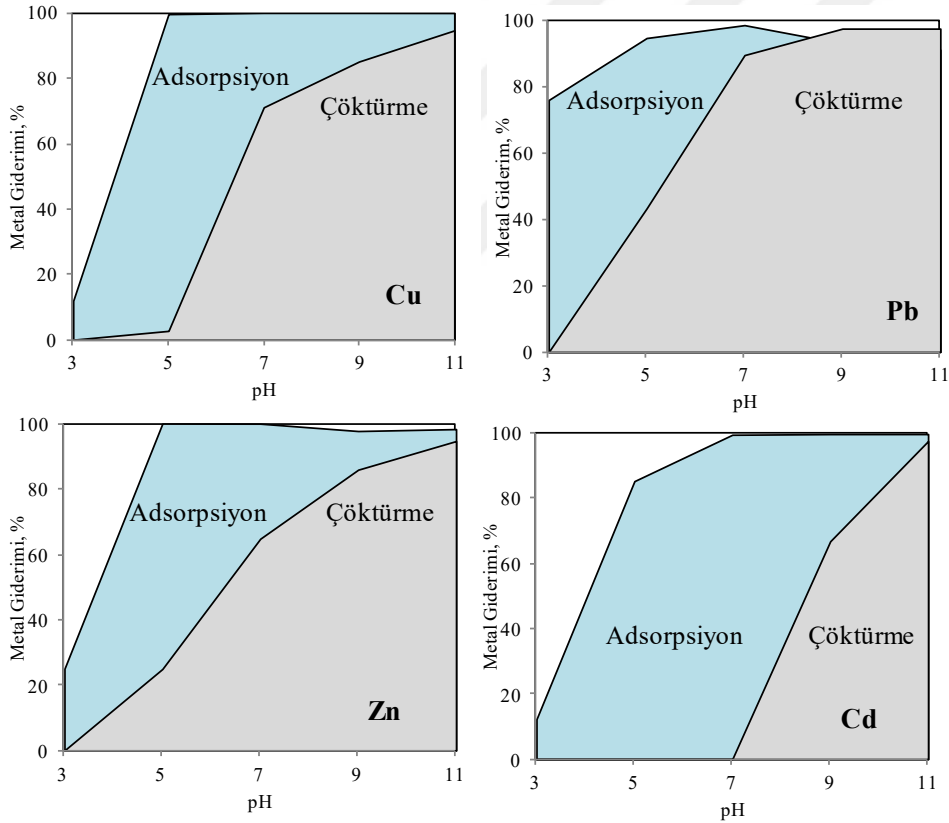


Şekil 5.38 : Kırmızı çamurun katyonlar ve anyonlarla pH'ya bağlı adsorpsiyon deneyi sonuçları.

Metallerin giderimlerinde kullanılan adsorbentlerle beraber pH'nın değişmesine bağlı olarak hem adsorpsiyon, hem çöktürmenin etkili olduğu bilinmektedir. Etkin mekanizmanın araştırılması amacıyla çöktürme ve adsorpsiyon deney sonuçları karşılaştırmalı olarak beraber sunulmuştur. Bu grafiklerdeki adsorpsiyon ile gösterilen alanlar toplam metal giderim veriminin çöktürme veriminden farkına

dayanmaktadır. Grafiklerde çöktürme ile elde edilen metal giderme verimi gri alanda, adsorpsiyon ile metal giderme verimi mavi alanla gösterilmiştir. Beyaz alan metal gideriminin olmadığını göstermektedir.

Şekil 5.39’da da görüldüğü üzere, düşük pH’larda çöktürmeye ek olarak adsorpsiyon da metal gideriminde etkili iken pH yükseldikçe adsorpsiyona ek olarak çöktürme de etkili olmaktadır. pH yükseldikçe metaller oksitli (CuO ve ZnO) ve hidroksitli (Pb(OH)_2 ve Cd(OH)_2) bileşiklerine dönüşerek çökmektedir. Ancak hiçbir pH’da çöktürme ile elde edilen metal giderimi adsorpsiyon’un üzerine çıkmamıştır (Pb hariç). Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasının en geniş pH aralığında etkili olduğu metal kadmiyum iken en dar aralıkta etkili olduğu metalin kurşun olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.39 : Kırmızı çamurla metal gideriminde çöktürme-adsorpsiyon karşılaştırması.

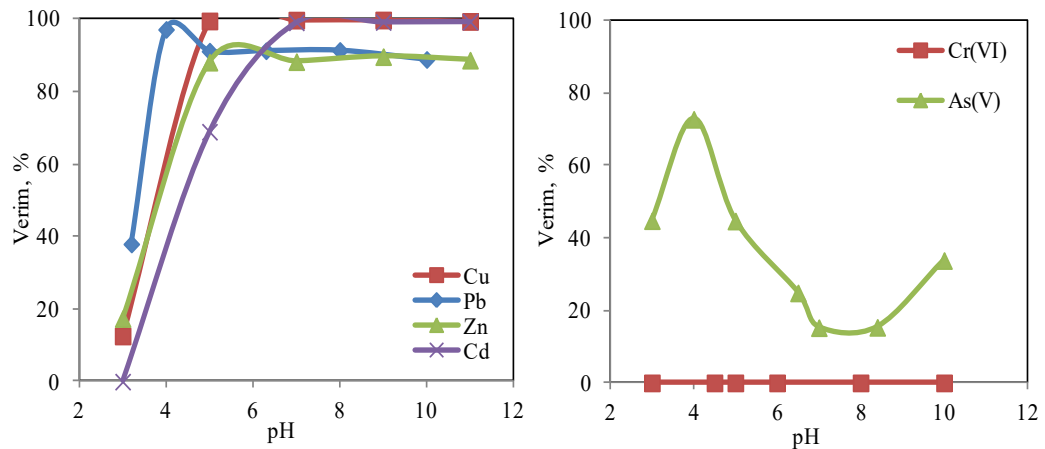
5.3.1.2 Uçucu küle adsorpsiyonda pH'nın etkisi

Uçucu kül ile yapılan pH'ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları Çizelge 5.8 ve Şekil 5.40'da gösterilmiştir. Uçucu küle pH'ya bağlı yapılan deneylerde, Pb giderimi pH 3'de %38 ve pH 4'de maksimum %97.2'ye ulaşmıştır. Daha sonra da pH arttıkça

azalmış son olarak pH 10'da %88.9 olarak bulunmuştur. Zn giderimi Pb ile benzerlik göstermekte, en fazla pH 9'da %89.7 verime ulaşmaktadır. Cu giderim verimi pH 3'de %12.6 iken, pH 5'den itibaren %99 olarak elde edilmiştir. Cd giderimi pH 3'de 0 iken, pH 7'den sonra %99'lar değerindedir. Krom adsorpsiyonu hiçbir pH'da sağlanamamıştır. As(V) adsorpsiyonu pH 4'de maksimum %72.8 verimle olarak pik yaptıktan sonra, pH arttıkça ve azaldıkça düşmüş, pH 10'da ise %33.8 verimle yeniden artmıştır.

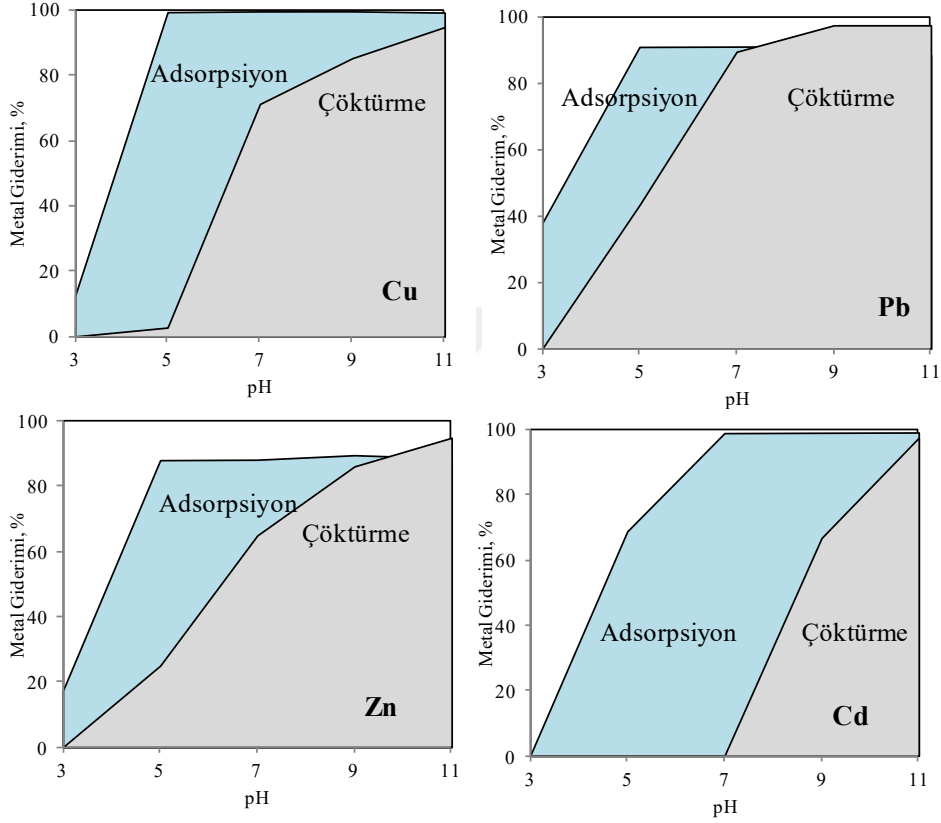
Çizelge 5.8 : Uçucu külün pH'ya bağlı olarak farklı iyonlar ile adsorpsiyon ve metal giderimi deney sonuçları.

Element	pH	Ce, ppm	Verim,%	qm (mg/g)	Element	pH	Ce, ppm	Verim,%	qm (mg/g)
Pb	3.2	12.4	38.0	1.50	Cr(VI)	3.0	20.00	0.0	0.00
	4.0	0.55	97.2	3.81		4.5	20.00	0.0	0.00
	5.0	1.75	91.2	3.65		5.0	20.00	0.0	0.00
	6.3	1.73	91.3	3.65		6.0	20.00	0.0	0.00
	8.0	1.71	91.4	3.66		8.0	20.00	0.0	0.00
	10.0	2.21	88.9	3.56		10.0	20.00	0.0	0.00
Zn	3.0	16.52	17.4	0.69	As(V)	3.0	11.04	44.8	3.31
	5.0	2.36	88.2	3.53		4.0	5.44	72.8	3.17
	7.0	2.33	88.4	3.53		5.0	11.06	44.7	2.93
	9.0	2.05	89.7	3.59		6.5	15.03	24.8	2.63
	11.0	2.25	88.7	3.55		7.0	16.95	15.2	2.53
						8.4	16.93	15.3	2.29
Cu	3.0	17.48	12.6	0.51	Cd	3.0	20.00	0.0	0.00
	5.0	0.08	99.5	3.98		5.0	6.20	69.0	2.76
	7.0	0.03	99.8	3.99		7.0	0.16	99.2	3.97
	9.0	0.03	99.8	3.99		9.0	0.14	99.3	3.97
	11.0	0.11	99.5	3.98		11.0	0.12	99.4	3.97



Şekil 5.40 : Uçucu külün katyonlar ve anyonlar ile pH'ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.

Şekil 5.41’de adsorpsiyon ve çöktürme karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Düşük pH’larda adsorpsiyon metal gideriminin etkin mekanizme iken, pH yükseldikçe bunun yerini çöktürme mekanizması almaktadır. Adsorpsiyon mekanizması en geniş pH aralığında etkili olduğu metal kadmiyum olarak bulunurken, en dar aralıktaki metaller Pb ve Zn olmaktadır.



Şekil 5.41 : Uçucu külle metal gideriminde çöktürme-adsorpsiyon karşılaştırması.

5.3.1.3 Kömür yıkama atıklarıyla adsorpsiyonda pH'nın etkisi

Kömür yıkama atıkları ile yapılan pH'ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları Çizelge 5.9 ve Şekil 5.42’de gösterilmiştir. Kömür yıkama atıkları ile pH'ya bağlı yapılan deneylerde, Pb giderimi pH 3’de 0 iken pH 4’de %97.4 olmuş ve pH 7.5’a kadar artmış daha sonra pH 10’da %89.1’e gerilemiştir.

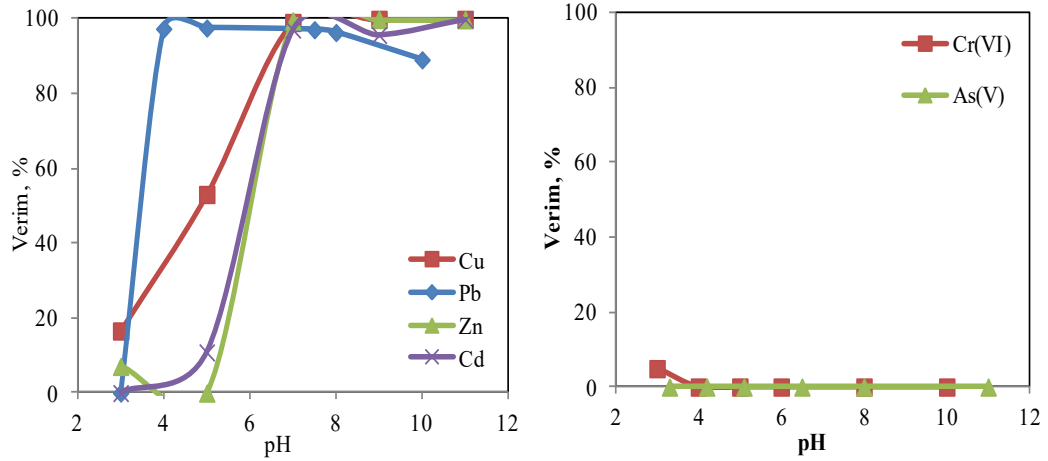
Zn giderim verimi pH 7’den sonra %99’lara ulaşmaktadır. Cu giderim verimi pH 3’de %16.3 iken, pH 7’den itibaren %99 verimle elde edilmektedir. Cd giderimi pH 3’de 0 iken, pH 7’den sonra %97 verimle giderilmiş ve pH arttıkça %99’lara ulaşmıştır. Arsenik adsorpsiyonu hiçbir pH’da sağlanamamıştır.

Krom adsorpsiyonu pH 3’de maksimum %4.9 verimle sağlanmış, diğer pH’larda giderim sağlanamamıştır. Kömür yıkama atıkları karbon içeriği kadar kil içeriği

açısından da zengindir ve karbon kadar killerin de metalleri iyi adsorpladığı bilinmektedir. Ancak negatif yüklü kil yüzeylerinin negatif yüklü arsenik ve krom bileşiklerini (Şekil 5.36, 5.37) adsorplayamadığı anlaşılmaktadır. Uçurum (2008) yapmış olduğu çalışmada %15.6 karbon içeren Ömerler lavvar tesis atığı kullanmış, pH 4'te 7.1 mg/g Pb ve 5.8 mg/g Cu adsorplayabildiğini ortaya koymuştur. Bu çalışma ile lavvar atığının kullanım seçenekleri arasında ağır metallerin uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılmasının da olabileceğini göstermiştir.

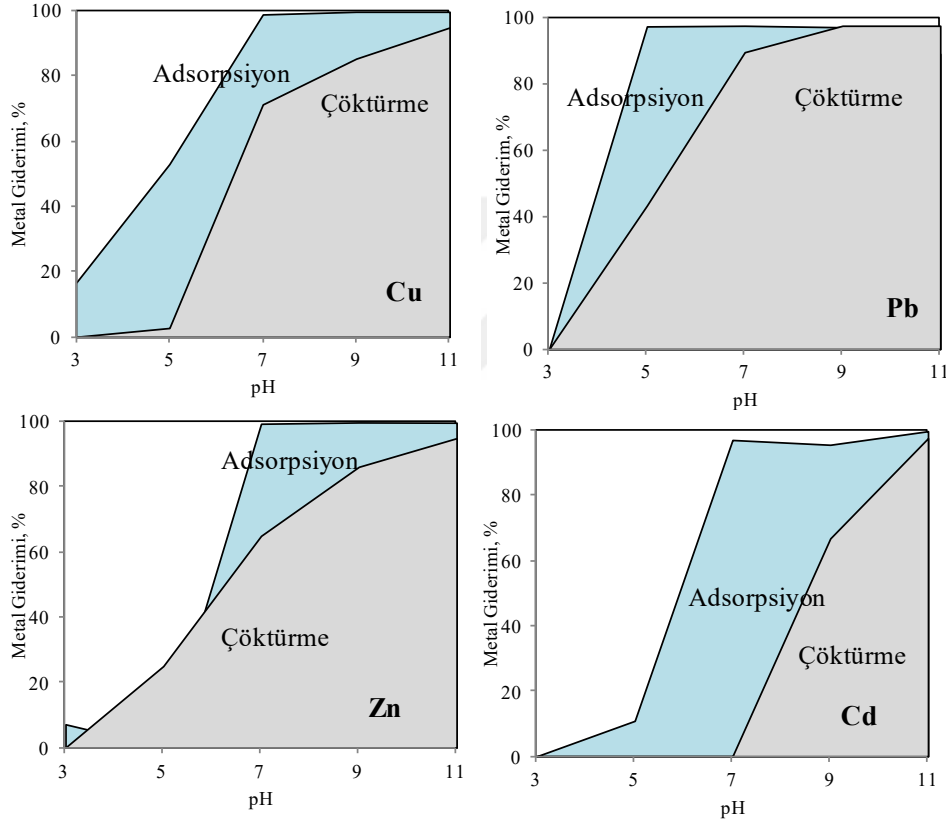
Çizelge 5.9 : Kömür yıkama atıklarının pH'ya bağlı olarak farklı iyonlar ile adsorpsiyon ve metal giderimi deney sonuçları.

Element	pH	Ce, ppm	Verim,%	qm (mg/g)	Element	pH	Ce, ppm	Verim,%	qm (mg/g)
Pb	3.0	20.0	0.0	0.00	Cr(VI)	3.0	19.01	4.9	0.19
	4.0	0.52	97.4	3.82		4.5	20.00	0.0	0.00
	5.0	0.48	97.6	3.89		5.0	20.00	0.0	0.00
	7.5	0.57	97.1	3.87		6.0	20.00	0.0	0.00
	8.0	0.72	96.4	3.83		8.0	20.00	0.0	0.00
	10.0	2.18	89.1	3.52		10.0	20.00	0.0	0.00
Zn	3.0	18.57	7.1	0.29	As(V)	3.3	20.00	0.0	0.00
	5.0	20.00	0.0	0.00		4.2	20.00	0.0	0.00
	7.0	0.10	99.5	3.98		5.1	20.00	0.0	0.00
	9.0	0.02	99.9	4.00		6.5	20.00	0.0	0.00
	11.0	0.03	99.8	3.99		8	20.00	0.0	0.00
Cu	3.0	16.68	16.6	0.66	Cd	3.0	20.00	0.0	0.00
	5.0	9.38	53.1	2.12		5.0	17.83	10.8	0.43
	7.0	0.181	99.1	3.96		7.0	0.56	97.2	3.89
	9.0	0.016	99.9	3.99		9.0	0.85	95.7	3.83
	11.0	0.016	99.9	3.99		11.0	0.02	99.9	3.99



Şekil 5.42 : Kömür yıkama atıklarının katyonlar ve anyonlar ile pH'ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.

Şekil 5.43’de adsorpsiyon ve çöktürme deney sonuçları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Düşük pH’larda adsorpsiyon metal giderimin etkin mekanizma iken, pH yükseldikçe bunun yerini çöktürme mekanizması almaktadır. Çinko gideriminde asidik pH’da çöktürme etkili olurken bazik pH’larda çöktürme kadar adsorpsiyonun da etkili olduğu görülmektedir. Bakır gideriminde ise asidik ve bazik pH’da da adsorpsiyon etkili mekanizmadır. Pb gideriminde ise çöktürme genellikle etkili olurken, adsorpsiyonun da pH 9’a kadar etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 5.43 : Kömür yıkama atıkları ile metal gideriminde çöktürme-adsorpsiyon karşılaştırması.

5.3.1.4 Bor zenginleştirme atıklarıyla adsorpsiyonda pH etkisi

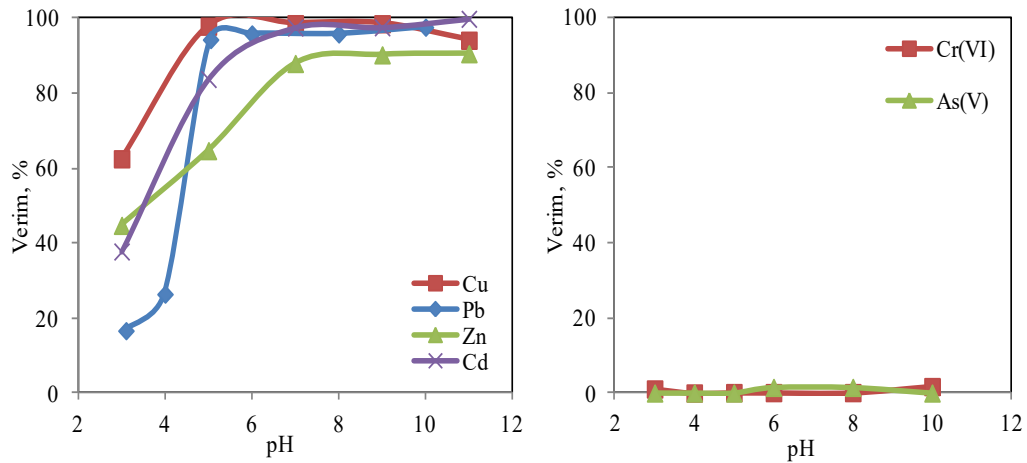
Bor zenginleştirme atıkları ile pH’ya bağlı olarak yapılan adsorpsiyon deneylerinin sonuçları Çizelge 5.10 ve Şekil 5.44’de verilmektedir. Bor zenginleştirme atıkları ile pH’ya bağlı yapılan deneylerde, Pb giderim verimi pH 3’de %16.7 iken ve pH 5’den itibaren %95 olmuş ve pH 10’da %97.7’ ye çıkmıştır. Zn giderim verimi pH 3’de %44.8 iken, pH yükseldikçe artmış pH 11’de %90.6 olmuştur. Cu giderim verimi pH 3’de %62.6 iken, pH 5’den itibaren %97.9 metal giderimi değerlerine ulaşmaktadır. Cd giderim verimi pH 3’de %37.8 iken, pH 7’den sonra %97.6’lara çıkmış, pH’nın

artmasına bağlı olarak daha da yükselmiştir. Krom ve arsenik adsorpsiyonları hiçbir pH'da bor zenginleştirme atıkları ile sağlanamamıştır.

Bor zenginleştirme atıkları da kömür atıkları gibi kil içermekte ve bu yapısından dolayı metal giderimini yüksek verimle sağlarken, anyon adsorpsiyonunu gerçekleştirememektedir. Literatürde bor zenginleştirme atıkları ile yapılan çalışmada içerisindeki killi yapılardan dolayı metalleri yüksek verimle giderebildiği belirtilmiştir (Atar ve diğ., 2012).

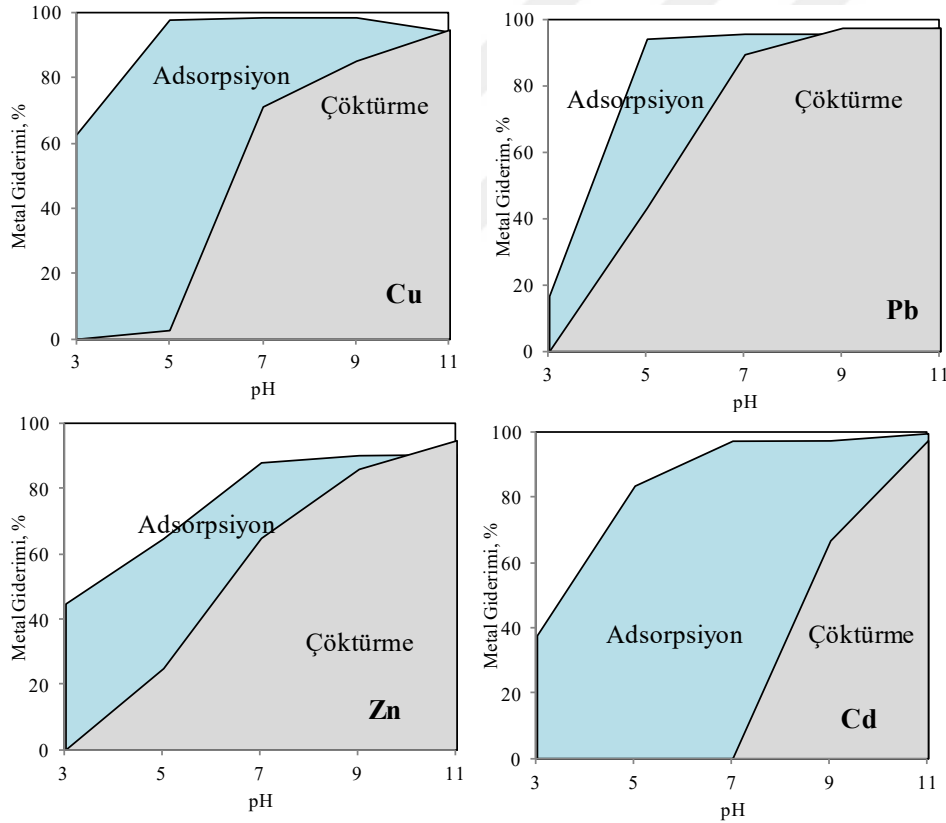
Çizelge 5.10 : Bor zenginleştirme atıklarının pH'ya bağlı olarak farklı iyonlar ile adsorpsiyon ve metal giderimi deney sonuçları.

Element	pH	Ce, ppm	Verim,%	qm (mg/g)	Element	pH	Ce, ppm	Verim,%	qm (mg/g)
Pb	3.1	16.65	16.7	0.65	Cr(VI)	3.0	19.8	1.1	0.04
	4.0	14.70	26.5	1.06		4.0	20.0	0.0	0.00
	5.1	1.12	94.4	3.72		5.0	19.9	0.1	0.01
	6.0	0.82	95.9	3.81		6.0	19.9	0.1	0.01
	8.0	0.82	95.9	3.82		8.0	19.9	0.1	0.01
	10.0	0.46	97.7	3.90		10.0	19.6	1.7	0.07
Zn	3.0	11.03	44.8	1.79	As(V)	3.0	20.0	0.0	0.00
	5.0	7.04	64.8	2.59		4.0	20.0	0.0	0.00
	7.0	2.39	88.1	3.52		5.0	20.0	0.0	0.00
	9.0	1.94	90.3	3.61		6.0	19.7	1.5	0.06
	11.0	1.87	90.6	3.62		8.0	19.7	1.5	0.05
Cu	3.0	7.48	62.6	2.51	Cd	3.0	12.4	37.8	1.52
	5.0	0.41	97.9	3.92		5.0	3.22	83.8	3.36
	7.0	0.27	98.6	3.95		7.0	0.48	97.6	3.90
	9.0	0.28	98.6	3.95		9.0	0.46	97.7	3.91
	11.0	1.16	94.2	3.77		11.0	0.01	99.9	3.99



Şekil 5.44 : Bor zenginleştirme atıklarının katyonlar ve anyonlar ile pH'ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.

Şekil 5.45’de bor zenginleştirme atıkları ile yapılan adsorpsiyon ve çöktürme deneyleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Düşük pH’larda adsorpsiyon metal gideriminin etkin mekanizması iken, pH yükseldikçe bunun yerini çöktürme mekanizması almaktadır. Çinko gideriminde pH 3’de adsorpsiyon etkili olurken, pH yükseldikçe çöktürmenin de etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyon her pH’da çöktürmeden daha fazla metal giderimi sağlamıştır. Sadece pH 11’de çöktürme adsorpsiyondan daha etkilidir. Bakır gideriminde ise asidik ve bazik pH’larda da adsorpsiyonun etkili mekanizması olduğu anlaşılmaktadır. Pb gideriminde ise pH 3’de sadece adsorpsiyon etkili iken, pH yükseldikçe çöktürme de etkili olmuş, pH 9’un üzerinde sadece çöktürme etkili bulunmuştur. Kadmiyum gideriminde ise pH 7’ye kadar adsorpsiyon tek etkin metal giderme mekanizması iken pH 7’den sonra çöktürme de etkilidir.



Şekil 5.45 : Bor zenginleştirme atıkları ile metal gideriminde çöktürme-adsorpsiyon deneylerinin karşılaştırması.

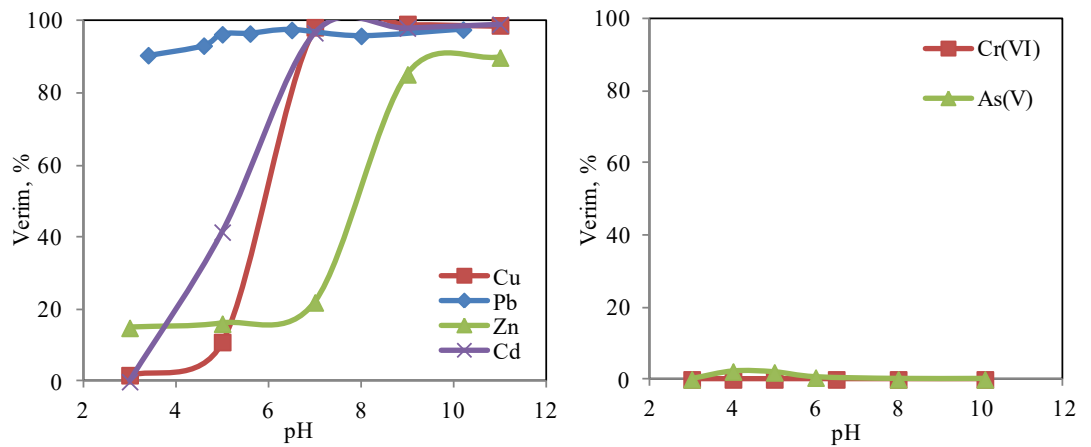
5.3.1.5 Mermer atıklarıyla adsorpsiyonda pH etkisi

Mermer atıkları ile pH’ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları Çizelge 5.11 ve Şekil 5.46’da verilmektedir. Mermer atıkları ile pH’ya bağlı yapılan deneylerde, Pb giderimi pH 3’de %90’a ulaşmış ve pH yükseldikçe giderim verimi artarak devam

etmiştir. Zn giderimi pH 3’de %14.9 iken pH yükseldikçe artmış pH 11’de %89.9 olmuştur. Cu giderme verimi pH 3’de %1.8 iken, pH 7’den itibaren %98.4’e ulaşmıştır. Cd giderimi pH 3’de 0 iken, pH 7’den sonra %96.8 verimlere ulaşmış, pH’nın artmasına bağlı olarak Cd giderme verimi de artmıştır. Krom ve arseniğin mermer atıkları üzerine adsorpsiyonu hiçbir pH değerinde sonuç vermemiştir.

Çizelge 5.11 : Mermer atıklarının pH’ya bağlı olarak farklı iyonlar ile adsorpsiyon ve metal giderimi deney sonuçları.

Element	pH	Ce, ppm	Verim,%	qm (mg/g)	Element	pH	Ce, ppm	Verim,%	qm (mg/g)
Pb	3.4	1.88	90.6	3.51	Cr(VI)	3.0	20.00	0.0	0.00
	4.6	1.35	93.2	3.69		4.0	20.00	0.0	0.00
	5.0	0.72	96.4	3.85		5.0	20.00	0.0	0.00
	5.6	0.68	96.6	3.85		6.0	20.00	0.0	0.00
	6.5	0.48	97.6	3.86		8.0	20.00	0.0	0.00
	8.0	0.81	95.9	3.81		10.0	20.00	0.0	0.00
	10.2	0.46	97.7	3.89					
Zn	3.0	17.01	14.9	0.59	As(V)	3.0	20.00	0.0	0.00
	5.0	16.78	16.1	0.64		4.0	19.56	2.2	0.09
	7.0	15.6	21.9	0.88		5.0	19.61	1.9	0.08
	9.0	2.94	85.3	3.41		6.0	19.90	0.5	0.02
	11.0	2.01	89.9	3.59		8.0	20.00	0.0	0.00
Cu	3.0	19.60	1.8	0.07	Cd	3.0	20.00	0.0	0.00
	5.0	17.80	11.0	0.44		5.0	11.70	41.5	1.66
	7.0	0.33	98.4	3.93		7.0	0.64	96.8	3.87
	9.0	0.15	99.3	3.97		9.0	0.37	98.1	3.92
	11.0	0.22	98.8	3.96		11.0	0.17	99.2	3.97



Şekil 5.46 : Mermer atıklarının katyonlar ve anyonlar ile pH’ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.

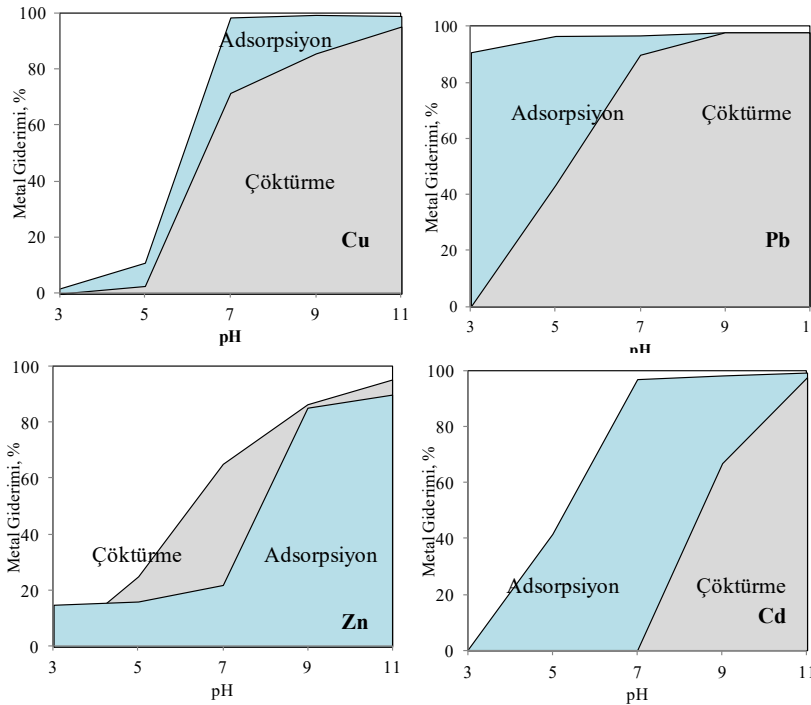
Mermer atıkları ile yapılan literatürdeki çalışmalar genellikle metal iyonlarının adsorpsiyonu ile ilgilidir ve özellikle kurşun, çinko ve kadmiyumun yüksek verimle

giderilebildiği belirtilmektedir (Ghazy ve Gad, 2008; Ghazy ve diğ., 2008; 2014). Bu çalışmalarda metallerin mermer tozu üzerine adsorpsiyon mekanizmasının iyon değişimi, metal hidroksitlerin pH'ya bağlı olarak adsorpsiyonu, ve metal-karbonatların mermer tozlarına adsorpsiyonu şeklinde gerçekleştiği belirtilmiştir. Daha detaylı anlatmak gerekirse;

1) Bir çok metal çeşitli mekanizmalarla akışkan ortamdan uzaklaştırılır: i) katı fazın üzerine çözünmeyen hidroksitleri biçimde çökerek, ii) hidrolitik ürünlerin flokülasyonu halinde, iii) iyon değişimi vasıtasıyla, iv) spesifik adsorpsiyon bölgeleri ile kompleksler oluşturarak.

2) Çözelti pH'sının bir fonksiyonu olarak metal iyonları (M), M^{+2} iyonu ve hidrolitik ürünü olan $M(OH)^+$ türleri halinde bulunur. Bilindiği üzere metal iyonları pH yükseldikçe hidrolize olmakta, çok yüksek pH'larda ise hidroksikompleksler oluşturmaktadır. Bu sayede adsorbent üzerinde ardışık katmanlar oluşturmaktadır.

3) Mermer tozları büyük oranda $CaCO_3$ 'tan oluşmaktadır ve suyla reaksiyona girdiğinde, HCO_3^- , Ca^{+2} , $CaHCO_3^+$, $CaHO^+$, pH'ya bağlı farklı yüzey yüklü türlerini oluşturmaktadır. Ayrıca Ca^{+2} , ve $CaCO_3$ haricinde OH^- , H^+ ve HCO_3^- de potansiyeli tayin eden eden iyonlar arasındadır (Ghazy ve diğ., 2008). Şekil 5.47'de adsorpsiyon ve çöktürme deneyleri mermer atıkları için karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



Şekil 5.47 : Mermer atıkları ile metal gideriminde çöktürme-adsorpsiyon karşılaştırması.

Düşük pH'larda adsorpsiyon metal gideriminde etkin mekanizma iken, pH yükseldikçe bunun yerini çöktürme mekanizması almıştır. Bakır gideriminde ise hem asidik hem bazik pH'da adsorpsiyonun etkili mekanizma olduğu anlaşılmaktadır. Çinko gideriminde bütün pH'larda çöktürmenin adsorpsiyondan daha baskın olduğu görülmektedir. Kurşun gideriminde ise çöktürme genellikle etkili olurken, adsorpsiyonun pH 9'a kadar etkili olduğu görülmektedir. Kadmiyum gideriminde pH 7'ye kadar adsorpsiyon etkili olurken, pH 7'nin üzerinde metal gideriminde çöktürmenin etkili olduğu anlaşılmaktadır.

5.3.1.6 Pirit atıklarıyla adsorpsiyonda pH etkisi

Pirit atıkları ile pH'ya bağlı olarak yapılan deney sonuçları Çizelge 5.12 ve Şekil 5.48'de verilmektedir. Pirit atıkları ile pH'ya bağlı yapılan deneylerde, Pb giderimi pH 5'den itibaren %89.6 verimle elde edilmiş, pH arttıkça metal giderim verimi artarak %97.7'ye kadar yükselmiştir. Zn giderimi pH 3'de 0 iken pH yükseldikçe artmış pH 11'de %98.7 olmuştur. Cu giderimi pH 3'de %3.3 iken, pH 7'den itibaren %99.6 verimlere ulaşmıştır. Cd giderimi pH 3'de 0 iken, pH 9'dan sonra %97.3 verimlere ulaşmakta ve pH artışına bağlı olarak bir artış sergilemektedir. Pirit atıkları ile maksimum arsenik adsorpsiyonu pH 5'de %42.6 olarak bulunmuş, pH azalıp arttığında adsorpsiyonun da azaldığı gözlenmiştir. Krom adsorpsiyonu alkali pH'da gerçekleşmezken, pH 4 ve 3'te %16.8 gibi düşük bir değerde kalmıştır.

Flotasyonda piritin ortamdaki iyonları adsorpladığı özellikle bakırdan çok etkilendiği ve ortamdaki çözülmüş bakırdan dolayı canlanarak konsantreleri kirlettiği bilinmektedir. Piritin bakır tarafından aktivasyonu elektrokimyasal bir proses olup, bakırın reaktif sülfür bölgelerine adsorpsiyonunu içermektedir. Adsorpsiyon sırasında bakır(II) bakır(I)'e indirgenmekte ve pH 8.5'un üzerinde ise $Cu(OH)_2$ olarak yüzeyde çökmektedir. Bakırın pirit adsorpsiyonu sırasında ortama geri salınan demir konsantrasyonunun çok düşük olduğu görülmüş dolayısıyla buradaki adsorpsiyonun iyon değişimi mekanizması ile olmadığı, sadece yüzey adsorpsiyonu olduğu kanıtlanmıştır (Weisener ve Gerson, 2000a, 2000b). Benzer mekanizmasının burada da geçerli olduğu düşünülmektedir.

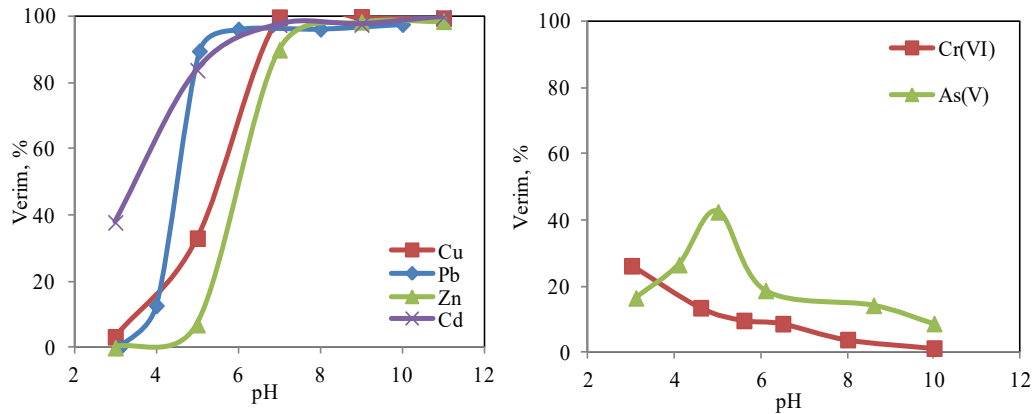
Kromun pirit tarafından adsorpsiyonu Zoubolis ve diğ. (1995) tarafından çalışılmış ve Cr(VI)'nın başarılı bir şekilde pirit tarafından adsorbe edildiği, pH 3'de 5g/L pirit kullanıldığında yaklaşık %40 adsorpsiyon veriminin elde edildiği belirtilmiştir. Bu

tezde elde edilen daha düşük krom adsorpsiyonu, piritin saf olmamasından, silikatlardan ve kireç içermesinden kaynaklanmaktadır.

Yine literatürde arseniğin pirit yüzeyine adsorpsiyonu birçok araştırmacı tarafından çalışılmış, asidik pH'larda adsorpsiyonun yüksek olduğu bulunmuştur (Zouboulis ve diğ., 1993). Piritin oksidasyonunun adsorpsiyona doğrudan etkisi olduğu vurgulanmıştır. Asidik ortamda arseniğin Fe iyonları ile bağ yaparak pirit yüzeyine skorodit mineraline benzer birleşik oluşturduğu bu sayede adsorbe olarak ortamdaki uzaklaştırıldığı belirtilmiştir (Bulut ve diğ., 2014).

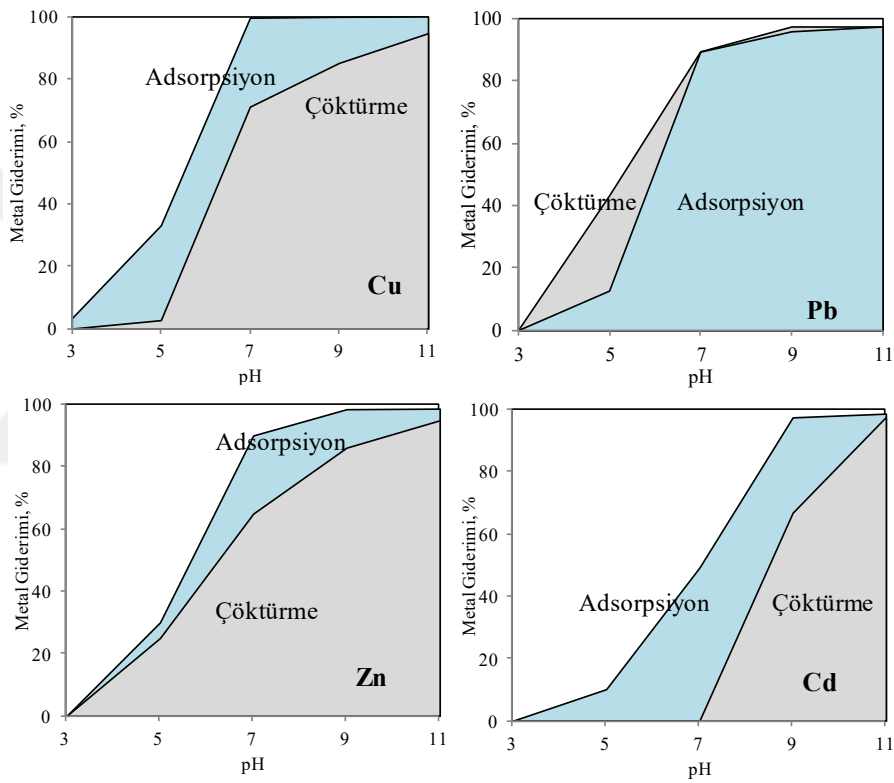
Çizelge 5.12 : Pirit atıklarının pH'ya bağlı olarak farklı iyonlar ile adsorpsiyon ve metal giderimi deney sonuçları.

Element	pH	Ce, ppm	Verim,%	qm (mg/g)	Element	pH	Ce, ppm	Verim,%	qm (mg/g)
Pb	3.1	20.00	0.0	0.00	Cr(VI)	3.0	16.64	16.8	0.66
	4.0	17.45	12.7	0.49		4.0	16.77	16.1	0.64
	5.1	2.07	89.6	3.55		5.0	20.00	0.0	0.00
	6.0	0.76	96.2	3.82		6.5	20.00	0.0	0.00
	8.0	0.73	96.4	3.79		8.5	20.00	0.0	0.00
	10	0.45	97.7	3.89		10.0	20.00	0.0	0.00
Zn	3.0	20.00	0.0	0.00	As(V)	3.1	16.69	16.6	0.65
	5.0	14.00	30.0	1.20		4.1	14.68	26.6	1.04
	7.0	1.99	90.0	3.60		5.0	11.49	42.6	1.69
	9.0	0.31	98.5	3.94		6.1	16.24	18.8	0.74
	11.0	0.27	98.7	3.95		8.6	17.14	14.3	0.55
Cu	3.0	19.34	3.3	0.13	Cd	3.0	20.00	0.0	0.00
	5.0	13.38	33.1	1.32		5.0	17.98	10.1	0.41
	7.0	0.08	99.6	3.98		7.0	10.18	49.1	1.97
	9.0	0.02	99.9	4.00		9.0	0.54	97.3	3.89
	11.0	0.01	100.0	4.00		11.0	0.30	98.5	3.94



Şekil 5.48 : Pirit atıklarının katyonlar ve anyonlar ile pH'ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.

Şekil 5.49’da pirit atıkları için adsorpsiyon ve çöktürme deneyleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Düşük pH’larda adsorpsiyon metal giderimi için etkin mekanizma iken, pH yükseldikçe bunun yerini çöktürme mekanizması almaktadır. Ancak kurşun adsorpsiyonu için bu durum değişmiştir. Çöktürmenin metal gideriminde adsorpsiyondan daha baskın olduğu görülmektedir. Bakır gideriminde ise asidik ve bazik pH’da da adsorpsiyon etkili mekanizmadır. Çinko gideriminde alkali pH’larda çöktürmenin yanı sıra adsorpsiyonun da etkili olduğu görülmektedir. Kadmiyum gideriminde pH 7’ye kadar adsorpsiyon etkili olurken, pH 7’nin üzerinde çöktürme ve adsorpsiyonun birlikte etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 5.49 : Pirit atıkları ile metal gideriminde çöktürme-adsorpsiyon karşılaştırması.

5.3.1.7 Pirit külleriyle adsorpsiyonda pH etkisi

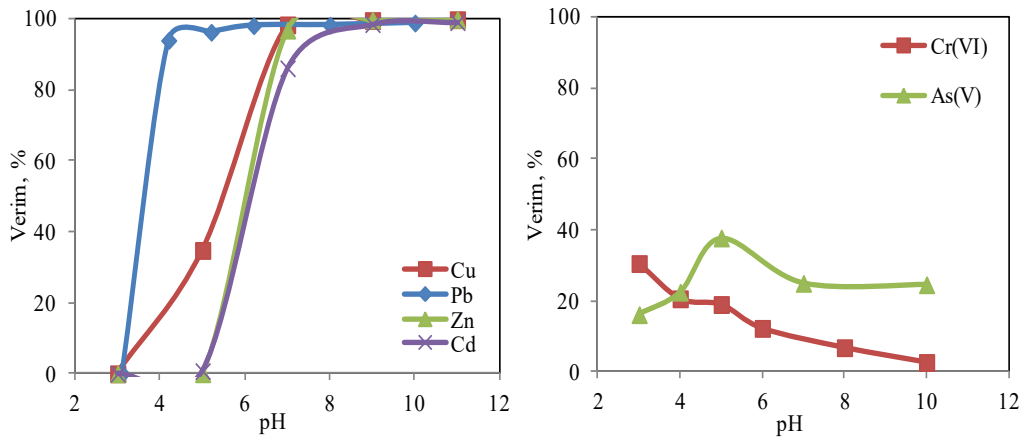
Pirit külleri ile pH’ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları Çizelge 5.13 ve Şekil 5.50’de verilmektedir. Pirit külleri ile pH’ya bağlı yapılan deneylerde, Pb giderim verimi pH 4’den itibaren %94.1 verimle ve pH arttıkça metal giderim verimi artarak %98.9’a yükselmiştir. Zn giderim verimi pH 3 ve 5’de 0 iken pH yükseldikçe artmış pH 11’de %99.9 ulaşmıştır. Cu giderim verimi pH 5’de %34.8 iken, pH 7’den itibaren %98.4’e ulaşmıştır. Cd giderim verimi pH 3’de 0 iken, pH 7’den sonra %86.2’ye ulaşmış ve pH yükseldikçe artmıştır. Maksimum arsenik adsorpsiyonu pH

5’de %37.8 olarak bulunmuş, pH azalıp arttığında adsorpsiyon azalmıştır. Krom adsorpsiyonu alkali pH’da çok düşükken, pH düştükçe artmış ve pH 3’de maksimum %30.6 olarak bulunmuştur.

Literatürde pirit külleri ile çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bir araştırmada borlu atık sulardan arseniğin uzaklaştırılması üzerine çalışılmış ve pirit külü atıkları ile %99 verimle arsenik giderme verimi elde edilmiştir (Türk ve diğ., 2016).

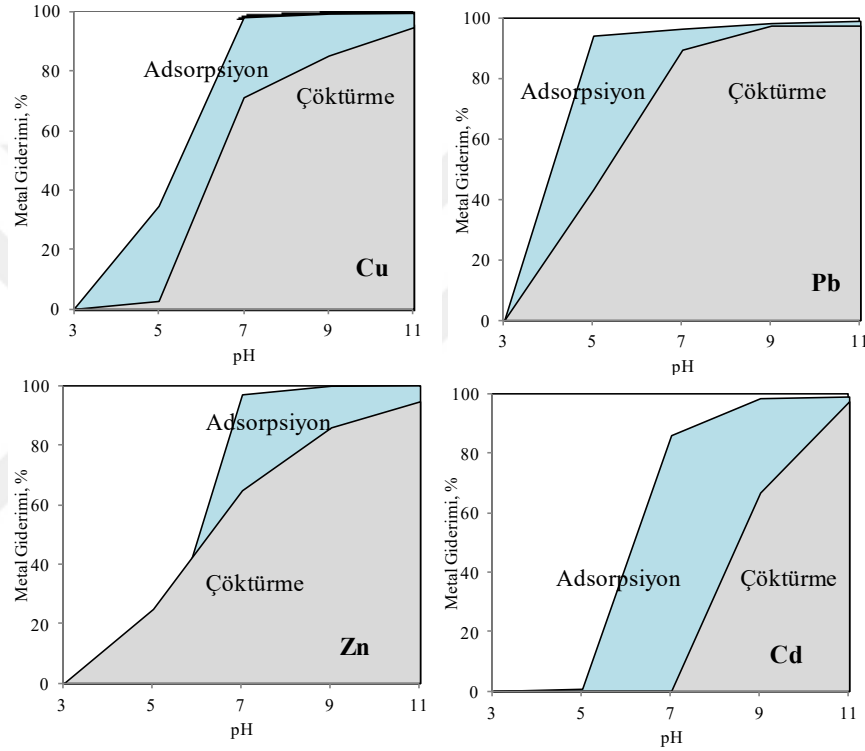
Çizelge 5.13 : Pirit küllerinin pH’ya bağlı olarak farklı iyonlar ile adsorpsiyon ve metal giderimi deney sonuçları.

Element	pH	Ce, ppm	Verim, %	qm (mg/g)	Element	pH	Ce, ppm	Verim, %	qm (mg/g)
Pb	3.1	20.00	0.0	0.00	Cr(VI)	3.0	13.89	30.6	1.22
	4.2	1.19	94.1	3.72		4.0	15.87	20.6	0.82
	5.2	0.73	96.4	3.86		5.0	16.19	19.1	0.75
	6.2	0.36	98.2	3.93		6.0	17.54	12.3	0.49
	8.0	0.33	98.4	3.90		8.0	18.63	6.8	0.27
	10.0	0.21	98.9	3.94		10.0	19.47	2.7	0.11
Zn	3.0	20.00	0.0	0.00	As(V)	3.0	16.77	16.2	0.64
	5.0	20.00	0.0	0.00		4.0	15.50	22.5	0.88
	7.0	0.61	96.9	3.88		5.0	12.44	37.8	1.46
	9.0	0.03	99.8	3.99		7.0	15.00	25.0	0.99
	11.0	0.01	99.9	3.99		10.0	15.08	24.6	0.98
Cu	3.0	20.00	0.00	0.00	Cd	3.0	20.00	0.0	0.00
	5.0	13.04	34.8	1.39		5.0	19.85	0.7	0.03
	7.0	0.314	98.4	3.94		7.0	2.76	86.2	3.45
	9.0	0.069	99.6	3.98		9.0	0.27	98.6	3.95
	11.0	0.02	99.9	3.99		11.0	0.16	99.2	3.97



Şekil 5.50 : Pirit küllerinin katyonlar ve anyonlar ile pH’ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.

Şekil 5.51’de pirit külleri için adsorpsiyon ve çöktürme sonuçları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Düşük pH’larda adsorpsiyon metal gideriminde etkin mekanizma iken, pH yükseldikçe bunun yerini çöktürme mekanizması almaktadır. Çinko gideriminde alkali pH’da çöktürme kadar adsorpsiyonun da etkili olduğu bulunmuştur. Kurşun gideriminde asidik pH’larda adsorpsiyon, bazik pH’larda çöktürme etkilidir. Bakır gideriminde asidik pH’da adsorpsiyon etkili iken, alkali pH’da hem adsorpsiyon hem çöktürme etkindir. Kadmiyum gideriminde ise asidik pH’da adsorpsiyonun, alkali pH’da çöktürmenin etkili olduğu bulunmuştur.



Şekil 5.51 : Pirit külleri ile metal gideriminde çöktürme-adsorpsiyon karşılaştırması.

5.3.2 Adsorpsiyonda karıştırma süresinin etkisi

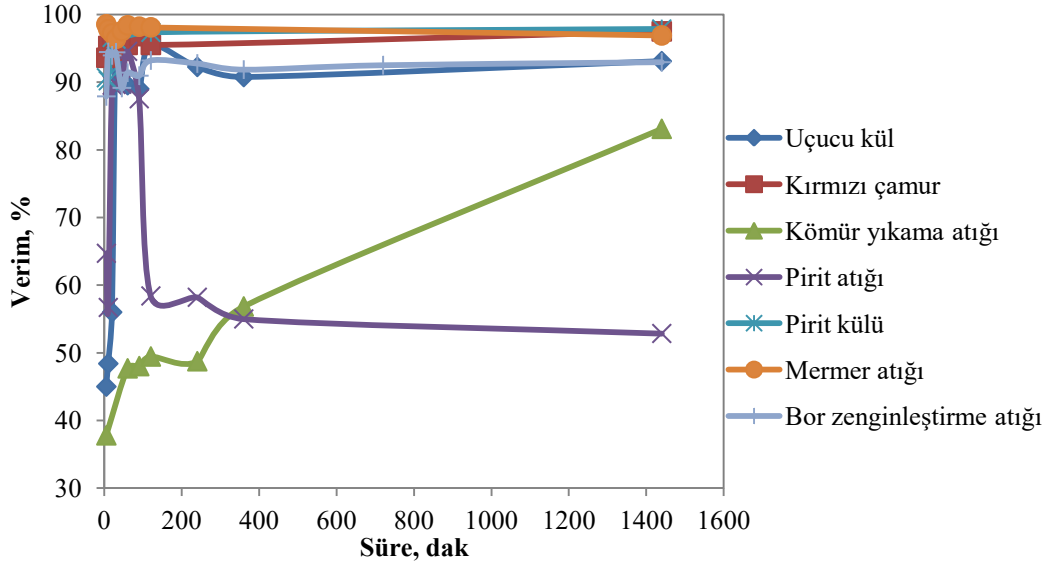
Adsorpsiyonda temas süresinin etkisinin incelendiği çalışmalarda her bir adsorbent için bulunan optimum pH değerinde 5 g/L katı miktarında deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde katyonik metal iyonlarını temsil etmesi açısından kurşun iyonu, anyonik iyonlardan da krom(VI) ve arsenik ile tüm atık malzemeler kullanılarak çalışılmıştır.

Kurşunun atıklara adsorpsiyonunun karıştırma süresine bağlı olarak incelendiği deney sonuçları Çizelge 5.14 ve Şekil 5.52’de verilmiştir. Deneylere göre ilk 5 dakikada kurşun gideriminde %90 üzerinde giderim verimi sağlayan atıklar mermer, pirit külü, kırmızı çamur ve bor zenginleştirme atıklarıdır. Uçucu kül ve atık pirit 30 dakikada etkili olurken, kömür yıkama atığı ile 24 sa sonunda %83 verim elde

edilmiştir. Literatürde bakırın piritte olan adsorpsiyonunda düşük pH'larda, başlangıçta pirit yüzeyine hızlıca adsorpsiyon olurken, uzun süre temasında oksijen ile reaksiyona girdiğinden dolayı desorpsiyona uğramakta olduğu belirtilmiştir (Wang ve diğ., 1989). Bu tez çalışmasında da pirit ile kurşunun adsorpsiyonunda ilk 60 dak da adsorpsiyon verimi artarken, süre uzadıkça düşmüş, 24 saat sonunda %52.9 olarak bulunmuştur. Diğer adsorbentler süreye bağlı olarak kararlı bir adsorpsiyon kapasitesi sergilerken, atık piritin çok uzun süre adsorpsiyon yapamaması, kömür atığının ise süreye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin belirgin şekilde artması buradaki deneylerde en vurgulayıcı sonuçlardır.

Çizelge 5.14 : Kurşun adsorpsiyonunda karıştırma süresinin etkisi.

Adsorbent	Süre, dak	Ce, ppm	Verim, %	qm (mg/g)	Adsorbent	Süre, dak	Ce, ppm	Verim, %	qm (mg/g)
Atık pirit	5	7.06	64.7	2.59	Uçucu kül	5	11.00	45.0	1.80
	10	8.66	56.7	2.27		10	10.32	48.4	1.94
	20	2.09	89.6	3.58		20	8.80	56.0	2.24
	30	2.07	89.7	3.59		30	0.55	97.3	3.89
	45	2.06	89.7	3.78		45	2.01	90.0	3.60
	60	1.09	94.6	3.50		60	2.09	89.6	3.58
	90	2.49	87.6	2.34		90	2.20	89.0	3.56
	120	8.32	58.4	2.34		120	0.92	95.4	3.82
	240	8.36	58.2	2.33		240	1.55	92.3	3.69
	360	9.00	55.0	2.20		360	1.85	90.8	3.63
1440	9.43	52.9	2.11	1440	1.38	93.1	3.72		
Mermer atığı	5	0.29	98.6	3.94	Kömür yıkama atığı	5	12.44	37.8	1.51
	10	0.44	97.8	3.91		60	10.46	47.7	1.91
	20	0.56	97.2	3.89		90	10.39	48.0	1.92
	45	0.49	97.6	3.94		120	10.11	49.5	1.98
	60	0.32	98.4	3.93		240	10.25	48.8	1.95
	120	0.38	98.1	3.92		360	8.63	56.9	2.27
	1440	0.62	96.9	3.88		1440	3.38	83.1	3.32
	Pirit Külü	5	1.87	90.7		3.63	Kırmızı çamur	5	1.28
10		1.96	90.2	3.61	10	0.93		95.4	3.81
20		0.68	96.6	3.86	20	0.71		96.5	3.86
30		0.73	96.4	3.85	30	1.00		95.0	3.80
120		0.53	97.4	3.89	120	0.90		95.5	3.82
1440		0.43	97.9	3.91	1440	0.50		97.5	3.90
Bor zenginleştirme atıkları	5	2.42	87.9	3.52	Bor zenginleştirme atıkları devam	90	1.81	91.0	3.64
	10	1.11	94.5	3.78		120	1.36	93.2	3.73
	20	1.21	94.0	3.76		240	1.45	92.8	3.71
	30	1.12	94.4	3.78		360	1.63	91.9	3.67
	45	2.17	89.2	3.57		720	1.50	92.5	3.70
	60	1.72	91.4	3.66		1440	1.41	93.0	3.72



Şekil 5.52 : Kurşunun çeşitli atıklar ile karıştırma süresine bağlı adsorpsiyon sonuçları.

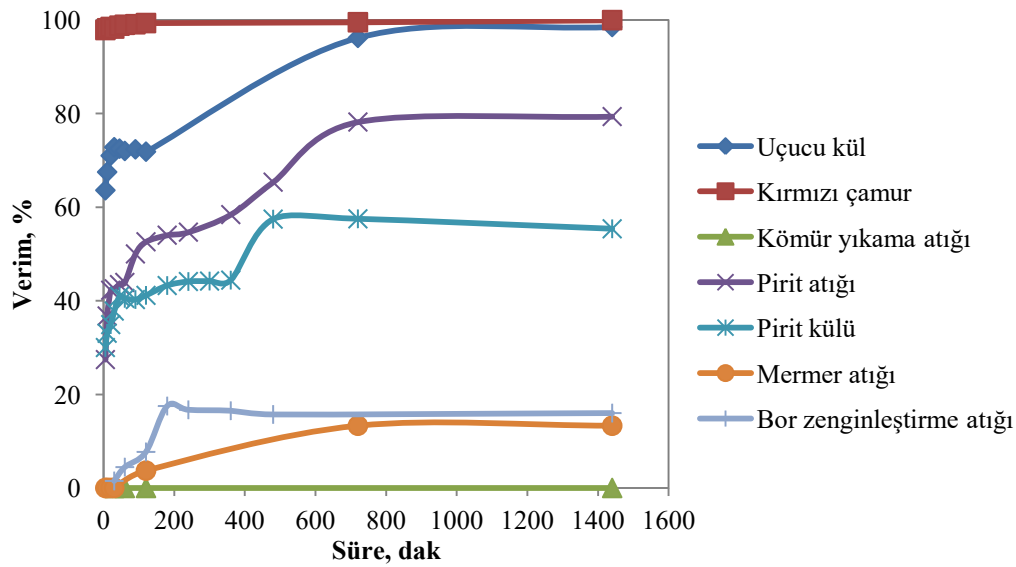
Arseniğin çeşitli atıklar ile olan adsorpsiyonda karıştırma süresinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 5.15 ve Şekil 5.53’de verilmektedir. Buna göre pH 5.5’de kırmızı çamura olan adsorpsiyonunda 5 dakikada %97.8 olan verim, 24 sa sonunda %100 olmuş, çözeltilde kalan arsenik konsantrasyonu 0.001 ppm olarak bulunmuştur. Bu değer içme sularının arsenik standardından dahi düşüktür (0.01 ppm). Arseniğin pH 4’de uçucu küle adsorpsiyonunda 5 dakikada %63.6 olan verim, 24 sa sonunda %98.5 olarak bulunmuştur. Ek olarak arsenik adsorpsiyonu uçucu küllerle pH 10’da denenmiş, 5 dakikada %29.1 olan verim, 120 dakikada %44.5’e yükselmiş dolayısıyla arseniğin alkali pH’larda da uçucu kül tarafından adsorplanabildiği bulunmuştur. Bu bulgu uçucu külün hem asidik hem bazik pH’da arsenik uzaklaştırılması için kullanabileceğini ortaya koymaktadır. Arseniğin pH 5’de pirit atıklarına adsorpsiyonunda 5 dakikada %27.4 olan verimi 24 sa sonunda %79.4’ e çıkmıştır. Yine pH 5’de arseniğin pirit küllerine adsorpsiyonunda 5 dakikada %30 olan verimi 24 saat sonunda %55.4’e çıkmıştır. Arseniğin pH 6’da bor zenginleştirme atıklarına adsorpsiyonunda 30 dakikada %1.5 olan verim, 24 sa sonunda %16 olmuştur. Arseniğin mermer atıklarına pH 5’de adsorpsiyonunda 24 saat sonunda %13.3 verim elde edilmiştir. Arseniğin kömür yıkama atıklarına adsorpsiyonunda arseniğin 24 sa sonunda adsorbe olmadığı saptanmıştır.

Sonuç olarak kömür yıkama atıklarının arsenik adsorpsiyonunda uzun karıştırma süresinin etkili olmadığı ortaya konmuştur. Bor zenginleştirme atıkları ve mermer atıklarının ise 24 sa sonunda ortalama %15 civarında giderim sağlaması yapılarından

yayılan kalsiyum iyonundan, kalsiyumun da arsenikle birleşerek $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksi oluşturup çökmesinden ileri gelmektedir.

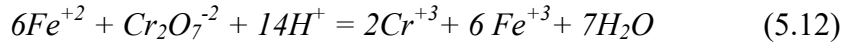
Çizelge 5.15 : Arsenik adsorpsiyonunda karıştırma süresinin etkisi.

Adsorbent	Süre, dak	Ce, ppm	Verim, %	qm (mg/g)	Adsorbent	Süre, dak	Ce, ppm	Verim, %	Qm (mg/g)
Kırmızı çamur	5	0.43	97.8	3.91	Uçucu kül	5	7.28	63.6	2.54
	10	0.36	98.2	3.93		10	6.50	67.5	2.70
	20	0.30	98.5	3.94		20	5.80	71.0	2.84
	30	0.37	98.2	3.93		30	5.44	72.8	2.91
	45	0.25	98.8	3.95		45	5.50	72.5	2.90
	60	0.21	99.0	3.96		60	5.60	72.0	2.89
	90	0.19	99.1	3.96		90	5.53	72.4	2.87
	120	0.14	99.3	3.97		120	5.63	71.9	2.87
	720	0.10	99.5	3.98		720	0.77	96.2	3.85
1440	0.001	100.0	4.00	1440	0.30	98.5	3.94		
Atık pirit	5	14.51	27.4	1.10	Pirit külü	5	14.00	30.0	1.20
	10	12.65	36.7	1.47		10	13.39	33.1	1.32
	20	11.55	42.2	1.69		20	13.02	34.9	1.40
	30	11.49	42.6	1.70		30	12.44	37.8	1.51
	45	11.31	43.4	1.74		45	11.81	41.0	1.62
	60	11.22	43.9	1.76		60	11.90	40.5	1.61
	90	10.00	50.0	2.00		90	11.95	40.3	1.65
	120	9.48	52.6	2.10		120	11.77	41.2	1.65
	720	4.36	78.2	3.13		720	8.50	57.5	2.30
1440	4.13	79.4	3.17	1440	8.93	55.4	2.21		
Mermer atığı	30	20.00	0.0	0.00	Bor zenginleştirme atıkları	30	19.70	1.5	0.06
	120	19.26	3.7	0.15		60	19.11	4.5	0.18
	720	17.34	13.3	0.53		120	18.46	7.7	0.31
	1440	17.34	13.3	0.53		180	16.50	17.5	0.70
Kömür yıkama atığı	30	20.00	0.0	0.00	240	16.66	16.7	0.67	
	60	20.00	0.0	0.00	360	16.70	16.5	0.66	
	120	20.00	0.0	0.00	480	16.86	15.7	0.63	
	1440	20.00	0.0	0.00	1440	16.80	16.0	0.64	



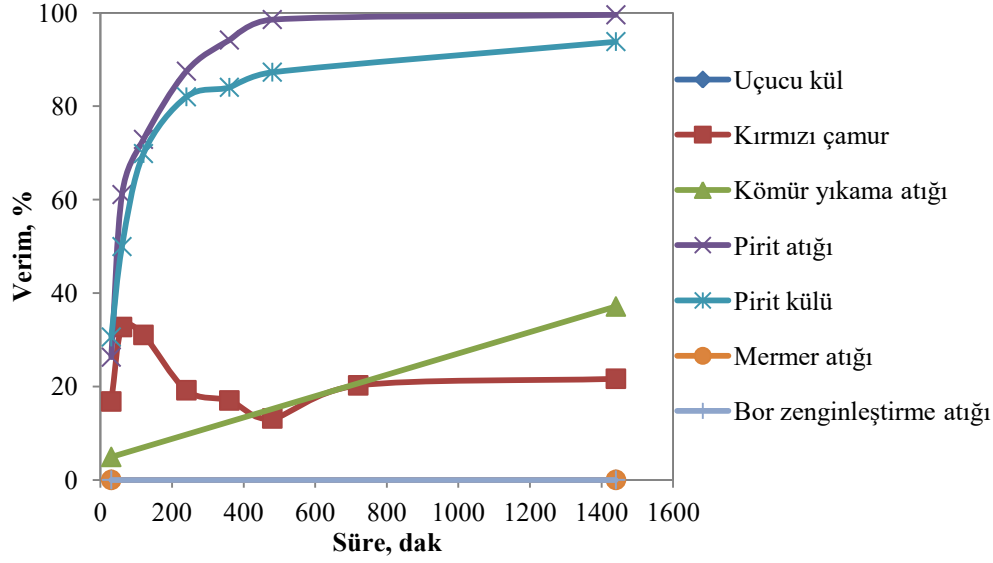
Şekil 5.53 : Arseniğin çeşitli atıklar ile karıştırma süresine bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.

Krom(VI) iyonunun çeşitli atıklara olan adsorpsiyon sonuçları Çizelge 5.16 ve Şekil 5.54'da verilmiştir. Süreye bağlı krom adsorpsiyonu yapılan deneylere göre, pH 3'de pirit atıklarının 30 dakikada %26.3 olan adsorpsiyon verimi 24 saate %99.6 olmuştur. Pirit külleri ile olan adsorpsiyonunda 30 dakikada %30.6 olan verim 24 saat sonunda %93.8'e çıkmıştır. Kırmızı çamura olan adsorpsiyonunda pH 3'te 30 dakikada %16.8 olan adsorpsiyon verimi 24 saat sonunda %21.7 olmuştur. Kömür yıkama atıklarıyla yapılan adsorpsiyon işleminde ise 30 dakika %4.9 olan verim, 24 saat sonunda %37.1 olmuştur. Verimin artması süre içerisinde kömür atıklarından demir yayılımı olmasından kaynaklanmaktadır. Bor zenginleştirme atıkları, mermer atıkları ve uçucu kül atıklarıyla yapılan adsorpsiyon işleminde 24 saat sonunda kromun adsorbe olmadığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre kromun en yüksek verimle pirit atıkları, pirit külleri, kırmızı çamur ve kömür yıkama atıklarına adsorplandığı belirlenmiştir. Bu atıkların içerisinde pirit atıkları kromu en iyi adsorplayan atık malzemedir. Kromun demir-sülfür içeren malzemelerle reaksiyonunda indirgenme olmaktadır. Eşitlik 5.7'de görüldüğü üzere Cr^{+6} elektron indirgenmesi ile Cr^{+3} 'e dönüşmektedir. Bundan dolayı da Cr iyonunun adsorpsiyonu Fe içeren atıklarla daha etkili olmaktadır. Ayrıca 20 ppm ile yapılan deney sonunda 16.1 ppm toplam krom içeriği saptanmıştır. Bunun 0.085 ppm'i Cr^{+6} , geri kalanının Cr^{+3} olduğu Cr^{+6} ve toplam krom analizleri ile tespit edilmiştir. Bu da demir iyonları varlığında eşitlik 5.12'deki reaksiyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.



Çizelge 5.16 : Krom adsorpsiyonunda karıştırma süresinin etkisi.

Adsorbent	Süre, dak	Ce, ppm	Verim, %	qm (mg/g)	Adsorbent	Süre, dak	Ce, ppm	Verim, %	qm (mg/g)
Atık pirit	30	14.75	26.3	1.05	Pirit külü	30	13.88	30.6	1.22
	60	7.78	61.1	2.44		60	10.01	49.9	2.00
	120	5.42	72.9	2.92		120	6.03	69.9	2.79
	240	2.50	87.5	3.50		240	3.60	82.0	3.28
	360	1.17	94.2	3.77		360	3.19	84.0	3.36
	480	0.29	98.6	3.94		480	2.54	87.3	3.49
	1440	0.09	99.6	3.98		1440	1.23	93.8	3.75
Kırmızı çamur	30	16.64	16.8	0.67	Kömür y. atığı	30	19.02	4.9	0.20
	60	13.46	32.7	1.31		1440	12.58	37.1	1.48
	120	13.79	31.0	1.24	Bor z. atığı	30	20.00	0.0	0.00
	240	16.16	19.2	0.77		1440	20.00	0.0	0.00
	360	16.60	17.0	0.68	Uçucu kül	30	20.00	0.0	0.00
	480	17.37	13.1	0.53		1440	20.00	0.0	0.00
	720	15.95	20.2	0.81	Mermer atığı	30	20.00	0.0	0.00
	1440	15.67	21.7	0.87		1440	20.00	0.0	0.00



Şekil 5.54 : Kromun çeşitli atıklar ile karıştırma süresine bağlı adsorpsiyon deney sonuçları.

Yapılan bu deneylerde, pirit külünün krom, arsenik ve kurşun gideriminde etkili olduğu ancak kapasitesinin düşük olduğu görülmektedir. Kırmızı çamur ve uçucu külün hem kurşun hem arsenik gideriminde etkili oldukları ancak krom gideriminde yetersiz oldukları bulunmuştur. Mermer atıkları ve bor zenginleştirme atıkları sadece metallerin gideriminde etkilidir, hızlı ve selektif bir adsorpsiyon yapılmak istenirse etkili olacakları öngörülmektedir. kömür yıkama atıkları diğer adsorbentlere göre kurşunu ve kromu çok daha yavaş adsorbe etmektedir. Krom gideriminde atık pirit ve pirit külü diğer adsorbentlere göre daha etkin oldukları bulunmuştur.

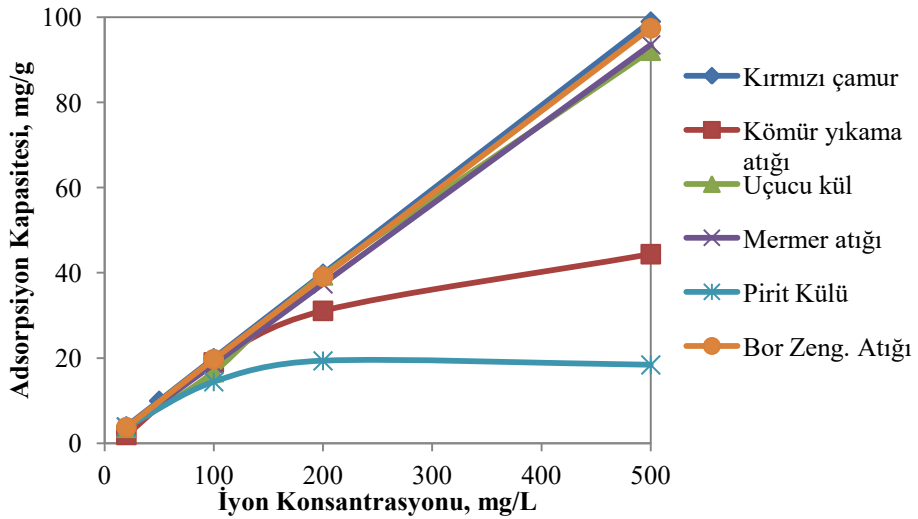
5.3.3 Başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisi

Atıkların adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla farklı başlangıç iyon konsantrasyonlarında derişimi 20 ppm ile 500 ppm arasında değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 5 g/L adsorbent miktarı, 120 dak karıştırma süresi ve pH 5 parametreleri sabit tutulmuştur. Deneylerin sonuçları Çizelge 5.17’de ve Şekil 5.55’de verilmektedir. Pirit atıklarının süreye bağlı önce artan sonra azalan bir adsorpsiyon göstermesi nedeniyle bu deneylerde çalışılmamıştır. Çizelge 5.17’ye göre kurşunun bu çalışmada kullanılan atık adsorbentlerle olan giderimi sırasıyla kırmızı çamur>bor zenginleştirme atığı> mermer atığı> uçucu kül> kömür yıkama atığı> pirit külü olarak en çoktan en aza doğru sıralanmaktadır. Kırmızı çamur, mermer atığı, uçucu kül ve bor zenginleştirme atığının kurşun adsorplama kapasitesi

birbirlerine çok yakındır. Pirit külünün diğer adsorbentler arasında en düşük kurşun adsorplama kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur.

Çizelge 5.17 : Pb başlangıç konsantrasyonunun etkisi.

Adsorbent	C _i , ppm	C _e , ppm	Verim, %	q _m (mg/g)	Adsorbent	C _i , ppm	C _e , ppm	Verim, %	q _m (mg/g)
Kırmızı çamur	20	0.1	99.5	3.98	Kömür yıkama atığı	20	10.11	49.5	1.98
	100	0.1	99.9	19.98		100	5	95.0	19.00
	200	1.0	99.5	39.80		200	44.5	77.8	31.10
	500	5.0	99.0	98.99		500	278	44.4	44.40
Uçucu kül	20	1.75	91.3	3.65	Pirit külü	20	0.73	96.4	3.85
	100	16.41	83.6	16.72		100	27.80	72.2	14.44
	200	2.91	98.5	39.42		200	103.20	48.4	19.36
	500	39.20	92.2	92.16		500	408.0	18.4	18.40
Mermer atığı	20	0.72	96.4	3.86	Bor zeng. atığı	20	1.12	94.4	3.78
	100	7.34	92.7	18.53		100	1.26	98.7	19.75
	200	12.97	93.5	37.41		200	4.42	97.8	39.12
	500	32.30	93.5	93.54		500	12.88	97.4	97.42



Şekil 5.55 : Adsorbentlerin Pb adsorplama kapasitesi.

Arsenik konsantrasyonu 20 ile 500 ppm arasında değiştirilerek arsenik adsorpsiyonunda iyi cevap veren kırmızı çamurun adsorpsiyon kapasitesi araştırılmış elde edilen sonuçlar Çizelge 5.18’de verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara kırmızı çamurun 40.52 mg/g arsenik adsorplama kapasitesi olduğu bulunmuştur. Krom konsantrasyonu 20 ile 500 ppm arasında değiştirilerek krom adsorpsiyonunda iyi cevap veren pirit külü ve atık pirit adsorbentlerinin kapasiteleri araştırılmış elde edilen sonuçlar Çizelge 5.19’da verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre pirit külünün atık piritnden daha yüksek Cr adsorplama kapasitesi olduğu bulunmuştur.

Çizelge 5.18 : As başlangıç konsantrasyonunun etkisi.

Adsorbent	C _i , ppm	C _e , ppm	Verim, %	qm (mg/g)
Kırmızı çamur	20	0.14	99.3	3.97
	100	39.41	60.6	12.12
	200	95.90	52.1	20.82
	500	297.39	40.5	40.52

Çizelge 5.19 : Cr başlangıç konsantrasyonunun etkisi.

Adsorbent	C _i , ppm	C _e , ppm	Verim, %	qm (mg/g)	Adsorbent	C _i , ppm	C _e , ppm	Verim, %	qm (mg/g)
Pirit külü	20	3.00	85.0	3.40	Atık pirit	20	6.03	69.9	2.79
	50	11.00	78.0	3.90		50	6.63	86.7	4.34
	100	39.18	60.8	6.08		100	36.00	64.0	6.40
	200	97.85	51.1	10.22		200	114.59	42.7	8.54
	500	400.00	20.0	10.00		500	410.00	18.0	9.00

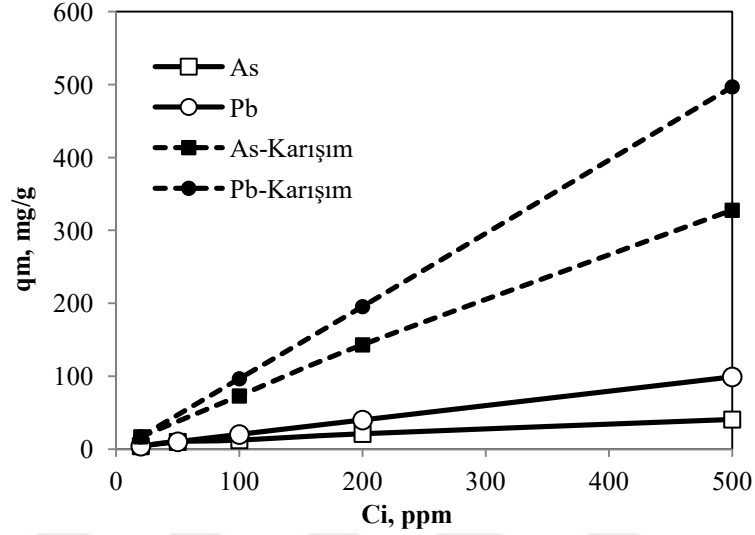
Yapılan deneylerin sonucunda kırmızı çamurun 98.99 mg/g Pb, 40.52 mg/g As adsorplama kapasitesi olduğu, pirit külünün de 10.2 mg/g Cr, 19.3 mg/g Pb adsorplama kapasitesi olduğu bulunmuştur.

5.3.4 İyonların tek ve beraber katılmasının etkisi

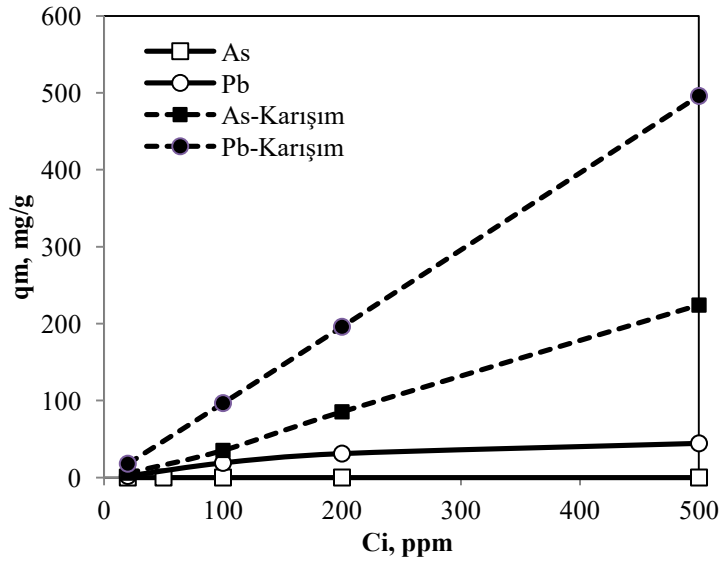
Gerçek bir atık su ortamında, anyonlar ve katyonların bir arada olduğu, dolayısıyla tekli iyon sistemlerinin gerçek atık su ortamını simüle etmede yetersiz olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı arsenik ve kurşunun ortamda beraber buldukları durumdaki adsorpsiyon özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Bunun için de adsorbent olarak kurşun ve arseniğin en iyi adsorplandığı için kırmızı çamur ve arseniğin hiç adsorplanmadığı kömür yıkama atıkları seçilmiştir. Tek ve beraber katıldıkları durumdaki adsorpsiyon değişimleri incelenmiştir.

Kırmızı çamur ile yapılan çalışmalarda arsenik ve kurşun iyonlarının ortamda beraber bulunmaları veya ayrı ayrı bulunmaları halindeki adsorpsiyonlarının değişimi Şekil 5.56'da, kömür yıkama atıklarıyla yapılan deneyin sonuçları da Şekil 5.57'de verilmiştir. Deney koşulları 1 g/L adsorbent miktarı, 120 dak karıştırma süresi ve pH 5 olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre kırmızı çamur tek iyonla adsorpsiyonu çalışıldığında maksimum As tutma kapasitesi 40.52 mg/g iken kurşun iyonları ile beraber aynı ortama ilave edildiğinde bu kapasite 327.7 mg/g'a çıkmaktadır. Kurşun iyonları için de benzer durum söz konusudur. Kurşun iyonu tek başına ortama girdiğinde kırmızı çamurun maksimum adsorplama kapasitesi 98.99

mg/g iken arsenikle beraber ortama girdiğinde kapasitesi 497 mg/g olmaktadır. Kömür yıkama atığında da benzer bir sonuç elde edilmiştir. Kömür atığı ortamda sadece arsenik iyonu olduğunda adsorpsiyon kapasitesi 0 mg/g iken ortama kurşunla beraber katıldıklarında bu kapasitenin 224.1 mg/g olduğu, kurşun da ise 44.4 mg/g'dan 495.9 mg/g'a çıktığı bulunmuştur.



Şekil 5.56 : Kırmızı çamurun tekli ve beraber iyon adsorpsiyonu.



Şekil 5.57 : Kömür yıkama atıklarının tekli ve beraber iyon adsorpsiyonu.

Bu durumun iki türlü açıklaması olabilir; ortama kurşun iyonu girdiğinde ve adsorbentin yüzeyine adsorplandığında yüzeyi daha pozitif yüklü hale getirmekte ve arseniğin adsorplanma miktarını arttırmaktadır. Literatürde benzer şekilde piritle çalışılan bir ortamda pH'yı yükseltmek için ortama NaOH yerine kireç konulduğunda arsenik adsorpsiyonu arttığı bulunmuştur. Bunun nedenini açıklamak

için zeta potansiyel ölçümleri yapılmış ve kalsiyumun piritin yüzey yükünü tüm pH'larda pozitif hale getirdiği görülmüştür (Bulut ve diğ., 2014).

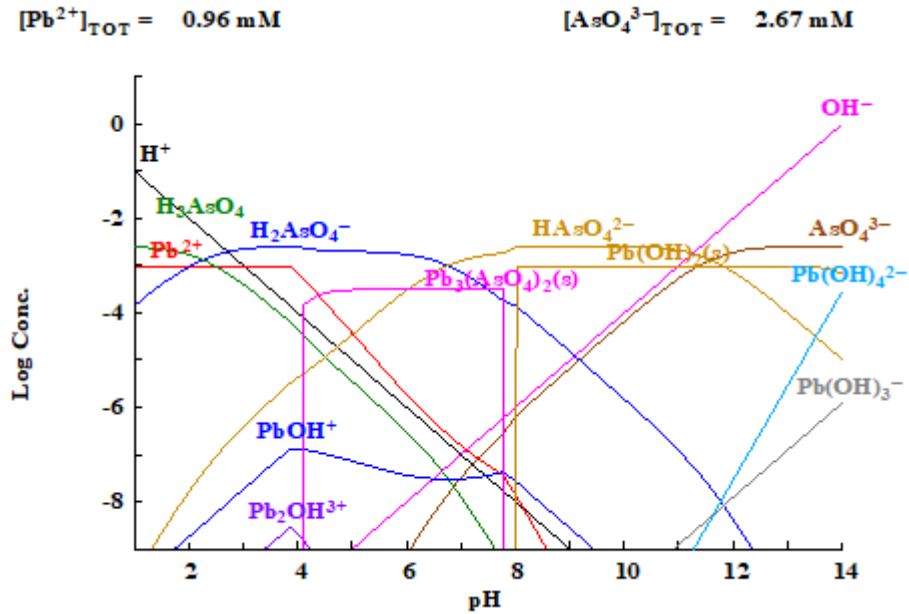
Ayrıca arsenik triprotonik bir asittir ve pH 2.3'ten sonra tamamen negatif yüklü olan arsenik iyonu yüzeyi daha pozitif hale gelen bir adsorbente daha fazla adsorplanmak isteyecektir. Dolayısıyla her iki adsorbentde de ortama kurşun ve arsenik iyonları konulduğunda adsorpsiyonlarının artması mümkündür. Ancak her iki adsorbentte de arsenik adsorpsiyonunun artış miktarı hemen hemen yakın miktarlardadır. Bu da başka mekanizmanın söz konusu olabileceğini göstermektedir. Arsenik ve kurşunun bileşik oluşturarak hem çökmesi (coprecipitation; surface adsorption) hem de adsorplanmasıdır. Pb ve As iyonlarının bileşiminden meydana gelebilecek bileşiklerden bazıları Çizelge 5.20'de verilmiştir. Bileşik oluşturarak çökme ve adsorpsiyon mekanizması hem arsenik hem kurşunun birlikte oldukları durumda tekli oldukları sistemlere göre daha fazla adsorplanmalarını desteklemektedir.

Çizelge 5.20 : Pb-As bileşiklerinden bazıları.

Bileşik	Mineral
$Pb_5(AsO_4)_3OH$	Hydroksimimetit
$PbHAsO_4$	Schultenite

Şekil 5.58'de verilen Pb-As tür konsantrasyonu grafiğine göre, deneylerde kullanılan konsantrasyonlarda pH4-7.9 arasında $Pb_3(AsO_4)_2(k)$ bileşiği oluşmaktadır. Vaca-Escobar ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarda (2012; 2015) metal-arsenat çökeleklerinin oluşumunu Pb-Fe-Cu iyonları ile incelemişlerdir. Buna göre As/Fe molar oranı 0.0004 iken, ortama Pb konulduğunda çok hızlı biçimde demiroksitli minerallerin (götite) yüzeyini kapladığını ve mineralin yüzeyini pozitif hale getirdiğini belirtmişlerdir. As/Fe molar oranı 0.1155 olduğunda ise adsorpsiyondan daha çok çöktürme prosesinin etkin olduğunu, hidroksimimetit oluştuğunu belirtmişlerdir. As/Fe molar oranı 0.0222 olduğunda ise hem adsorpsiyon hem de çöktürme prosesinin eşit ölçüde etkili olduğunu belirtmişlerdir. Bir başka çalışmada götite kadmiyum ve arseniğin beraber ve ayrı ayrı adsorplanmasını incelenmiştir. Kadmiyum iyonu arseniğin daha fazla adsorplanmasını beraber çökme (coprecipitation) mekanizması ile arttırırken, arsenik kadmiyum iyonunu adsorplanmasını elektrostatik olarak, üçlü katyon-anyon-yüzey kompleksi oluşturarak veya yüzey çökelekleri (surface precipitation) meydana getirerek arttırmaktadır (Jiang ve diğ., 2013). Ortamdaki kadmiyum miktarının arsenik

adsorpsiyonu açısından önemli olduğunu, büyük miktardaki kadmiyum içeriğinin arseniğin desorpsiyonunu kolaylaştırdığını ve doğal olarak mobilizasyonunu arttırdığını belirtmişlerdir. Liu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada (2016) çinko ve fosfat iyonlarının ferrihidrit üzerine adsorpsiyonunu beraber ve ayrı ayrı incelemişlerdir. Karıştırmalı deneylerde ortamda çinko ve fosfat iyonlarının beraber bulunmasının çinko ve fosfatın beraber adsorpsiyonuna sinerjik bir katkısı olmuştur. Tekli iyon sisteminde çinkonun ve fosfatın da adsorpsiyonu pH'ya bağlıdır, ancak ortama beraber katılmaları halinde pH'ya karşı duyarlılıkları azalmaktadır. XPS analizlerine göre çinkonun adsorpsiyonun tekli ve ikili sistemde farklı kimyasal özellikleri vardır. İkili sistemde, çinko iyonlarının çok az bir kısmı ferrihidritin yüzeyine direkt olarak bağlıdır. Geri kalan kısmı yüzeyine adsorplanmış fosfat iyonlarına bağlı olmaktadır. ATR-FTIR analizleri de iki iyonun ortama beraber girmesinde sinerjik bir etki olduğunu, üçlü kompleks formasyonunun varlığını ve elektrostatik etkilerini ve sadece yüzey çöktürmesinin etkili olmadığını göstermiştir. Adsorpsiyon sisteminin temel mekanizmasının fosfat köprüsü ile üçlü kompleks ($\equiv\text{Fe-P-Zn}$) şeklinde olduğunu ileri sürmüşlerdir (fosfat ile arseniğin (V) kimyasal olarak yapısı birbirine çok benzemektedir).



Şekil 5.58 : Pb-As Tör diyagramı (200 ppm As ve 200 ppm Pb).

Carabante ve diğ. yaptıkları bir çalışmada (2012) Zn iyonunun arseniğin ferrihidrit üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmaya göre ferrihidrit arseniği pH 4'te pH 8'den daha yüksek kapasitede adsorplamakta ve ortamda Zn iyonu varken

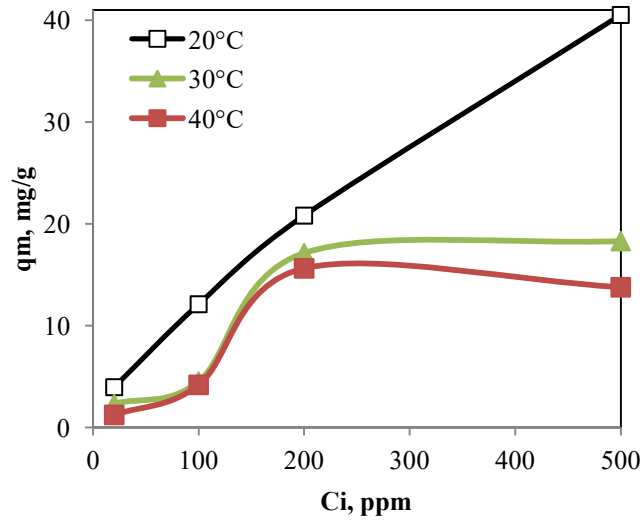
arsenik adsorpsiyonu artmaktadır. Ortamda ferrihidrit yokken pH 8’de arsenik adsorpsiyonu deneyleri yapılmış ve ortamdaki çinko çökeltilerinin arseniği adsorpladığı bulunmuştur. Literatürde daha önce ortamda metal katyonu olduğunda önerilen üçlü ferrihidrit-arsenat-çinko sistemi arsenik giderimini açıklamak için tek geçerli mekanizma olmayabilir. pH 8’de ortamda ferrihidrit veya arsenik olmadığında çinko iyonlarının çöktüğü ve çözeltide az miktarda kaldığı ancak bunun da çinko iyonunun konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. pH 4’te yapılan deneylerde ise çinko varlığının arsenik giderimine katkısı olduğu ve bunun da üçlü ferrihidrit-arsenat-çinko sistemine uyum sağladığı bildirilmiştir. Dolayısıyla ortamdaki metal iyonunun konsantrasyonun ve çözelti pH’sının arsenik adsorpsiyonunda önemli parametreler olduğu ortaya çıkmaktadır. Yang ve diğ. yapmış oldukları çalışmada (2010) bu parametreler ayrıntılı olarak incelenmiştir. Buna göre nötr pH’dan alkali pH’lara doğru gidildikçe manyetit nanopartiküllere As adsorpsiyonu çok az dozda Zn iyonu ilavesi ile artmıştır. Ancak bu adsorpsiyonu iyileştirme etkisi asidik pH’larda meydana gelmemektedir. Adsorpsiyonun artması ne arseniğin ZnO nanopartiküllerine adsorpsiyonundan ne de manyetit Zn ile adsorplanmasından ötürü düşen yüzey yükünden (yüksek pH’da çinko hidroksit oluşumundan) kaynaklanmaktadır. Buradaki mekanizma daha çok üçlü yüzey kompleksi modeli ile açıklanmıştır. Arsenik ve çinko iyonları çözünebilir metalimsi kompleks oluşturmakta ve bu kompleks manyetit nanopartikülleri üzerine adsorplanmaktadır. Ortama katılan çinko iyonu ilavesi bilinen arsenik giderme yöntemlerinin (doğal pH’larda) verimini arttırmak için avantaj sağlamaktadır.

5.3.5 Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Kırmızı çamurun arsenik ile adsorpsiyonu farklı sıcaklıklarda hem konsantrasyona hem de adsorpsiyon süresine bağlı olarak incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 5.21 ve Şekil 5.59’da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre arseniğin kırmızı çamura adsorplanmasında sıcaklık arttıkça arsenik iyonlarının adsorplanma miktarının (veya veriminin) düştüğü görülmektedir. Buna göre 20°C’de 40.52 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesi, 30 ve 40°C olarak arttırıldıkça sırasıyla 18.32 mg/g ve 13.78 mg/g olmuştur. Çizelge 5.22 ve Şekil 5.60’da ise süreye bağlı sıcaklığın As (200 ppm)n adsorpsiyonuna etkisi görülmektedir. Deneylerde sıcaklık arttıkça zamana bağlı olarak adsorplanma kapasitesinin düştüğü görülmüştür.

Çizelge 5.21 : Kırmızı çamurun sıcaklığa bağlı As adsorplama kapasitesi.

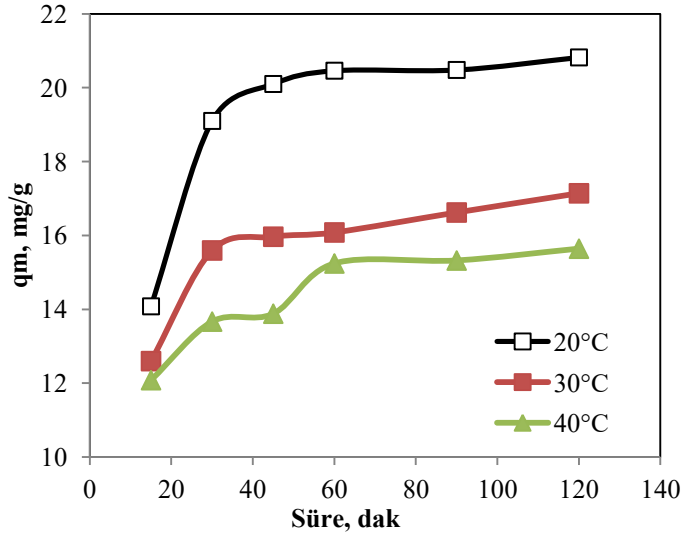
Sıcaklık, °C	Ci, ppm	Ce, ppm	Verim, %	qm,(mg/g)
20	20	0.13	99.3	3.97
	100	39.41	60.6	12.12
	200	95.90	97.6	20.82
	500	297.39	40.5	40.52
30	20	8.35	58.2	2.33
	100	77.41	22.6	4.52
	200	114.30	42.8	17.14
	500	408.42	18.3	18.32
40	20	13.75	31.2	1.25
	100	78.99	21.0	4.20
	200	121.80	39.1	15.64
	500	431.09	13.8	13.78



Şekil 5.59 : Kırmızı çamurun sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı As adsorpsiyonu.

Çizelge 5.22 : Kırmızı çamurun sıcaklığa ve süreye bağlı As adsorpsiyonu.

Sıcaklık, °C	Süre, dak	Ce, ppm	Verim, %	qm (mg/g)
20	15	129.6	35.2	14.08
	30	104.5	47.7	19.10
	45	99.5	50.2	20.10
	60	97.7	51.1	20.46
	90	97.6	51.2	20.48
	120	95.9	52.0	20.82
30	15	137.0	31.5	12.59
	30	122.1	38.9	15.59
	45	120.2	39.9	15.96
	60	119.6	40.2	16.08
	90	116.9	41.5	16.62
	120	114.3	42.8	17.14
40	15	139.6	30.2	12.08
	30	131.7	34.2	13.66
	45	130.6	34.7	13.88
	60	123.8	38.1	15.24
	90	123.4	38.3	15.32
	120	121.8	39.1	15.64



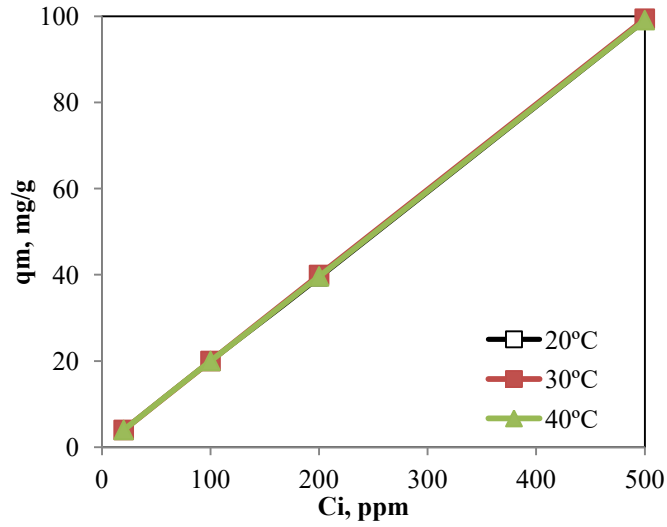
Şekil 5.60 : Kırmızı çamurun As adsorpsiyonunda süreye bağlı sıcaklığın etkisi.

Kırmızı çamurun kurşun iyonu adsorpsiyonunda sıcaklığın az da olsa olumlu bir etkisinin olduğu Çizelge 5.23 ve Şekil 5.61’de görülmektedir. Buna göre 20°C’de 98.99 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesi 30°C’de 99.1 mg/g ve 40°C’de ise 99.4 mg/g olmuştur. Konsantrasyona bağlı üç farklı sıcaklıkta elde edilen sonuçlar ise birbirleriyle neredeyse aynıdır.

Çizelge 5.24 ve Şekil 5.62’de sunulan sonuçlara göre sıcaklık arttıkça kurşun adsorpsiyonunun az da olsa arttığı ve adsorpsiyon süresinin sonunda ise çok yakın sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Sonuç olarak ortam sıcaklığının artması arsenik adsorpsiyonunu olumsuz etkilerken, kurşun adsorpsiyonunu az da olsa arttırdığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.23 : Kırmızı çamurun sıcaklığa bağlı Pb adsorplama kapasitesi

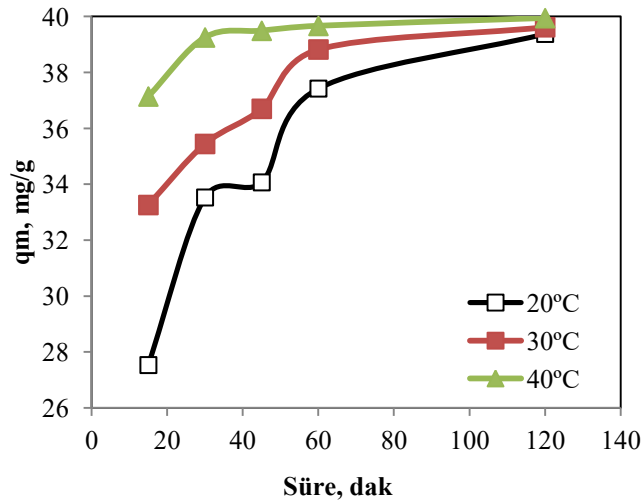
Sıcaklık, °C	Ci, ppm	Ce, ppm	Verim, %	qm (mg/g)
20	20	0.10	99.5	3.98
	100	0.10	99.9	19.98
	200	3.11	98.4	39.37
	500	5.03	98.9	98.99
30	20	0.10	99.5	3.98
	100	0.03	99.9	19.99
	200	1.91	99.1	39.62
	500	4.49	99.1	99.10
40	20	0.10	99.5	3.98
	100	0.10	99.9	19.98
	200	0.29	99.9	39.94
	500	2.93	99.4	99.41



Şekil 5.61 : Kırmızı çamurun sıcaklığa bağlı farklı Pb kapasitesi.

Çizelge 5.24 : Kırmızı çamurun Pb adsorpsiyonunda süreye bağlı sıcaklığın etkisi.

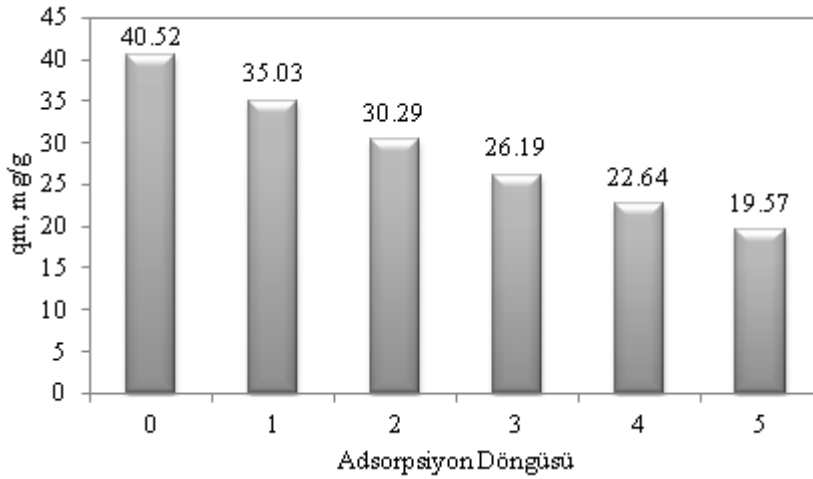
Sıcaklık, °C	Süre, dak	Ce, ppm	Verim, %	qm (mg/g)
20	15	62.32	68.8	27.54
	30	32.36	83.8	33.53
	45	29.66	85.2	34.07
	60	12.89	93.6	37.42
	120	3.12	98.4	39.38
30	15	33.71	83.1	33.26
	30	22.79	88.6	35.44
	45	16.51	91.7	36.69
	60	5.90	97.1	38.82
	120	1.915	99.0	39.62
40	15	14.31	92.8	37.14
	30	3.75	98.1	39.25
	45	2.56	98.7	39.48
	60	1.69	99.1	39.66
	120	0.29	99.8	39.94



Şekil 5.62 : Kırmızı çamurun Pb adsorpsiyonunda süreye bağlı sıcaklığın etkisi.

5.4 Desorpsiyon ve Yeniden Kullanılabilirlik

Literatürde yapılan çalışmalarda desorpsiyonun da adsorpsiyon gibi pH'ya bağlı olduğu, dolayısıyla pH'nın değiştirilmesi ile desorpsiyonun mümkün olduğu belirtilmiştir. Metallerin desorpsiyonu genellikle pH düştükçe anyonların desorpsiyonu ise pH yükseldikçe artmaktadır (Grover ve diğ., 2012). Deneysel şartlar adsorpsiyon için 1 g/L adsorbent miktarı, 200 ppm iyon konsantrasyonu iki saat karıştırma süresi, desorpsiyon deneyleri için 1M NaOH, iki saat süresi sabit tutulmuştur. Arseniğin kırmızı çamura adsorpsiyonu-desorpsiyonu ve yeniden adsorpsiyonu (döngü) deneylerinin sonucu Şekil 5.63'de verilmiştir. Buna göre 40.52 mg/g As adsorpsiyon kapasitesi olan kırmızı çamurdan arsenik desorpsiyonu %95 verimle gerçekleşmiştir. Tekrar arsenik desorpsiyonu yapıldığında ise (döngü 1) toplam kapasitesi %13.5 azalmaktadır. Toplamda 5 kez döngü kırmızı çamurun arsenik adsorplama kapasitesinin 19.57 mg/g'a düştüğü bulunmuştur.



Şekil 5.63 : Kırmızı çamurun arseniği adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü.

5.5 Adsorpsiyon İzotermi, Kinetik ve Termodinamik Hesaplamalar

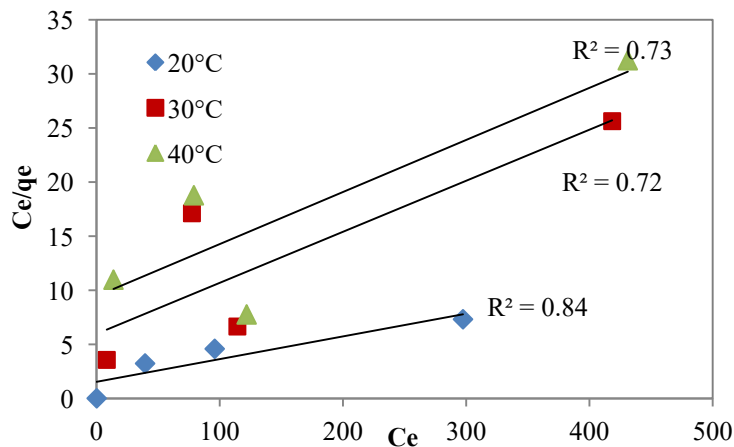
Yapılan deneyler neticesinde Kırmızı Çamur-Arsenik ve Kırmızı Çamur-Kurşun sistemleri için sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı olarak farklı izoterm ve kinetik modelleri uygulanmış, termodinamik hesapları yapılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

5.5.1 Adsorpsiyon izoterm modelleri

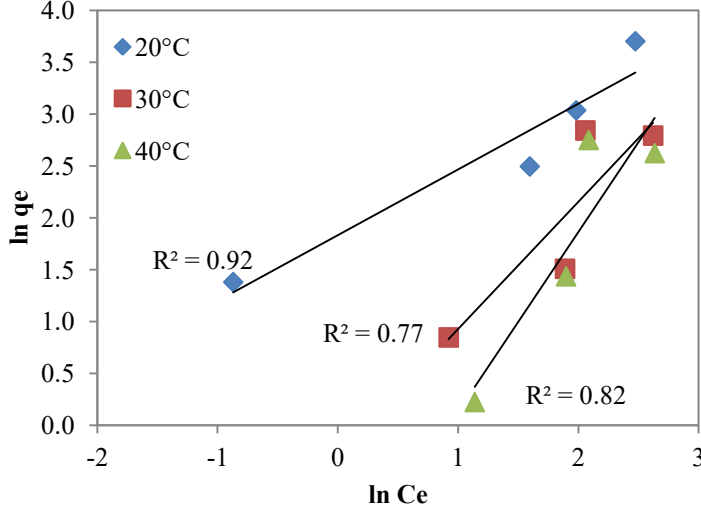
Bu bölümde Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanarak kırmızı çamurun arsenik ve kurşunu adsorplama mekanizması açıklanmıştır.

5.5.1.1 Kırmızı çamur-arsenik sistemi izotermi

Kırmızı çamur ve As iyonuyla yapılan adsorpsiyon deneyleri Langmuir ve Freundlich ve izoterm modelleriyle incelenmiştir. Şekil 5.64’de Langmuir izotermi ve Çizelge 5.25’de Langmuir izoterm modelinden hesaplanan parametreler verilmektedir. Buna göre Langmuir izotermine en çok uyum sağlayan veri 0.84 R^2 değeri ile 20°C’de arsenik adsorpsiyonudur. Sıcaklık arttıkça bu uyumun azaldığı görülmektedir. Langmuir izotermi ile hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) ise sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırıldığında 20°C’de 40.5 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesi izotermden 47.4 mg/g; 30°C’de 16.3 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesi izotermden 21.2 mg/g ve 40°C’de deneysel olarak 13.8 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesi izotermden 20.7 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlar benzer eğilim gösteriyor olsa da deneysel verilerden daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisini gösteren b değeri ise sıcaklık arttıkça azalmıştır. RL boyutsuzluk sabitine bakıldığında ise sıcaklığa bağlı olarak artmış ve 0 ile 1 arasında kaldığı için adsorpsiyona uygun olmuştur. Şekil 5.65’de Freundlich izotermi ve Çizelge 5.25’de Freundlich izoterm modelinden hesaplanan parametreler verilmektedir. Buna göre izoterm en yüksek uyum gösteren veri 20°C’de elde edilmiştir. Heterojenite faktörü olan $1/n$ değeri 0’a ne kadar yakınsa heterojenite o kadar artmaktadır. Burada sıcaklık yükseldikçe heterojenite azalmıştır. Kf değerleri incelendiğinde ise en yüksek Kf değerinin 20°C’de elde edildiği görülmüştür ve dolayısıyla bu sıcaklıkta arsenik ile kırmızı çamur arasındaki ilişkinin güçlü olduğu anlaşılmaktadır. Sıcaklık arttıkça Kf değerinin düşüyor olması, adsorbentle adsorbat arasındaki kuvvetin azaldığını göstermektedir.



Şekil 5.64 : Kırmızı çamur As adsorpsiyonunda Langmuir izotermi.



Şekil 5.65 : Kırmızı çamur As adsorpsiyonunda Freundlich izotermi.

Çizelge 5.25 : Langmuir ve Freundlich izoterminden hesaplanan parametreler.

T, °C	Qmax	b	RL	R ²	1/n	Kf	R ²
20	47.41	0.014	0.12	0.84	0.63	6.24	0.92
30	21.20	0.008	0.20	0.72	1.22	0.74	0.77
40	20.77	0.005	0.28	0.73	1.73	0.20	0.82

5.5.1.2 Kırmızı çamur-kurşun sistemi izotermi

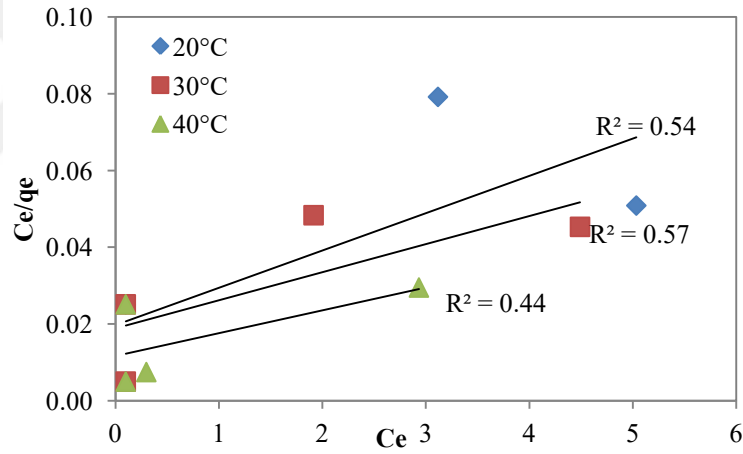
Kırmızı çamur ve Pb iyonuyla yapılan adsorpsiyon deneyleri Langmuir ve Freundlich ve izoterm modelleriyle incelenmiştir. Şekil 5.66'da Langmuir izotermi ve Çizelge 5.26'da Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden hesaplanan parametreler verilmektedir. Uygulanan izotermine göre her sıcaklık değerinde elde edilen korelasyon katsayısı 0.56 ve altında kalmıştır. Qmax değerleri sıcaklığa bağlı olarak artmış ve deneysel verilerle uyumlu bir eğilim göstermiştir. Ancak deneysel olarak 98-99 mg/g olarak bulunan adsorpsiyon kapasitesi, Langmuir izotermi ile çok daha yüksek bulunmuştur. Bu da Langmuir izoterm modelinin aslında sistemi tam olarak açıklamadığını göstermektedir. Adsorpsiyon enerjisini gösteren b değerleri, sıcaklıkla uyumlu bir eğilim göstermemiş ancak en yüksek değeri 40°C'de elde edilmiştir. RL boyutsuzluk sabitine bakıldığında ise sıcaklığa bağlı olarak azalmış ve tüm sıcaklıklarda 0 ile 1 arasında kaldığı için adsorpsiyona uygun bulunmuştur.

Şekil 5.67'de Freundlich izotermi ve Çizelge 5.26'da Freundlich izoterm modelinden hesaplanan parametreler verilmektedir. Buna göre izoterm en yüksek uyum gösteren veri 30°C'de elde edilmiştir (R²= 0.75). Heterojenite faktörü olan 1/n değerleri

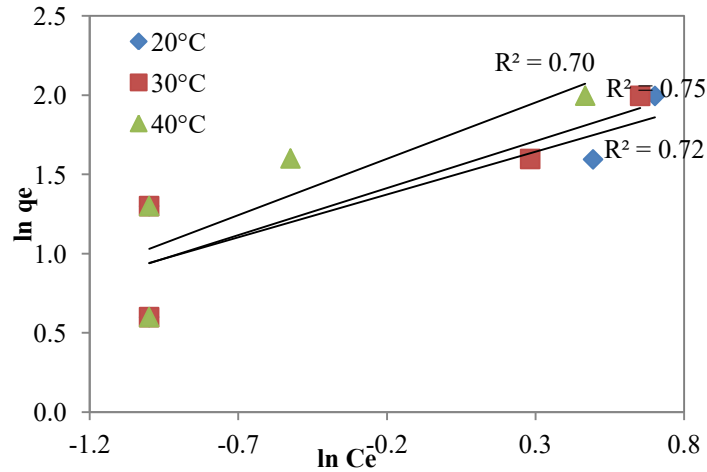
incelendiğinde sıcaklık arttıkça heterojenitenin arttığı görülmüştür. Kf değerleri incelendiğinde ise en yüksek Kf değerinin 40°C’de elde edildiği görülmüştür ve bu da sıcaklık arttıkça kırmızı çamur ve kurşun arasındaki adsorpsiyon kuvvetinin arttığını göstermektedir. Kırmızı çamur ve kurşun sistemini tanımlayacak izoterm modellerinden Freundlich izoterminin Langmuir’e oranla daha yüksek korelasyon katsayısı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Sonuç olarak kırmızı çamurun hem arsenik hem kurşun adsorpsiyonunda Freundlich izotermi uygun bulunmuş ve kırmızı çamurun sıcaklık arttıkça kurşun adsorpsiyonu için heterojen yapısının arttığı, arsenik adsorpsiyonu için azaldığı görülmüştür.

Çizelge 5.26 : Langmuir ve Freundlich izoterminden hesaplanan parametreler.

T, °C	Qmax	b	RL	R ²	1/n	Kf	R ²
20	102.93	0.49	0.0040	0.54	0.54	4.40	0.70
30	128.96	0.45	0.0045	0.56	0.59	4.62	0.75
40	168.66	0.51	0.0039	0.44	0.71	5.70	0.72



Şekil 5.66 : Kırmızı çamur Pb adsorpsiyonunda Langmuir izotermi.



Şekil 5.67 : Kırmızı çamur Pb adsorpsiyonunda Freundlich izotermi.

5.5.2 Adsorpsiyon Kinetiği Modelleri

Adsorpsiyon kinetiği modelleri iyonların adsorbente hangi hızda adsorplandığını ve bu hızların hangi modele uyumlu olduğunu belirlemek, böylece de adsorpsiyon yapısını ortaya koymak amacıyla yapılmıştır. Kullanılan modeller: *i)* Lagergren pseudo birinci dereceden kinetik modeli *ii)* Pseudo ikinci dereceden kinetik model ve *iii)* Weber ve Morris partikül içi difüzyondur.

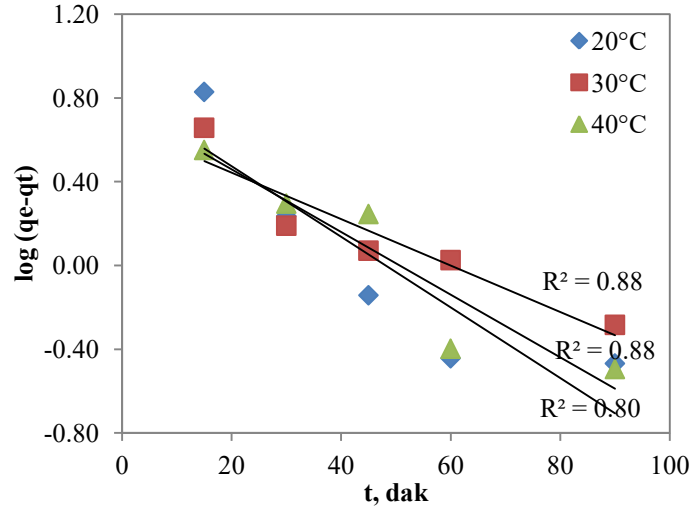
5.5.2.1 Kırmızı çamur-arsenik Sistemi

Kırmızı çamurun arsenik adsorpsiyon prosesini irdelemek için üç farklı kinetik model uygulanmış ve eğrileri Şekil 5.68, 5.69 ve 5.70’de verilmiştir. Kinetik modellerden hesaplanan parametreler de Çizelge 5.27’de verilmektedir. Birinci dereceden kinetik model incelendiğinde, deneysel q_e değerleri ile hesaplanan q_e değerleri arasında bir yakınlık olmadığı görülmektedir. Ancak ikinci dereceden kinetik modelde deneysel ve model sonuçlarının birbiriyle uyumlu ve yakın olduğu görülmektedir. Her iki modelde de sıcaklık arttıkça korelasyon katsayısının arttığı ve en iyi uyumun 2. dereceden kinetik model olduğu bulunmuştur.

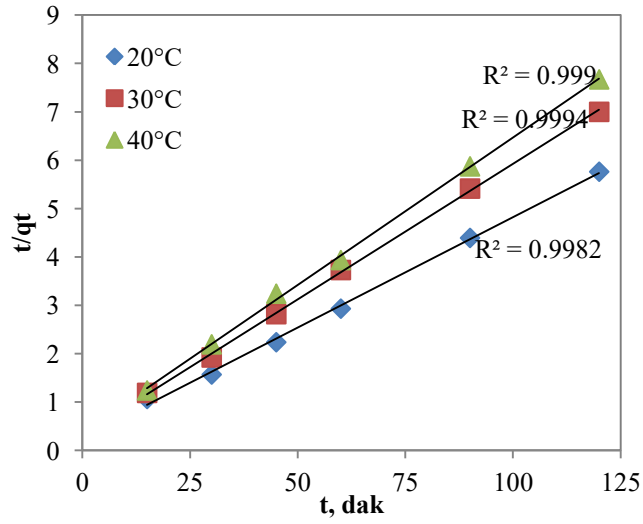
Partikül içi difüzyon modeli incelendiğinde sıcaklık arttıkça modelin doğrusala yakın olduğu ancak hiçbir sıcaklıkta orijinden geçmediği görülmektedir. Bu modelde C değeri tabaka kalınlığı hakkında bilgi vermektedir. Bu modelde sıcaklık arttıkça azalan bir tabaka kalınlığı görülmektedir. Yüksek C değerleri yüzey adsorpsiyonu olduğu hakkında bilgi vermektedir. ki değeri ise partikül içi difüzyon hız sabitidir. 40°C’de ki değerinin en yüksek olduğu görülmektedir. Bu da arseniğin katı fazın yüzeyine adsorplanmasından sonra çözelti fazında yüksek miktarda olduğunu göstermektedir. Bu olay konsantrasyon miktarının (harekete geçirme kuvveti) ve difüzyon oranının artmasına neden olmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar adsorplanma mekanizmasının hem partikül yüzeyi hem de partikül içi olarak iki türlü oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 5.27 : Kinetik modellerden hesaplanan parametreler.

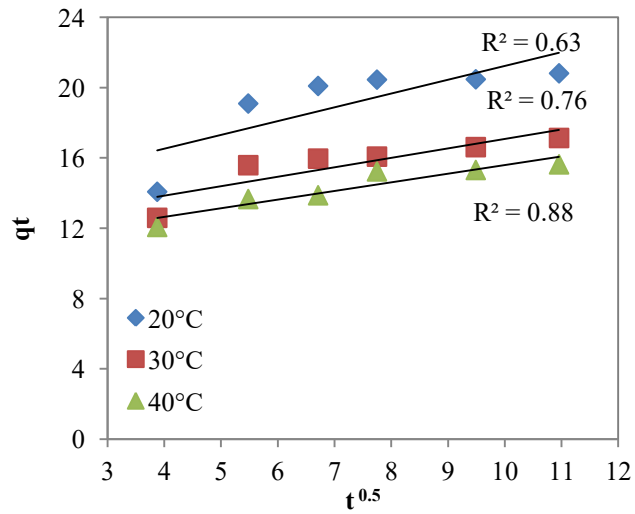
T, °C	Deneysel q_e ,(mg/g)	1. dereceden kinetik model			2. dereceden kinetik model			Partikül İçi Difüzyon Modeli		
		q_{e1}	k_1	R^2	q_{e2}	k_2	R^2	C	k_i	R^2
20	20.48	2.25	0.016	0.80	22.25	0.007	0.99	11.79	0.65	0.63
30	16.62	1.94	0.011	0.88	17.54	0.012	0.99	11.08	1.16	0.76
40	15.32	2.13	0.015	0.88	16.34	0.010	0.99	10.11	1.53	0.88



Şekil 5.68 : Kırmızı çamur As adsorpsiyonunun 1. dereceden kinetik modeli.



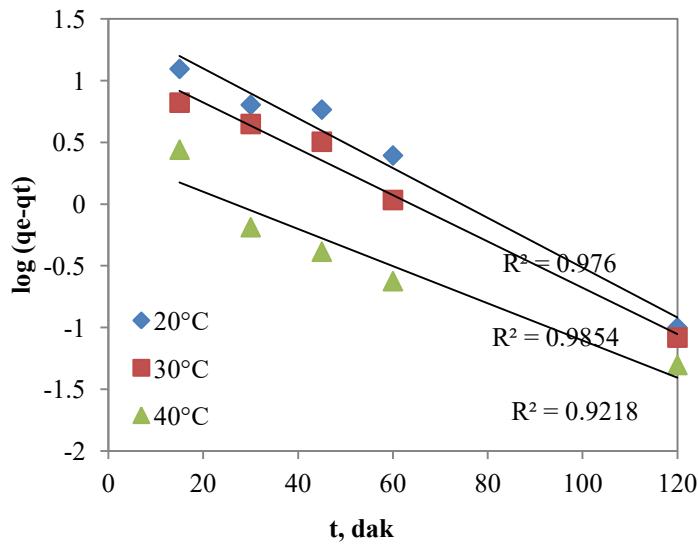
Şekil 5.69 : Kırmızı çamur As adsorpsiyonunun 2. dereceden kinetik modeli.



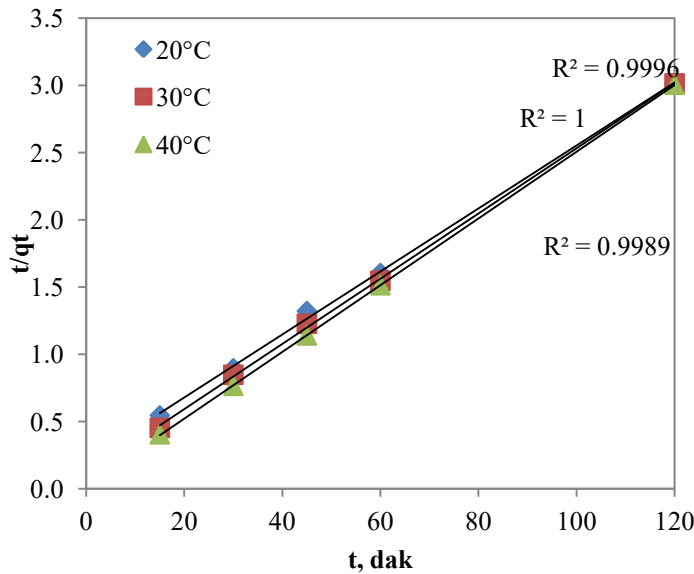
Şekil 5.70 : Kırmızı çamur As adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli.

5.5.2.2 Kırmızı çamur-kurşun Sistemi

Kırmızı çamurun kurşun adsorpsiyon prosesini değerlendirmek için yapılan kinetik çalışmalardan elde edilen eğriler Şekil 5.71, 5.72 ve 5.73’de, bu eğrilerden hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 5.28’de verilmektedir. Modellerden ikinci dereceden kinetik modelin daha yüksek korelasyon katsayısı olmuştur. Birinci dereceden kinetik modele bakıldığında deneysel q_e değerleri ile hesaplanan q_e değerleri arasında bir yakınlık olmadığı görülmektedir. İkinci dereceden kinetik modelle kıyaslandığında deneysel ve model sonuçlarının birbiriyle uyumlu ve yakın olduğu görülmektedir.



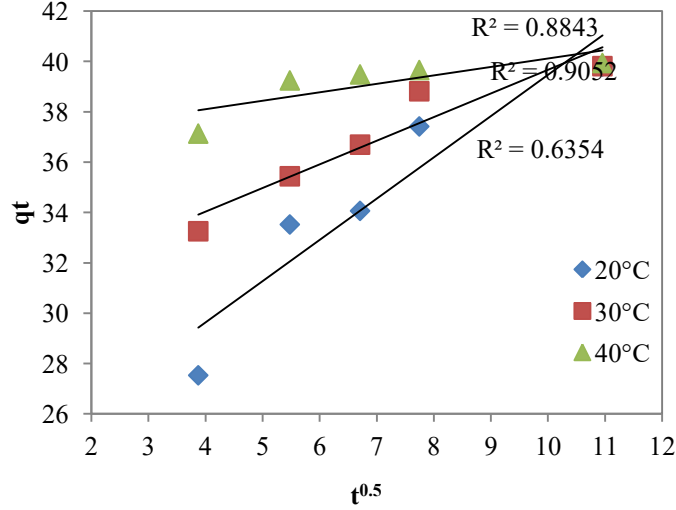
Şekil 5.71 : Kırmızı çamur Pb adsorpsiyonununun 1. dereceden kinetik modeli.



Şekil 5.72 : Kırmızı çamur Pb adsorpsiyonununun 2. dereceden kinetik modeli.

Çizelge 5.28 : Kinetik modellerden hesaplanan parametreler.

T, °C	Deneysel qe,(mg/g)	1. dereceden kinetik model			2. dereceden kinetik model			Partikül İçi Difüzyon modeli		
		qe1	k1	R ²	qe2	k2	R ²	C	ki	R ²
20	39.80	4.48	0.020	0.97	42.66	0.002	0.99	23.07	0.54	0.63
30	39.82	3.32	0.019	0.98	41.25	0.005	1.00	31.64	1.09	0.90
40	39.94	1.49	0.011	0.92	40.30	0.024	0.99	38.84	9.59	0.88



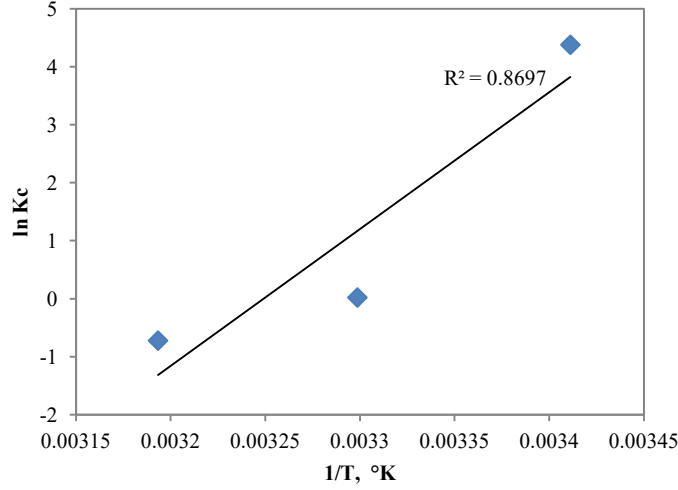
Şekil 5.73 : Kırmızı çamur Pb adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli.

Partikül içi difüzyon modeline bakıldığında C değeri tabaka kalınlığı hakkında bilgi vermektedir. Bu modelde sıcaklık arttıkça artan bir tabaka kalınlığı görülmektedir. 40°C'de k_i değerinin en yüksek olduğu görülmektedir ve bu kurşunun katı fazın yüzeyine adsorplanmasından sonra çözelti fazında yüksek miktarda olduğunu göstermektedir. Modele göre eğrilerden hiçbirinin orijinden geçmediği görülmektedir dolayısıyla adsorpsiyonda partikül içi difüzyonun hız belirleyici olmadığı anlaşılmaktadır. Elde edilen bu sonuçlara göre adsorplanma mekanizmasının partikül yüzeyi ve partikül içi adsorpsiyonu olarak iki türlü oluştuğu söylenebilir.

5.5.3 Termodinamik hesaplamalar

Kırmızı çamurun arsenik adsorplamasında termodinamik parametrelerin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda Van't Hoff eğrisi çizilerek Entalpi ve Entropi enerji değerleri hesaplanmıştır. Gibb's Serbest enerjisi de Eşitlik 3.14 ile verilen bağıntıdan hesaplanmıştır. Buna göre çizilen Von't Hoff eğrisi Şekil 5.74'de, hesaplanan parametreler de Çizelge 5.29'da verilmiştir. Buna göre ΔG° 20°C'de -10,67 kJ/mol bulunmuştur. Negatif Gibb's enerjisi reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Sıcaklık arttığında ise Gibb's enerjisi pozitif olmuştur artık reaksiyon

kendiliğinden gelişmemektedir. Negatif Entalpi değeri (ΔH°) reaksiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Negatif Entropi değeri (ΔS°) ise adsorpsiyon işlemlerinde beklenen bir sonuçtur. Adsorpsiyon sonucunda düzensizlik azalmaktadır böylece katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın yürüyen stabil bir sistem olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.74 : Kırmızı çamur-arsenik sistemi için Van't Hoff Eğrisi.

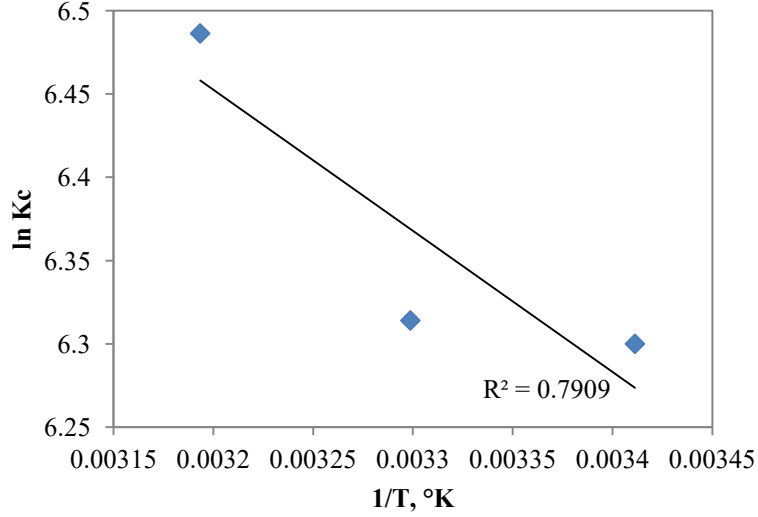
Çizelge 5.29 : Kırmızı çamurun As adsorplamasında termodinamik parametreler.

T, °C	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/mol.K
20°C	-10.67		
30°C	-0.05	-196.04	-0.64
40°C	1.88		

Kırmızı çamurun kurşunu adsorpsiyonunun termodinamik parametrelerini belirlemek için kullanılan Van't Hoff eğrisi Şekil 5.75'de verilmiştir. Elde edilen parametreler ise Çizelge 5.30'da görülmektedir. Buna göre her sıcaklık değerinde serbest Gibb's enerjisi (ΔG°) negatif bulunmuştur, bu tepkimenin kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Sıcaklık arttıkça Gibb's enerjisi artmıştır. Pozitif entalpi değeri (ΔH°) reaksiyonun endotermik olduğunu göstermektedir.

Pozitif entropi değeri (ΔS°) ise adsorpsiyon sonucunda düzensizliğin arttığını göstermektedir. Adsorpsiyon esnasında adsorbe edilen su molekülleri kurşun-hidrate molekülleri ile yer değiştirmekte ve sistem adsorbe olan kurşun moleküllerinin adsorbe olması ile kaybettiği çevrimsel entropiden fazlasını, daha fazla sayıda su molekülünün adsorbentten sulu çözeltiye geçmesi ile kazanmaktadır. Bunun sonucu olarak entropi artışı pozitif olmaktadır. Metal adsorpsiyonunda entalpinin endotermik

karakterde olması literatürde de rastlanan bir durumdur. Güzel ve diğ. (2008) çalışmasına göre, ağır metaller suda iyi çözünmektedir. İyonların adsorplanması için hidrasyon kılıflarının aşındırılmış boyutta olması gerekir ve iyonların bu dehidrasyon prosesi enerji gerektirmektedir. Bu dehidrasyonda gereken enerji iyonların bir yüzeye adsorplanmasındaki ekzotermik enerjiyi aşmaktadır.



Şekil 5.75 : Kırmızı çamur-kurşun sistemi için Van't Hoff Eğrisi.

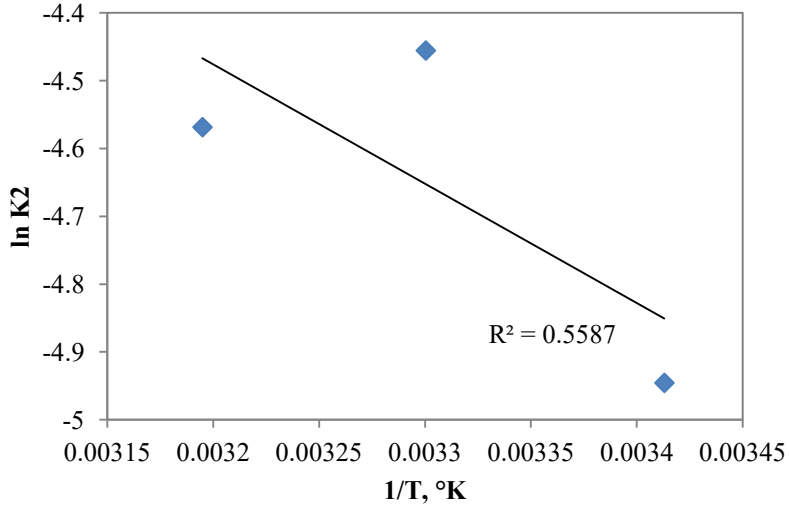
Çizelge 5.30 : Kırmızı çamurun Pb adsorplamasında termodinamik parametreler.

T, °C	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/mol.K
20°C	-15.35		
30°C	-15.91	7.04	0.07
40°C	-16.88		

5.5.4 Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

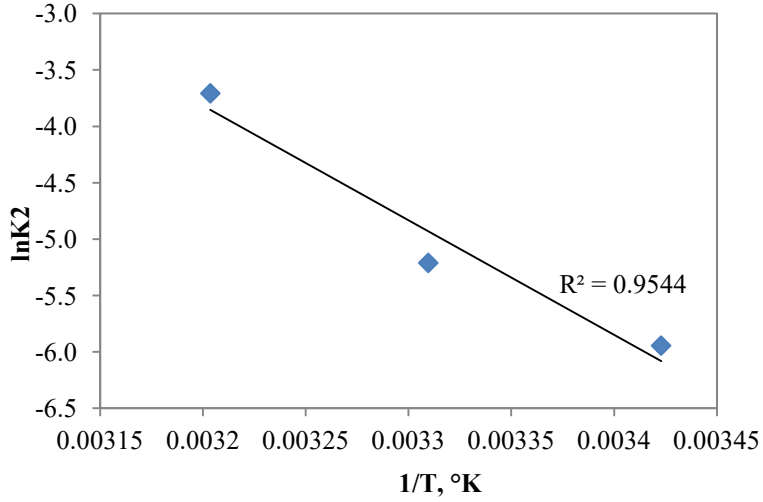
Aktivasyon enerjisi adsorpsiyon türünü direkt olarak ortaya koymakta kullanılan bir değerdir. Aktivasyon enerjisini hesaplamak için ikinci dereceden kinetik modelin k2 parametreleri kullanılarak sıcaklığa karşı eğrisi çizilir (Arrhenius eğrisi), bu eğrinin eğimi $-E_a/R$ yi vermekte olup buradan aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanabilir. Bulunan aktivasyon enerjisi 8.4 kJ/mol'ün üzerinde ise, kimyasal adsorpsiyon; eğer 8.4 kJ/mol'ün altında ise fiziksel adsorpsiyon olmaktadır.

Kırmızı çamur arsenik adsorpsiyonunun kimyasal veya fiziksel olduğunu belirlemek amacıyla Şekil 5.76'da verilen Arrhenius eğrisi çizilmiş, buradan yola çıkılarak yapılan hesapla aktivasyon enerjisi 14.62 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer 8.4 kJ/mol'un üzerinde olduğu için kırmızı çamurla arsenik arasında kimyasal adsorpsiyonun meydana geldiği ortaya konmuştur.



Şekil 5.76 : Kırmızı çamur arsenik sistemi için Arrhenius Eğrisi.

Kırmızı çamurun kurşun adsorpsiyonu çeşidini belirlemek için Şekil 5.77’de verilen Arrhenius eğrisi çizilmiş, buradan yola çıkılarak yapılan hesapla aktivasyon enerjisi 84.45 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer 8.4 kJ/mol’un üzerinde olduğu için kırmızı çamurla kurşun arasında kimyasal adsorplanmanın gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Sonuç olarak her iki iyonun da kırmızı çamurla kimyasal adsorpsiyon yaptığı ve kurşunu adsorplanmasında aktivasyon enerjisinin arseniğe oranla altı kat daha fazla olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.77 : Kırmızı çamur kurşun sistemi için Arrhenius Eğrisi.

6. ATIKLARDAN YENİ ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ

Tezin bu kısmında atıkların ısıl aktivasyonu, katkı madde ilavesi ve nano boyutlu malzeme elde ederek çeşitli yeni adsorbentler geliştirilmiştir. Atıklar birbirleri ile karıştırarak ısıl işleme sokulup adsorpsiyon kapasitelerindeki ve yapılarındaki değişim araştırılmıştır.

6.1 Atık Adsorbentlerin Isıl Aktivasyonu

Atıkların ısıl aktivasyonu çalışmalarında sıcaklık etkisi ile adsorpsiyon kapasitelerinde değişim/gelişim gözlenmiştir. İlk olarak daha önceki çalışmalar göz önüne alınarak uçucu kül, kırmızı çamur, atık pirit ve kömür yıkama atığının her birinden alınan 4 gr numune 5 cm genişliğindeki krozelere konularak 200 - 800°C arasında yüksek sıcaklık fırınında 2 sa süresince ayrı ayrı yakılmıştır. Yakılan numuneler fırından çıkarıldıktan sonra nem almasını önlemek için desikatörde soğutulmuştur. Soğuyan numunelerle 1 g/L miktarında başlangıç konsantrasyonu 200 ppm As ve 200 ppm Pb, 120 dak süresince adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Yakılan numunelerin pH'larında değişim ve arsenik-kurşun iyonlarını adsorplanmasındaki değişim/gelişim takip edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde arsenik ve kurşun iyonları ortama beraber katılmıştır.

6.1.1 Kırmızı çamurun ısıl aktivasyonu

Kırmızı çamurla yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 6.1'de buna bağlı yapılan BET yüzey alanı analizleri Çizelge 6.2'de verilmektedir. Şekil 6.1'de BET yüzey alanı analizleri ve Pb, As adsorplanma miktarları yer almaktadır. Yapılan deneylere göre, farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kırmızı çamurun arsenik ve kurşun adsorpsiyonunda maksimum arsenik adsorplanma miktarı 400°C'de bulunmuştur. Bu sıcaklık arttıkça veya azaldıkça adsorplanma miktarı azalmakta, ancak orijinal durumuna göre (100°C) her zaman daha fazla olmaktadır. Kurşun adsorpsiyonuna bakıldığında ise hemen her sıcaklıkta adsorplanma miktarı orijinal hali ile aynı bulunmuştur. Her sıcaklıkta aktive edilen numunelere yüzey alanı (BET) analizi

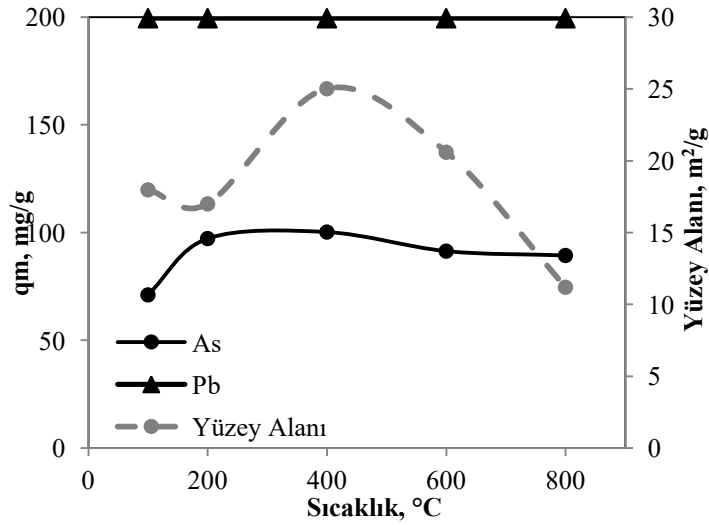
yapılmış ve en yüksek yüzey alanına sahip olan numunenin 400°C'de olduğu bulunmuştur.

Çizelge 6.1 : Isıl aktivasyonun kırmızı çamurun adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Sıcaklık, °C	pH	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
Orjinal	9.60	128.90	0.45	71.1	199.55
200	9.39	102.74	0.45	97.26	199.55
400	9.25	99.72	0.45	100.28	199.55
600	9.44	108.58	0.45	91.42	199.55
800	9.50	110.60	0.45	89.4	199.55

Çizelge 6.2 : Isıl aktivasyonun kırmızı çamurun yüzey alanı ve por çapına etkisi.

Sıcaklık, °C	Yüzey Alanı, m ² /g	Mikropor Alanı m ² /g	Por Çapı, nm	Por Hacmi, cm ³ /g
Orjinal	17.98	1.83	15.26	0.068
200	17.00	1.43	21.47	0.091
400	25.02	0.49	19.89	0.124
600	20.59	0.70	25.33	0.130
800	11.19	0.95	37.41	0.104



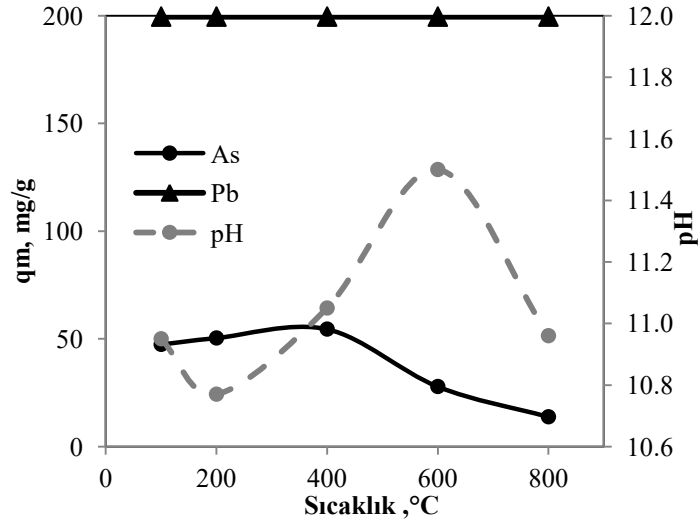
Şekil 6.1 : Isıl aktivasyonun kırmızı çamur yüzey alanı ve adsorpsiyona etkisi.

6.1.2 Uçucu külün ısıl aktivasyonu

Isıl aktivasyonun etkisi uçucu kül ile denenmiştir sonuçları Çizelge 6.3 ve Şekil 6.2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Arsenik adsorpsiyon verimi 400°C'ye kadar artmış, daha sonra düşmüştür. Kurşunun ise bütün sıcaklıklarda çözeltilde kalan konsantrasyonu 0.45 ppm'in altında bulunmuştur. Sıcaklığa bağlı olarak uçucu külün orijinal pH'sındaki değişim ise düzenli değildir ve 600°C'de en yüksek değere ulaşmaktadır.

Çizelge 6.3 : Isıl aktivasyonun uçucu külün adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Sıcaklık, °C	pH	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
Orjinal	10.95	152.60	<0.45	47.4	199.55
200	10.77	149.63	<0.45	50.4	199.55
400	11.05	145.50	<0.45	54.5	199.55
600	11.50	172.15	<0.45	27.8	199.55
800	10.96	186.20	<0.45	13.8	199.55



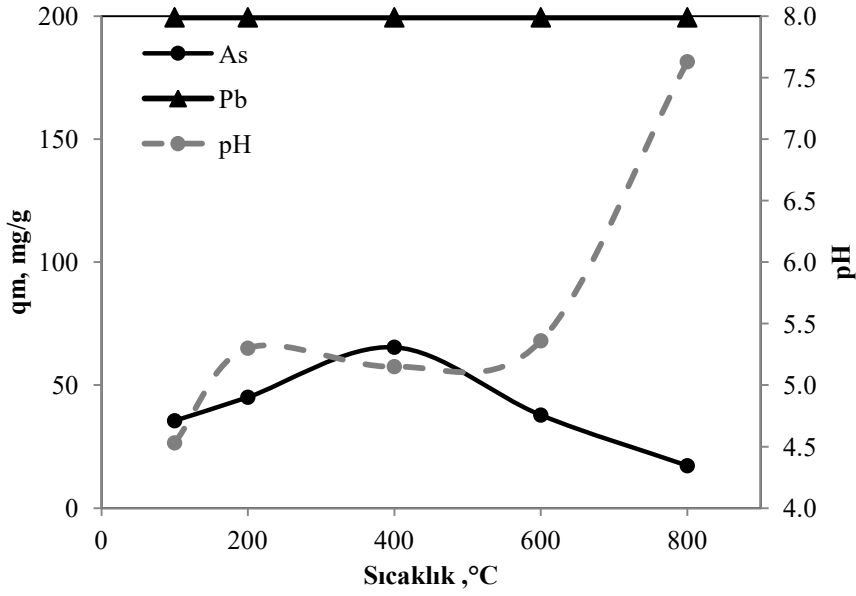
Şekil 6.2 : Isıl aktivasyonun uçucu kül ile adsorpsiyona ve pH'ya etkisi.

6.1.3 Atık piritin ısı aktivasyonu

Isıl aktivasyonun etkisi atık piritin üzerinde denenmiş, sonuçları Çizelge 6.4 ve Şekil 6.3'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Arsenik adsorpsiyonu miktarı 400°C sıcaklığa kadar artmış, daha sonra düşmüştür. Kurşunun ise bütün sıcaklıklarda çözültide kalan konsantrasyonu 0.45 ppm'in altında bulunmuştur. Sıcaklığa bağlı olarak atık piritin orijinal pH'sı da sıcaklıkla birlikte artmış ve 800°C'de pH 7.63 olarak bulunmuştur. pH'nın artması TG-DTA analizine göre (Şekil 5.29) sıcaklık yükseldikçe piritin oksitlenerek demir oksitler oluşturması, ortamdaki kükürtün gaz halinde uzaklaşması dolayısıyla asit yapıcıların azalmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 6.4 : Isıl aktivasyonun atık piritin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Sıcaklık, °C	pH	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
100	4.53	164.5	<0.45	35.50	199.55
200	5.30	154.9	<0.45	45.06	199.55
400	5.15	134.6	<0.45	65.40	199.55
600	5.36	162.2	<0.45	37.80	199.55
800	7.63	182.8	<0.45	17.20	199.55



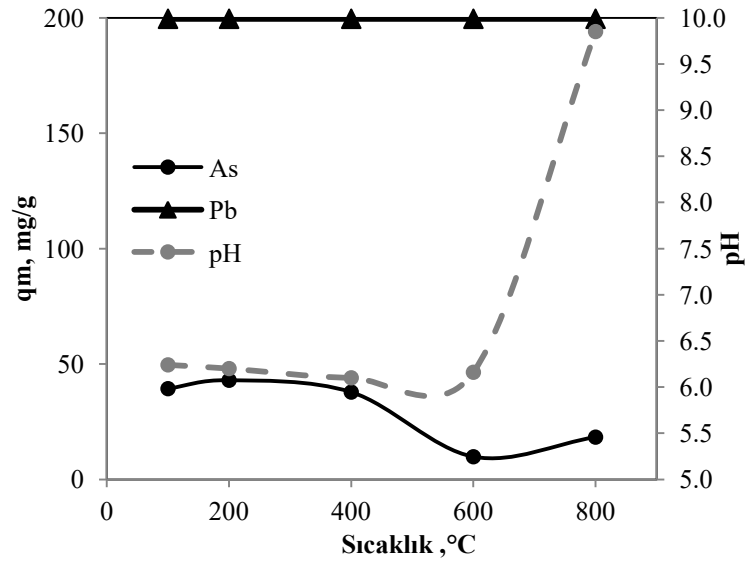
Şekil 6.3 : Isıl aktivasyonun atık pirit ile adsorpsiyona ve pH'ya etkisi.

6.1.4 Kömür yıkama atığının ısıl aktivasyonu

Sıcaklıkla muamelenin etkisi kömür yıkama atığı üzerine denenmiş, sonuçları Çizelge 6.5 ve Şekil 6.4'de verilmiştir. Çizelgede 100°C verilen sonuçlar orjinal malzemeyi göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre, arsenik adsorpsiyon miktarı en yüksek 200°C'de bulunmuştur. Kurşun adsorpsiyonunda çözelti kalan Pb konsantrasyonunda ise bütün sıcaklıklarda 0.45 ppm'in altında kalmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak kömür atığının orijinal pH'sı 600°C'ye kadar 6.16, 800°C'de pH 9.85 olarak bulunmuştur. Bu artışın ise kömürdeki karbonun yanmasından sonra geriye kalan malzemedeki alkali oranının artmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. TG-DTA analizine göre (Şekil 5.30) kömür yıkama atığının büyük kütle kaybı (%58) 500°C'den sonra gerçekleşmektedir. Yanmasından arta kalan malzemedeki alkali oranı arttığı için (bakınız uçucu kül gibi) kömürün ısıl işlemden sonra doğal pH'sı da artmaktadır.

Çizelge 6.5 : Isıl işlemin kömür yıkama atığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Sıcaklık, °C	pH	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
100	6.24	160.7	<0.45	39.30	199.55
200	6.20	157.1	<0.45	42.94	199.55
400	6.10	162.2	<0.45	37.80	199.55
600	6.16	190.2	<0.45	9.80	199.55
800	9.85	181.7	<0.45	18.30	199.55



Şekil 6.4 : Isıl işlemin kömür yıkama atığı ile adsorpsiyona ve pH'ya etkisi.

6.1.5 Karışımların ısıl aktivasyonu

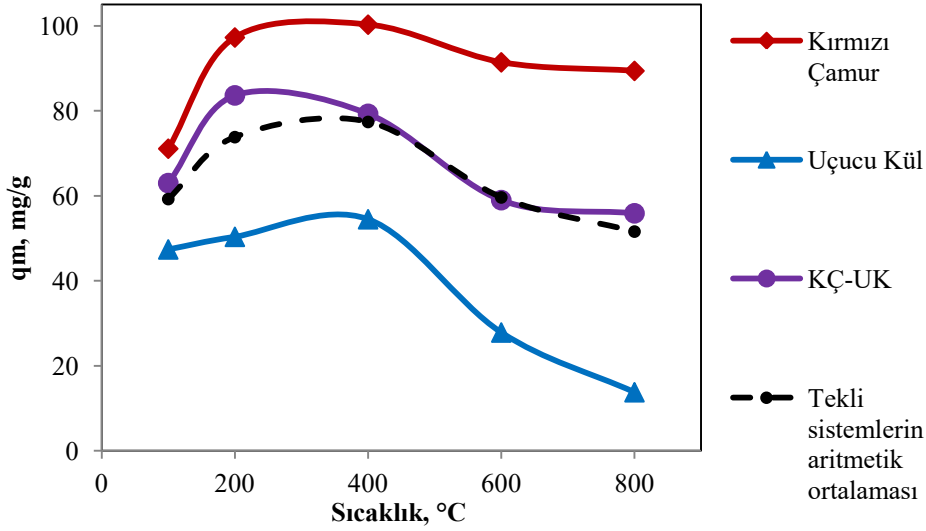
Adsorbentlerin birbirleri ile 1:1 oranında karıştırılarak farklı ısıl işleme tabi tutulması ile elde edilen yeni adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi arsenik ve kurşun iyonları ile araştırılmıştır. Adsorbentlerin birlikte ve ayrı ayrı ısıl işleme sokulması arasındaki farklar da karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda ilk olarak kırmızı çamur ve uçucu kül ayrı ayrı karışımlarının adsorpsiyon sonuçları Çizelge 6.6'da sunulmaktadır. Yine bu ısıl işlem görmüş ürünlerin, ayrı ayrı işlem görmesinin aritmetik ortalaması ile beraber işlem görmesinin deney karşılaştırması Şekil 6.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.6 : Isıl işlemin kırmızı çamur-uçucu külün karışımının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Sıcaklık, °C	pH	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
100	10.99	137.0	<0.45	63.00	199.55
200	10.86	116.4	<0.45	83.64	199.55
400	10.68	120.7	<0.45	79.30	199.55
600	10.66	141.0	<0.45	59.00	199.55
800	10.16	144.1	<0.45	55.90	199.55

Elde edilen sonuçlara göre her durumda kurşun adsorpsiyon kapasitesinin çok yüksek olduğu ve değişme olmadığı görülmüştür. Bundan dolayı grafiklerde arsenik adsorpsiyon kapasitesindeki değişim gösterilmiştir. Şekil 6.5'de görüldüğü üzere uçucu kül ile kırmızı çamurun karıştırılıp beraber ısıl işlem görmesi halinde 200°C'de tekli sistemlerin aritmetik ortalamasından daha yüksek sonuç elde edildiğinden dolayı bir sinerji oluşturduğu söylenebilir. Diğer sıcaklıklarda iki

atığının karıştırılarak yakılması veya ayrı ayrı yakılması nerdeyse aynı sonuçları vermiştir. pH değişimine bakıldığında ise, işlem sıcaklığı arttıkça karışımın pH'sının düştüğü bulunmuştur.

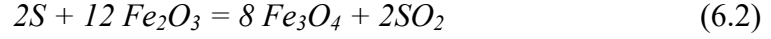
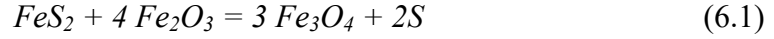


Şekil 6.5 : Isıl işlemin kırmızı çamur-uçucu kül karışımının adsorpsiyon kapasitesine etkisi (KÇ: kırmızı çamur; UK: uçucu kül).

Kırmızı çamur ve atık piritin (AP) 1:1 oranında karıştırılarak ısıl işlem görmesi ile elde edilen adsorpsiyon sonuçları Çizelge 6.7'de, karşılaştırılmalı grafiği ise Şekil 6.6'da verilmiştir. Kurşun iyonunun adsorpsiyon kapasitesi tekli kalsine adsorbent bazında da kalsine karışımlarda da değişmemiş, 199,55 mg/g olarak bulunmuştur. Arsenik adsorpsiyonu incelendiğinde ise tekli adsorbent sistemlerinde 400°C'de pik yapmıştır ve karışımda da bu sonuca benzer sonuçlar elde edilmektedir. İki adsorbentin arsenik adsorplama kapasitesinin aritmetik ortalaması ile karışımın kapasitesi karşılaştırıldığında 200°C'den sonra 600°C'ye kadar bir sinerji olduğu söylenebilir. En iyi çıkan sonuç ise 400°C'dedir. 800°C'de ise ortalamanın çok daha altında bir adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur.

Yapılan çalışmalarda kırmızı çamurun piritle beraber ısıl işlem görmesi ile beraber manyetik duyarlılığının arttığı, 600°C'den sonra hematit mineralinin manyetite dönüştüğü belirtilmiştir. Ancak burada kırmızı çamur ve pirit içerisindeki demir içeriklerinin molar konsantrasyonu çok kritiktir ve 1:16 oranında olması gerekmektedir. 525°C'den sonra piritin tamamen dekompoze olduğu demir monosülfat, pirotit ve elementel sülfürün açığa çıktığı belirtilmiştir (Liu ve diğ., 2014). Piritin hematitle yaptığı termal reaksiyon aşağıdaki gibidir. Pirit 500°C

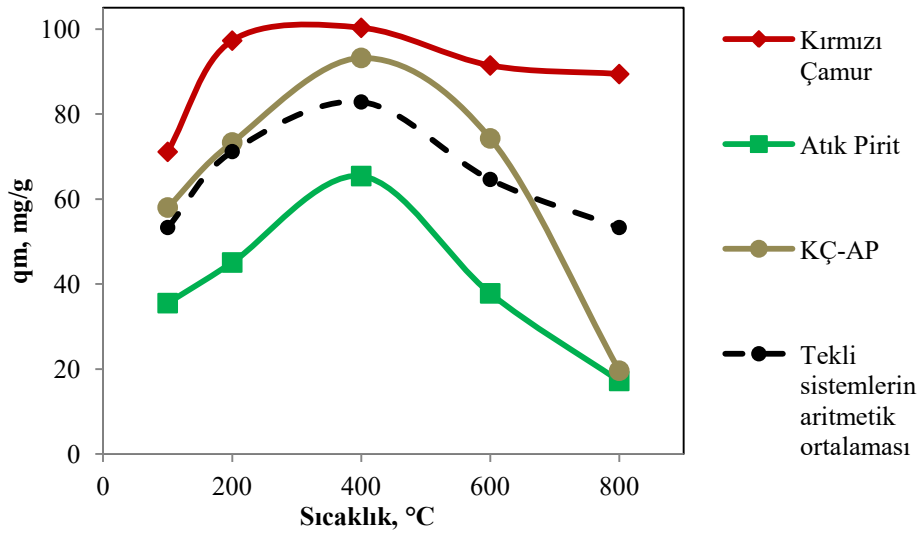
hematitle reaksiyona girdiğinde dekompoze olur ve FeS ortaya çıkar. Daha sonra sıcaklık 525-600°C’de çıktığında hematit manyetite dönüşür (Eşitlik 6.1 ve 6.2).



Daha önce yapılan çalışmalarda manyetitin arsenik adsorpsiyonunda çok etkili olmadığı, amorf demir oksitlerin arsenik gidermede kristal demir oksitlerden daha iyi cevap verdiği bulunmuştur (Yenial, 2012). Bu çalışmada da 800°C’de arsenik adsorpsiyonunun çok düşmesi, piritin oksitlenerek demir oksitlere dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 6.7 : Isıl işlemin kırmızı çamur-atık pirit karışımının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Sıcaklık, °C	pH	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
100	8.33	142.0	<0.45	58.00	199.55
200	7.50	126.7	<0.45	73.30	199.55
400	7.10	106.8	<0.45	93.20	199.55
600	6.96	125.7	<0.45	74.26	199.55
800	6.84	180.4	<0.45	19.60	199.55



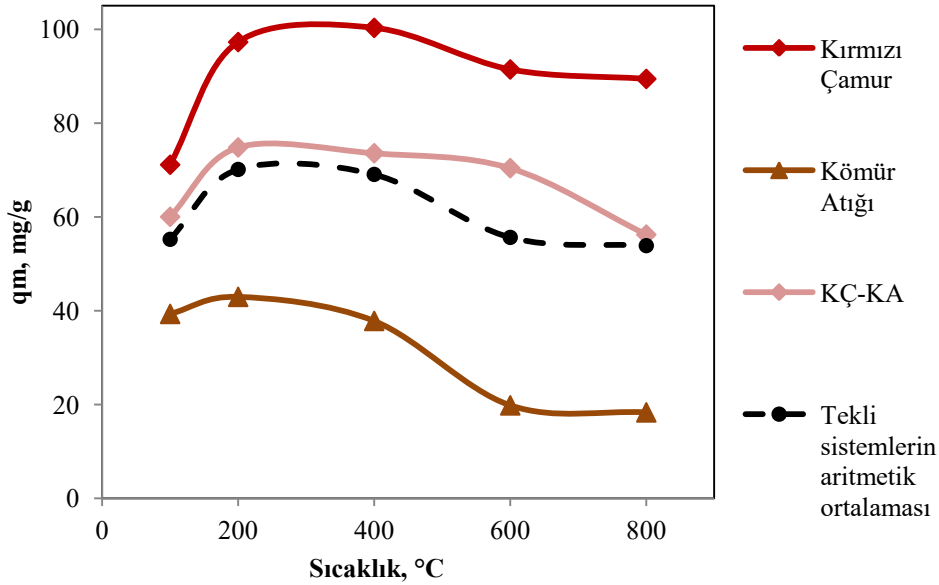
Şekil 6.6 : Isıl işlemin kırmızı çamur ve atık pirit karışımının adsorpsiyon kapasitesine etkisi (AP: atık pirit)

Kırmızı çamur (KÇ) ve Kömür yıkama atığının (KA) 1:1 oranında karıştırılarak ısıl işlem görmesi ile elde edilen adsorpsiyon sonuçları Çizelge 6.8’de verilmiş, karşılaştırılmalı grafiği ise Şekil 6.7’de verilmiştir. Kurşun iyonunun adsorpsiyon kapasitesi tekli adsorbent bazında da karışımlarda da değişmemiş, 199.55 mg/g

olarak bulunmuştur. Arsenik adsorpsiyonunda ortalama sonuçları ile karışımın sonuçları karşılaştırıldığında, kırmızı çamurun kömür ile beraber ısıl işlem görmesinin bir sinerji oluşturduğu söylenebilir. Özellikle 400-600°C’de ki sonuçlar bu sinerji etkisini kanıtlar niteliktedir. 800°C’de ise her iki adsorbentten tek başlarına elde edilen sonuçların ortalaması ile beraber ısıl işlem görmesi ile elde edilen sonuç birbirine çok yakındır. Karışımın kalsinasyonunun pH üzerindeki etkisine bakıldığında ise sıcaklık arttıkça pH’nın düştüğü görülmüştür.

Çizelge 6.8 : Isıl işlemin kırmızı çamur ve kömür atığı karışımının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

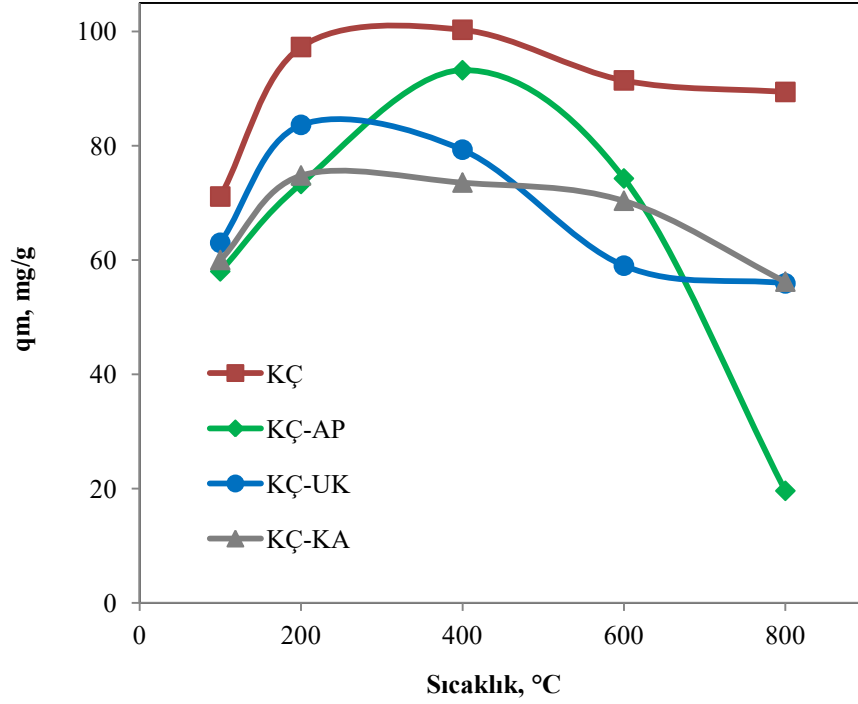
Sıcaklık, °C	pH	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
100	9.33	140.00	0.45	60.00	199.55
200	9.12	125.21	0.45	74.79	199.55
400	8.98	126.45	0.45	73.55	199.55
600	8.55	129.63	0.45	70.37	199.55
800	7.86	143.79	0.45	56.21	199.55



Şekil 6.7 : Isıl işlemin kırmızı çamur ve kömür yıkama atığının (KA) adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Adsorbentlerin 1:1 oranında karıştırılıp farklı sıcaklıklarda işleme girmesi ile elde edilen sonuçlar tek başına ısıl işlem görmüş kırmızı çamurla karşılaştırılmalı olarak Şekil 6.8’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre hiçbir karışımla kırmızı çamurun kapasitesinin üzerine çıkılamamaktadır. Ancak diğer adsorbentlere ısıl işlem görmüş kırmızı çamur ilavesi her zaman pozitif bir etki yaratmış ve adsorpsiyon kapasitesilerini arttırmıştır. Buna göre arsenik adsorpsiyonu açısından en fazla

gelişim gösteren karışım kırmızı çamur- atık pirit 400°C’de elde edilmiştir. Bu karışımın pH’sının 7.1 olduğu böylece hem atık piritin asidik karakterinin hem de kırmızı çamurun alkali karakterinin kaybolduğu görülmüştür. Dolayısıyla her iki atığın yalnız başına kullanımında ortaya çıkan asidik (pirit) ve alkali (kırmızı çamur) olmasından kaynaklı bu sorun çözülmüş olmaktadır. Bundan sonraki deneylerde; bu karışımın adsorpsiyon kapasitesinin artırılması hedeflenmiştir.



Şekil 6.8 : Kırmızı çamur ve diğer adsorbentlerle karışımlarının ısıl işlem karşılaştırılması (KÇ: kırmızı çamur; AP: atık pirit; UK: uçucu kül, KA: kömür yıkama atığı).

6.2 Hibrit Adsorbent Üretimi

Daha önce atıklara uygulanan ısıl aktivasyon işlemi adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması amaçlanmıştır. Yapılan ısıl işlemlerin tek başına yeterli gelmediği, ısıl işlemler sırasında ek iyileştiricilere ihtiyaç olduğu saptanmıştır. Bu kapsamda adsorbentlerin ikili karışımlarına üçüncü bir atık veya ek kimyasalların ilave edilmesinin adsorpsiyon kapasitelerine etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin tamamı pH 5-6 arasında, oda sıcaklığında (25°C), 1 g/L adsorbent miktarında, başlangıç konsantrasyonu 200 ppm As ve 200 ppm Pb (birlikte) olmak üzere iki saat karıştırılarak yapılmıştır.

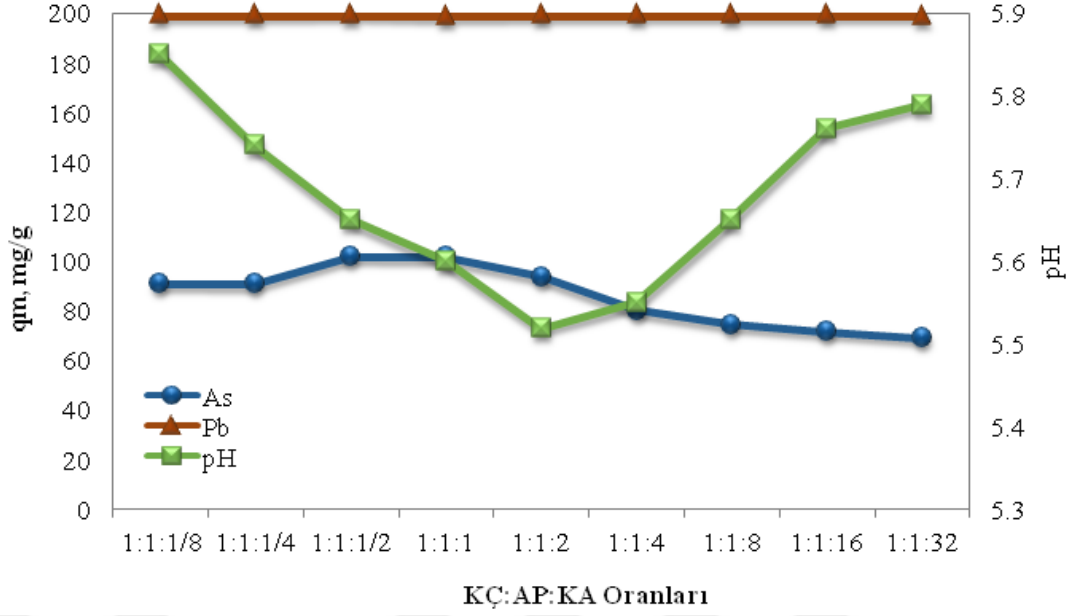
6.2.1 Kırmızı çamur, atık pirit ve kömür yıkama atıklarından hibrit adsorbent geliştirilmesi

Kırmızı çamur, atık pirit ve kömür yıkama atığı karışımından yeni bir malzeme geliştirilmesi için temel olarak kırmızı çamur ve atık pirit karışımı alınmıştır (1:1 oranı). Bunun üzerine farklı oranlarda kömür atığı eklenerek daha yüksek kapasiteli bir adsorbent üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk deneylerde kırmızı çamur-atık pirit oranı sabit tutularak farklı oranlarda kömür yıkama atığı katılarak oluşturulan karışımlara 400°C'de (bir önceki deneylerde belirlenmişti) iki saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Çizelge 6.9 ve Şekil 6.9'da sonuçlar verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, kömür yıkama atığının oranı arttırıldıkça arsenik ve kurşun adsorpsiyonu azalmaktadır. Ayrıca üretilen yeni adsorbentlerin pH değişimleri de takip edilmiştir. Kırmızı çamur (KÇ), atık pirit (AP)- kömür yıkama atığı (KA) oranları 1:1:1 iken pH 5.6 olarak ölçülmüştür. Buna göre kömür miktarının kırmızı çamur ve atık pirit karışımında kritik bir konsantrasyonu söz konusudur . Bu da, gerek As gerekse Pb adsorpsiyonu açısından 1:1:1/2 (kırmızı çamur/atık pirit/kömür yıkama atığı) karışım oranıdır. Bundan sonraki deneylere de bu karışım miktarı ile devam edilmiştir.

Karşılaştırmak amacıyla kırmızı çamurun, atık piritin ve kömür yıkama atığının 400°C'de iki saat ısıtma işlemi sonucunda elde edilen adsorpsiyon sonuçları Çizelge 6.10'da verilmiştir. Buna göre elde edilen yeni karışım adsorbentler kırmızı çamurdan daha yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir (100.28 mg/g As kapasitesi 102.10 mg/g As'e; 199.55 mg/g Pb kapasitesi 199.93 mg/g Pb'ye çıkmıştır).

Çizelge 6.9 : Kırmızı çamur (KÇ)-atık pirit (AP)-kömür atığı (KA) karışımı oranlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

KÇ:AP:KA Miktarca Oranı	pH	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
1:1:1/8	5.85	108.93	0.59	91.07	199.41
1:1:1/4	5.74	109.10	0.54	90.90	199.46
1:1:1/2	5.65	97.90	0.07	102.10	199.93
1:1:1	5.60	98.31	0.96	101.69	199.04
1:1:2	5.52	106.09	0.54	93.91	199.46
1:1:4	5.55	119.72	0.54	80.28	199.46
1:1:8	5.65	125.38	0.55	74.62	199.45
1:1:16	5.76	128.21	0.61	71.79	199.39
1:1:32	5.79	130.87	0.70	69.13	199.30



Şekil 6.9 : KÇ-AP-KA Oranlarının Pb -As adsorpsiyonuna ve pH'ya etkisi.

Çizelge 6.10 : Adsorbentlerin kapasitelerinin karşılaştırılması.

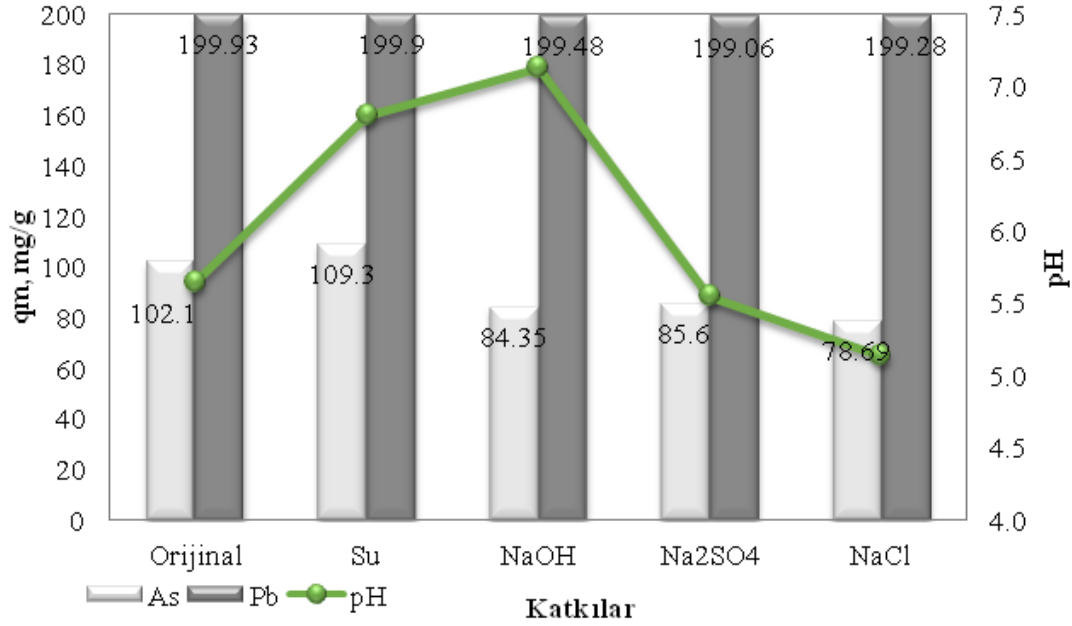
Adsorbentler	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	q _m As, mg/g	q _m Pb, mg/g
Kırmızı Çamur	99.72	0.45	100.28	199.55
Atık Pirit	134.6	0.45	65.4	199.55
Kömür yıkama atığı	162.2	0.45	37.8	199.55
KÇ-AP	106.8	0.45	93.2	199.55
KÇ-KA	126.45	0.45	73.55	199.55
KÇ-AP-KA	97.90	0.07	102.10	199.93

Karışım oranı KÇ-AP-KA için 1:1:1/2 olarak belirlendikten sonra bu karışıma adsorpsiyon kapasitesini arttırması amacıyla ısıtma işlemi sırasında farklı kimyasal katkıları eklenmiştir. Bu kapsamda 2.5 gr katı karışımı üzerine 2.5 mL su, 1M 2.5 mL NaOH, 1M 2.5 mL Na₂SO₄, 1M 2.5 mL NaCl katkıları ayrı ayrı ilave edilmiştir (Pengthamkeerati ve diğ., 2008; Zhang ve diğ., 2012; Belviso ve diğ., 2015). Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.11'de verilmektedir.

Çizelge 6.11 : Katkıların KÇ-AP-KA hibrit adsorbentinin kapasitesine etkisi.

Katkı	pH	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	q _m As, mg/g	q _m Pb, mg/g
Orjinal	5.65	97.90	0.07	102.10	199.93
Su	6.80	88.93	0.10	111.07	199.90
NaOH	7.13	115.65	0.52	84.35	199.48
Na ₂ SO ₄	5.55	114.40	0.94	85.60	199.06
NaCl	5.14	121.31	0.72	78.69	199.28

Şekil 6.10'dan da görüldüğü gibi eklenen kimyasalların hepsi (su haricinde) arsenik açısından üretilen adsorbentın kapasitesini düşürmüştür. Özellikle NaOH ilavesi üretilen hibrit adsorbentın doğal pH'sını 7'ye yükseltmiştir. Katkıların içerisinde sadece su ilavesi adsorbentın arsenik adsorplama kapasitesini arttırmıştır. Bundan sonraki deneylerde de katı/sıvı oranı 1:1 olacak şekilde, ısıtma işlemi sırasında su ilavesi ile yapılmıştır.



Şekil 6.10 : Katkıların adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

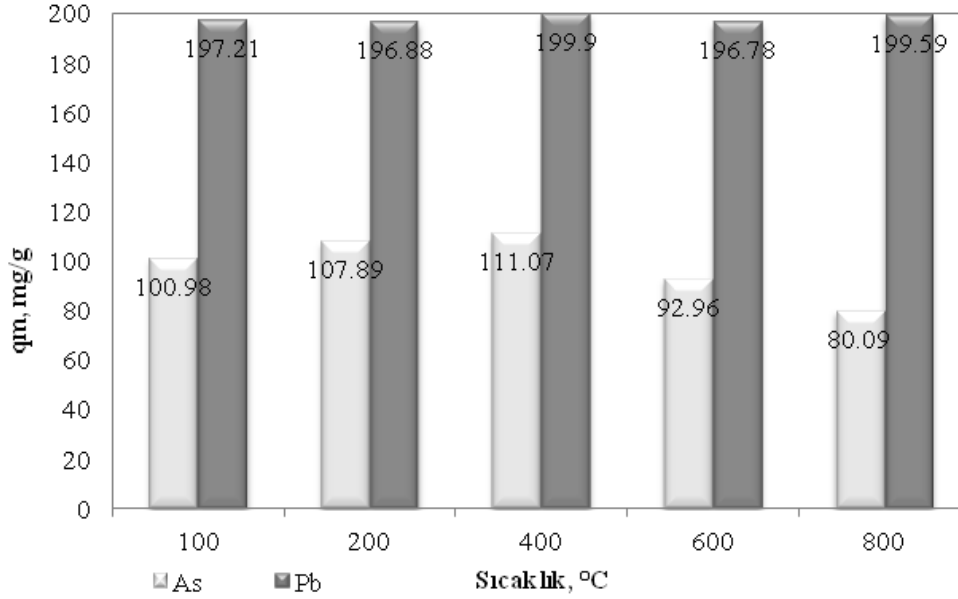
Bundan sonra ısıtma işlemi sıcaklığı ve uygulama süresi denenmiştir. Çizelge 6.12'de uygulanan ısıtma işleminin süreye bağlı As ve Pb adsorpsiyonuna etkisi görülmektedir. Buna göre 120 dakikadan sonra, KÇ-AP-KA karışımının maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı bulunmuştur. 120 dakikanın üstüne çıktığında ise adsorpsiyon kapasitesinin neredeyse sabit kaldığı söylenebilir. Isıtma işlemi süresi 120 dakika olarak belirlendikten sonra kurutma sıcaklığı çalışılmıştır. Buna göre, 100°C (etüvde iki saat kurutulduktan sonra), 200-800°C arasında ısıtma işlemi yapılmıştır. Çizelge 6.13 ve Şekil 6.11'den de görüldüğü üzere en yüksek arsenik ve kurşun adsorplama kapasitesi, daha önce kırmızı çamur-atık pirit karışımındaki gibi 400°C'de elde edilmiştir.

Çizelge 6.12 : Isıtma işlemi süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Isıtma işlemi Süresi, dak	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
60	99.19	0.56	100.81	199.44
120	88.93	0.10	111.07	199.90
240	91.94	0.64	108.06	199.36

Çizelge 6.13 : Isıl işlem sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

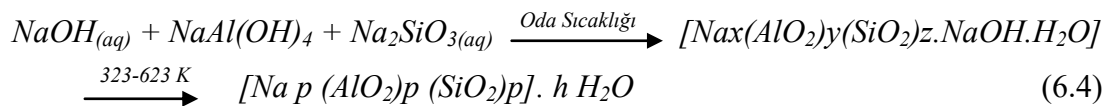
Kavurma Sıcaklığı, °C	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
Orjinal	99.02	2.79	100.98	197.21
200	92.11	3.12	107.89	196.88
400	88.93	0.10	111.07	199.90
600	107.04	3.22	92.96	196.78
800	119.91	0.41	80.09	199.59



Şekil 6.11 : Isıl işlem sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

6.2.2 Kırmızı çamur-uçucu kül atıklarından hibrit adsorbent geliştirilmesi

Kırmızı çamur ve uçucu külden yeni adsorbent geliştirilmesi konusunda özellikle Belviso ve arkadaşlarının yapmış olduğu (2015) uçucu kül ve kırmızı çamurdan düşük sıcaklıkta manyetik zeolit sentezlenmesi konulu makaleden yola çıkılmıştır. Bunun için de farklı oranlarda kırmızı çamur ve uçucu kül karışımı NaOH ilavesi ile kül fırınında yakmışlardır. Daha sonra yine farklı sıcaklıklarda üretilen malzemeler 4 gün süre ile inkübe edilmiştir. Bu modifikasyonlar neticesinde manyetik karakterli X ve A tipi zeolit geliştirdiklerini XRD, manyetizasyon, SEM ve EDX ölçümleri ile ispatlamışlardır. Uçucu külden X tipi zeolit gelişimi esnasındaki reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Ojha ve diğ., 2004):



Alkali konsantrasyonu, proses süresi ve sıcaklığı, uçucu küllerin mineralojik yapısı ve morfolojik özellikleri uçucu küllerden zeolit gelişiminde önemli parametrelerdir. Hidrotermal procesten sonra çözünen amorf Al_2O_3 ve SiO_2 'nin sırasıyla çeşitli formlarda $[Al(OH)_4]^-$ ve $[SiO_3]^{2-}$ ile oligomerizasyonlar oluşturması ve küresel tane yüzeylerine silikat ve alüminatların çökmesi nedeniyle farklı zeolitlerin oluşmasını jelleşme ve dönüşüm prosesi sayesinde sağlar. Farklı karakterdeki zeolitlerin oluşumu ortamdaki alkali konsantrasyonua bağlıdır, Zeolit P düşük alkali konsantrasyonlarda oluşurken, hidroksisodalit yüksek alkali konsantrasyonlarında meydana gelmektedir. Hidrotermal işlem esnasındaki sıcaklığın artması da Na-filipsit, Zeolit-A ve hidroksisodalit oluşumunu sağlamaktadır (4M NaOH konsantrasyonunda). Uçucu külden Al_2O_3 ve SiO_2 'nin liç verimi, uçucu külün camsı fazının ve zeolit fazının çökmesine bağlıdır. Alkali konsantrasyonunun ve sıcaklığın artışı camsı fazın çözünmesi için gereklidir. Ancak yüksek sıcaklık ve uzun proses süresi SiO_2 'nin çözünmesini düşürmektedir. Bu da zeolit oluşumu için avantaj sağlamaktadır (Jiang ve diğ., 2015). Bu reaksiyonlarla ortamdaki kırmızı çamurdan çözünen demir iyonlarının gelişen zeolit kristal kafesine girmesi sonucunda manyetik zeolitler elde edilmiş olur ve adsorpsiyondan sonra bir magnet ile sudan uzaklaştırılması kolaylaştırılmış olur. Bu çalışmanın ışığında bu tez çalışmasında kırmızı çamur ve uçucu kül karışımından efektif bir adsorbent elde edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada öncelikle uçucu kül (UK) ve kırmızı çamur (KÇ) 1-1 oranı sabit tutulmuş ve ısı işlemde kimyasal katkıların etkisi araştırılmıştır. Bu katkılar, 4 ml su, 1M 4 mL NaOH, 1M 4 mL Na_2SO_4 , 1M 4 mL NaCl 1:1 katı sıvı oranında ilave edilmiştir (Pengthamkeerati ve diğ., 2008; Zhang ve diğ., 2011; Belviso ve diğ., 2015). Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.14'de verilmiştir. Buna göre en iyi sonuç NaOH ilavesinde elde edilmiştir. Karşılaştırma amacıyla Çizelge 6.15'de uçucu kül ve kırmızı çamurun ayrı ayrı $400^\circ C$ ısı işlem uygulaması ile elde edilen adsorpsiyon sonuçları verilmiştir. Buna göre modifiye edilen adsorbentlerin hiçbirisi arsenik açısından tek başına kırmızı çamurun kapasitesinin (100.28 mg/g) üzerine çıkmamıştır. Denenen katkıların içerisinde en iyi sonucu NaOH verdiği için bundan sonraki deneylerde NaOH molar konsantrasyonu ve hacimce miktarı üzerine çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.16 ve 6.17'de verilmiştir. Buna göre 0.5 M NaOH 1 ml (katı -sıvı oranı 4-1) olacak şekilde $400^\circ C$ 'de iki saat ısı işlem görmesi sonucunda KÇ-UK adorbentinin kapasitesinin As için 79.3 mg/g'dan 117.97 mg/g'a çıktığı ve Pb'nin ise 199.39 mg/g olarak adsorpladığı bulunmuştur.

Çizelge 6.14 : KÇ-UK hibrit adsorbentine ilave katkıların adsorpsiyona etkisi.

Katkılar	pH	As Ce. ppm	Pb Ce. ppm	qm As. mg/g	qm Pb. mg/g
Orjinal	10.68	120.7	0.32	79.30	199.68
Su	10.38	114.42	0.10	85.58	199.90
NaOH	10.77	106.77	2.15	93.23	197.85
NaCl	10.20	109.44	0.91	90.56	199.09
Na ₂ SO ₄	10.59	114.42	0.45	85.58	199.55

Çizelge 6.15 : Kırmızı çamur uçucu kül ve KÇ-UK'ün adsorpsiyon kapasitesi.

Adsorbentler	As Ce. ppm	Pb Ce. ppm	qm As. mg/g	qm Pb. mg/g
KÇ-UK	120.7	0.32	79.30	199.68
UK	145.5	0.45	54.50	199.55
KÇ	99.72	0.45	100.28	199.55

Çizelge 6.16 : NaOH konsantrasyonunun KÇ-UK'ün adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

NaOH Kons.	pH	As Ce. ppm	Pb Ce. ppm	qm As. mg/g	qm Pb. mg/g
0.1 M	10.47	110.26	1.28	89.74	198.72
0.5 M	10.61	101.70	1.03	98.30	198.97
1 M	10.77	106.77	0.99	93.23	199.01
4 M	10.93	117.7	2.15	82.30	197.85

Çizelge 6.17 : NaOH miktarının KÇ-UK'ün adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

NaOH miktarı	pH	As Ce. ppm	Pb Ce. ppm	qm As. mg/g	qm Pb. mg/g
1 ml	10.74	82.03	0.61	117.97	199.39
2 ml	10.75	99.16	1.06	100.84	198.94
4 ml	10.77	101.7	1.03	98.30	198.97

NaOH miktarı ve konsantrasyonu belirlendikten sonra ısı işlem sıcaklığı ve süresinin etkisi araştırılmıştır. Buna göre 400°C'de ısı işlem gören hibrit adsorbentlerin 120 dakikaya kadar adsorpsiyon kapasitesi artmış, sürenin daha da uzaması negatif bir etki yaratmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.18'de görülmektedir. Daha sonra 120 dakika sabit tutularak farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.19'da verilmiştir. Buna göre sıcaklığın 200°C'den 400°C'ye çıkması pozitif bir etki yaparken daha da artırılması yeniden negatif bir etkiye sebep olmuştur. Isıl işlem ile ilgili optimum şartlar (0.5M 1 ml NaOH- 4 g KÇ-UK, 400°C 120 dakika) belirlendikten sonra kırmızı çamur ve uçucu külün oranları değiştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 6.20'de sunulmuştur. Buna göre KÇ-UK hibrit adsorbentindeki kırmızı çamur oranı arttıkça arseniği adsorplama kapasitesi 115.60

mg/g dan 120 mg/g'a çıkmış, kurşunu adsorplama kapasitesi 199.25 mg/g dan 199.07 mg/g'ye düşmüştür. Her iki iyonun adsorpsiyonunda birbirine zıt sonuçlar elde edildiği için 1:1 oranında çalışılmaya devam edilmiştir. İnkübasyon sıcaklığı bir diğer parametre olarak çalışılmıştır. Elde edilen 1:1 oranındaki karıştırılan KÇ-UK hibrit adsorbenti 35, 40 ve 45°C sıcaklıklarda inkübe edilmiştir. Ancak inkübasyonun olumlu katkısı olmadığı Çizelge 6.21'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.18 : Isıl işlem süresinin KÇ-UK'ün adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Isıl işlem Süresi, dak	pH	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
30	10.75	95.83	0.49	104.17	199.51
60	10.75	93.71	0.77	106.29	199.23
90	10.75	91.23	0.97	108.77	199.03
120	10.74	82.03	0.61	117.97	199.39
240	10.74	96.81	0.89	103.19	199.11

Çizelge 6.19 : Isıl işlem sıcaklığının KÇ-UK'ün adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Isıl işlem Sıcaklığı, °C	pH	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
200	10.75	93.53	0.40	106.47	199.60
400	10.75	82.03	0.61	117.97	199.39
600	10.74	97.07	1.52	102.93	198.48
800	10.75	97.43	0.94	102.57	199.06

Çizelge 6.20 : KÇ-UK oranlarının değişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

Karışım Oranı (KÇ:UK)	pH	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
2:1	10.55	79.12	0.93	120.88	199.07
1:1	10.75	82.03	0.61	117.97	199.39
1:2	10.80	84.40	0.75	115.60	199.25

Çizelge 6.21 : KÇ-UK'ün inkübasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

İnkübasyon Sıcaklığı, °C	pH	As Ce, ppm	Pb Ce, ppm	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
-	10.75	82.03	0.61	117.97	199.39
35	10.65	85.90	0.76	114.10	199.24
40	10.65	87.87	1.34	112.13	198.66
45	10.65	91.23	0.79	108.77	199.21

Üretilen hibrit adsorbentlere manyetik ayırma testleri uygulanmıştır. Bu ürünlerin düşük duyarlılıkta manyetik özelliği olduğu saptanmıştır. Manyetik adsorbentlerin sulardaki zararlı iyonları adsorpladıktan sonra suyun temizlenmesi için

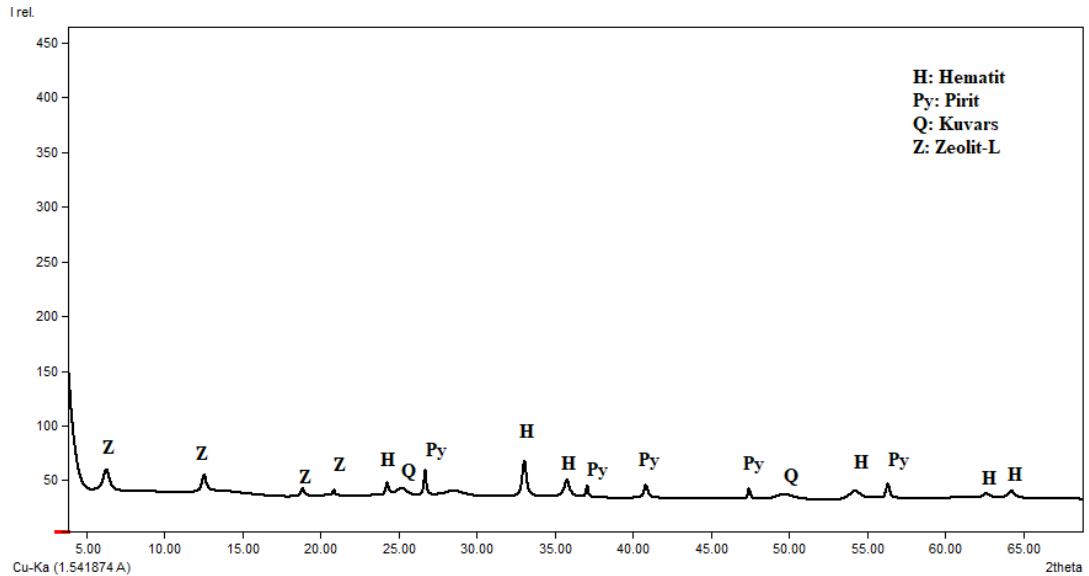
uzaklaştırılması veya kazanılıp yeniden kullanılabilmesi açısından yüksek oranda kullanım kolaylığı bulunmaktadır. Bu açıdan üretilen hibrit adsorbentlerin manyetik duyarlılık göstermesi avantajlı bir durum olmaktadır.

6.2.3 Hibrit adsorbentlerin yapısal analizleri

Atıklardan üretilen hibrit adsorbentlerin yapısal analizleri SEM, EDX, XRD, BET, TG-DTA ve FT-IR analizleri aşağıda verilmiştir.

6.2.3.1 KÇ-AP-KA hibrit adsorbenti

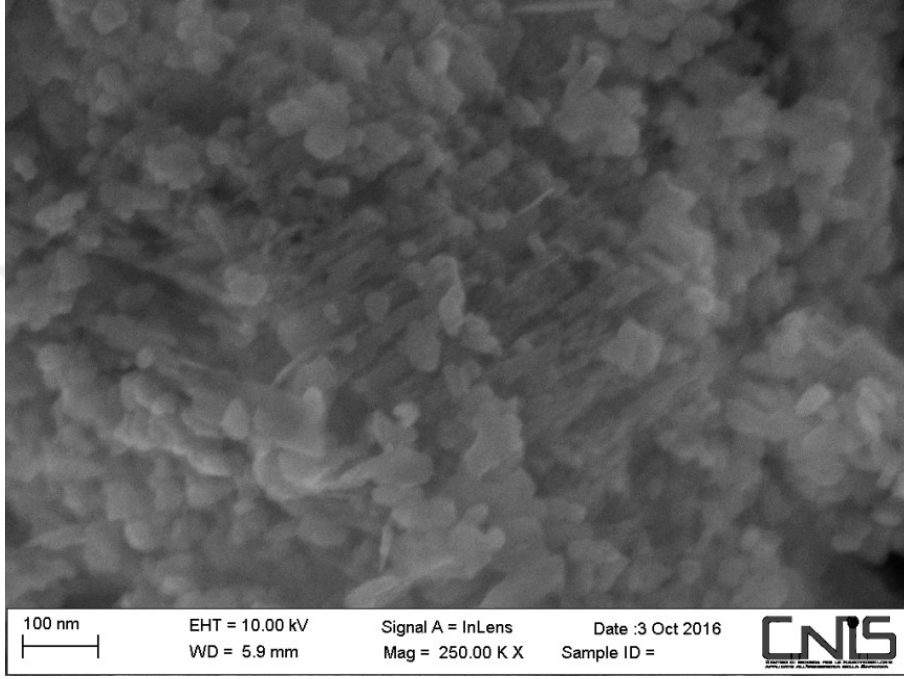
KÇ-AP-KA ile oluşturulan en iyi hibrit adsorbentin (1:1:1/2 oranında, su katkılı, iki saat 400°C de muamele edilmiş) XRD analizi Şekil 6.12’de yer almaktadır. Bu analize göre, yeni üretilen hibrit adsorbentin yapısında hematit, kuvars, pirit ve Zeolit-L mineralleri yer almaktadır. Yapısındaki kuvars veya silikat hem her üç mineralden kaynaklı, pirit atık piritten, hematit kırmızı çamurdan ve pirit ile kırmızı çamurun reaksiyona girmesinden dolayı yeni oluşan hematitlerden meydana gelmektedir. Bu üç mineralin orjinallerinde saptanmayan Zeolit-L’nin minerallerin sıcaklıkla birlikte reaksiyona girmesi sonucu oluştuğu anlaşılmaktadır. SEM analizinde görülen çubuk tipi yapıların Zeolit-L olduğu belirlenmiştir. Literatürde bu tür oluşumlardan bahsedilmektedir (Wang ve diğ., 2009).



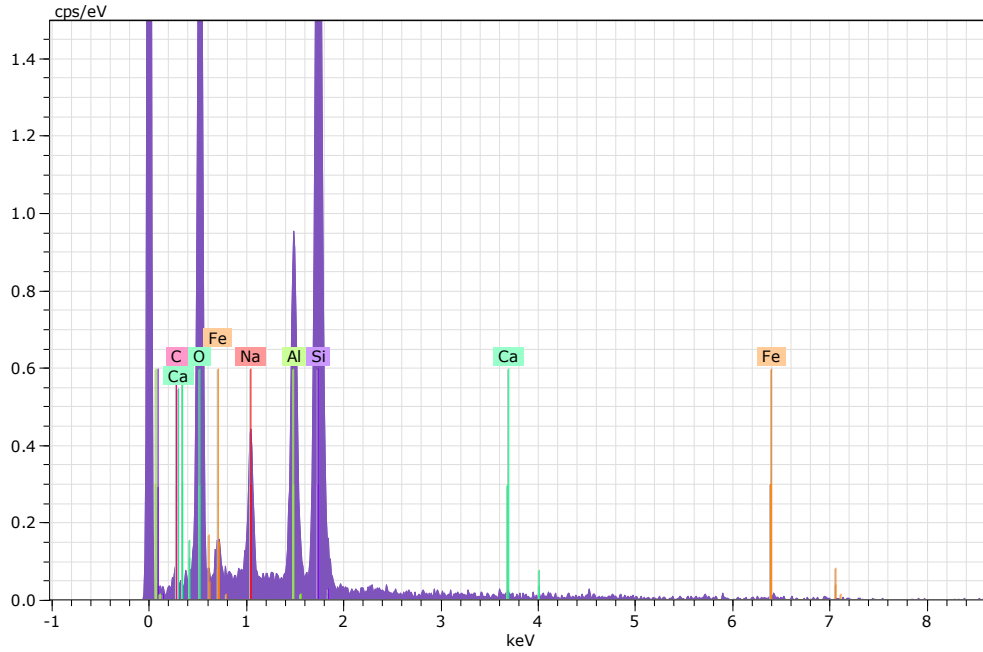
Şekil 6.12 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentin XRD analizi.

Hibrit adsorbentin SEM analizi Şekil 6.13’de verilmiştir. Buna göre oluşturulan yeni hibrit adsorbentin yapısında köşeli küresel ve çubuk tipi yapıların varlığı göze çarpmaktadır. Köşeli dörtgen taneciklerin boyutu 38 nm ile 73 nm arasında

değişirken, çubuk tipi tanelerin uzunluğunun 220 nm, genişliğinin ise 35 nm civarında olduğu görülmektedir. Şekil 6.14’de EDX analizi yer almaktadır. Hibriti oluşturan diğer atıklarla karşılaştırmalı EDX analizi ise Çizelge 6.14’de verilmektedir. Buna göre S ve C içeriği uygulanan ısıl işlem nedeniyle kömür içeriğine göre daha düşük çıkmıştır. Zeolitlerde aktif proton bölgelerinin oranını ifade eden Si/Al oranı ise 0.4 bulunmuştur.



Şekil 6.13 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentin SEM analizi.

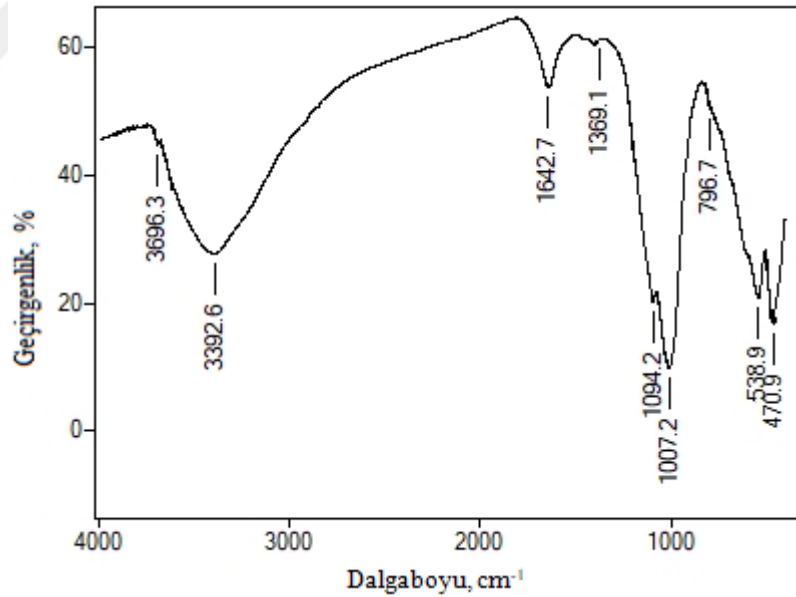


Şekil 6.14 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentin EDX analizi.

Çizelge 6.22 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentini oluşturan atıklarla karşılaştırmalı EDX analizi (wt%: ağırlıkça).

Element, wt%	KÇ	AP	KA	KÇ-AP-KA
Fe	24.84	12.78	2.30	6.27
Al	10.75	7.00	8.36	19.50
Si	10.89	11.47	17.61	9.46
S	0.30	9.90	0.57	0.55
Ti	2.59	0.24	-	-
Ca	0.79	1.20	0.51	0.99
Mg	0.30	3.52	0.71	-
Na	9.33	0.89	0.12	7.22
O	40.43	49.32	44.79	53.90
C	-	0.90	22.08	2.11

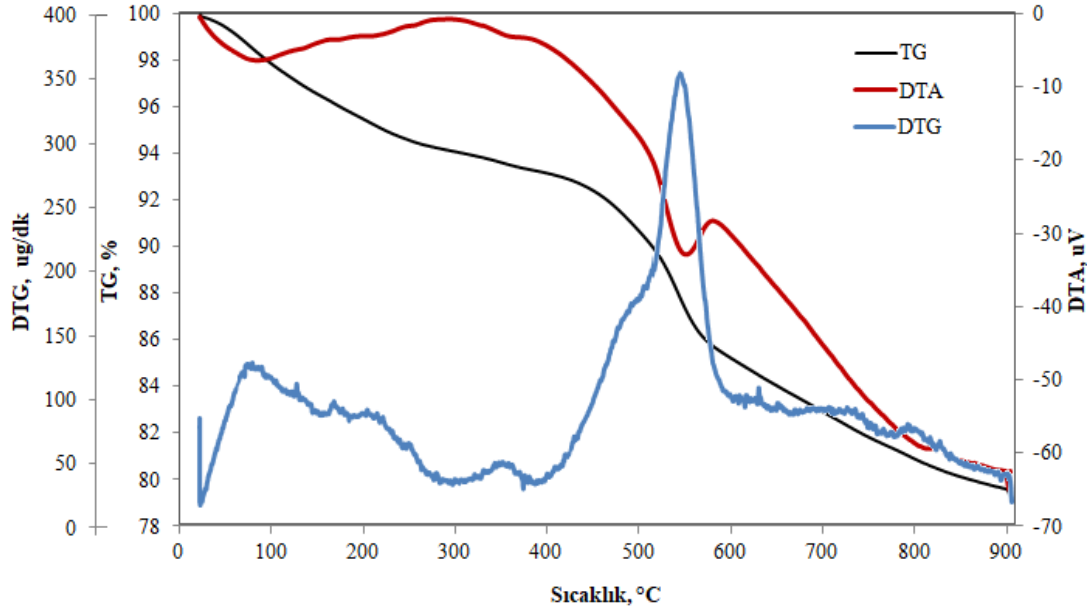
Şekil 6.15’de ise FT-IR analizi yer almaktadır. Bu analizde yer alan 3696 cm^{-1} sodyuma bağlı OH grubu gerilim titreşimini, 3392 cm^{-1} piki diğer su moleküllerini göstermektedir. 1642.7 cm^{-1} piki zeolitın kanallarındaki su moleküllerinin eğilme titreşimlerini göstermektedir. 796.7 cm^{-1} piki O-Si-O, O-Al-O gerilim titreşimini, 470 cm^{-1} piki silikatlı yapılarda Si-O eğilme titreşimini göstermektedir. 538.9 cm^{-1} piki beş veya altı haneli bir halkanın zeolitın yapısında olduğunu göstermektedir.



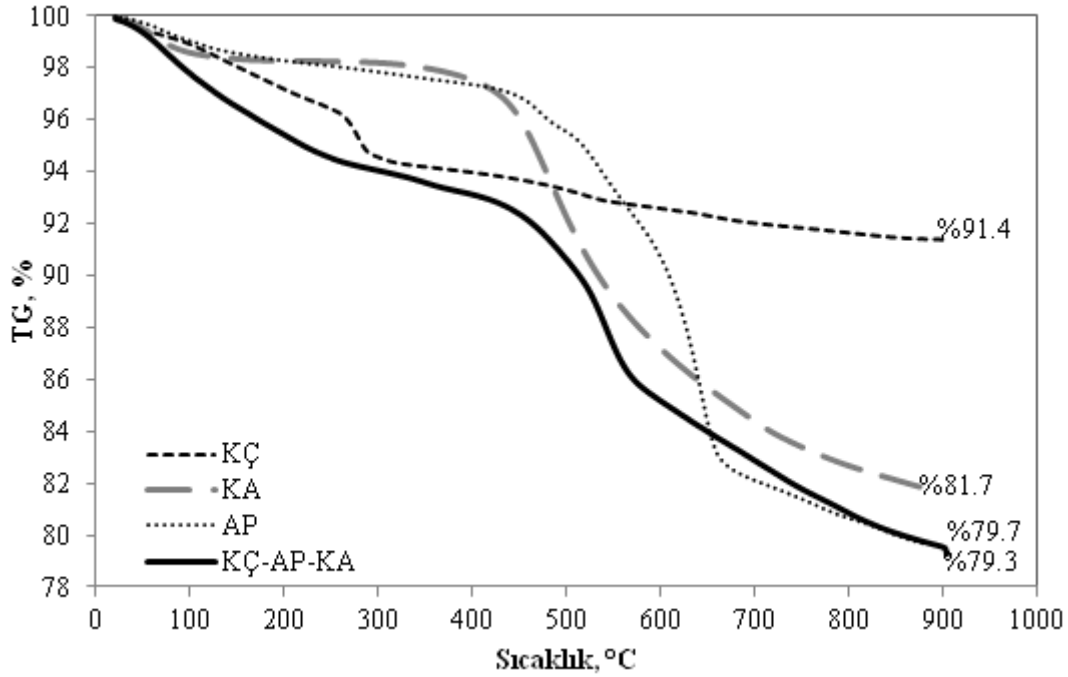
Şekil 6.15 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentin FT-IR analizi

Şekil 6.16’da hibrit adsorbentin TG-DTA-DTG analizi verilmektedir. Buna göre adsorbent 100°C ’ye kadar fiziksel suyunu kaybetmektedir, kütle kaybı %2.7’dir. Daha sonra bünye suyunu kaybederken, 546°C ’de ekzotermik bir reaksiyon meydana gelmektedir. Bu reaksiyon demir sülfürlerin oksitlenmesi ve yapısındaki karbonun yanmasından ileri gelmektedir. Toplam kütle kaybı %20.7 olarak bulunmuştur. Şekil

6.17’de hibrit adsorbentin TG analizi kendisini oluşturan atık adsorbentlerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. TG analizine göre, yeni oluşturulan KÇ-AP-KA hibrit adsorbentin toplamda kütle kaybı %20.7 olarak bulunmuştur. Kendisini oluşturan atıkların toplam kütle kaybı kırmızı çamurda %8.6, kömür yıkama atığında %18.3 ve atık piritte ise %20.3 olarak bulunmuştur. Buna göre hibrit adsorbentin toplam kütle kaybı kendisini oluşturan atıkların hepsinden daha fazladır.



Şekil 6.16 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentinin TG-DTA-DTG analizi.



Şekil 6.17 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentin karşılaştırmalı TG analizi.

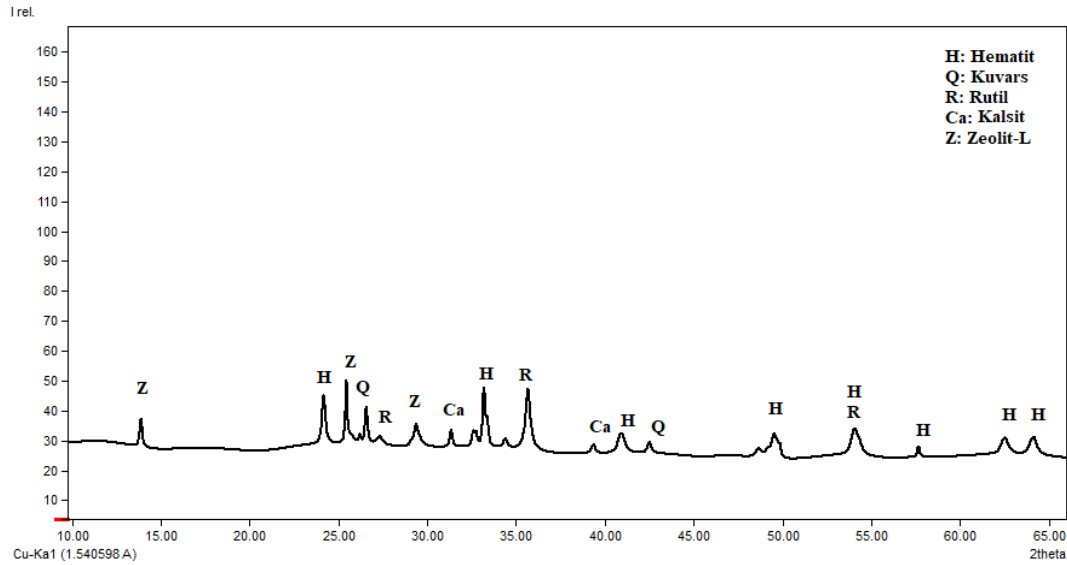
Çizelge 6.23’de ise karşılaştırmalı yüzey alanı analizleri verilmiştir. Buna göre toplam yüzey alanı 11.32 m²/g olarak hibrit adsorbentin mikropor alanı 2.17 m²/g olarak bulunmuştur. Mikropor alanının kendisini oluşturan atıklardan çok daha yüksektir. Bu nedenle yüzey alanı kırmızı çamurdan daha küçük olmasına rağmen, mikropor alanı daha fazla olduğundan daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Çizelge 6.23 : KÇ-AP-KA hibrit adsorbentinin karşılaştırmalı yüzey alanı analizi.

Adsorbent	Yüzey Alanı, m ² /g	Mikropor Alanı, m ² /g	Por Çapı, nm	Por Hacmi, cm ³ /g
Kırmızı Çamur	17.98	1.83	15.99	0.072
Atık Pirit	4.40	0.61	14.81	0.016
Kömür Atığı	6.55	0.17	10.17	0.017
KÇ-AP-KA	11.32	2.17	5.09	0.034

6.2.3.2 KÇ-UK hibrit adsorbenti

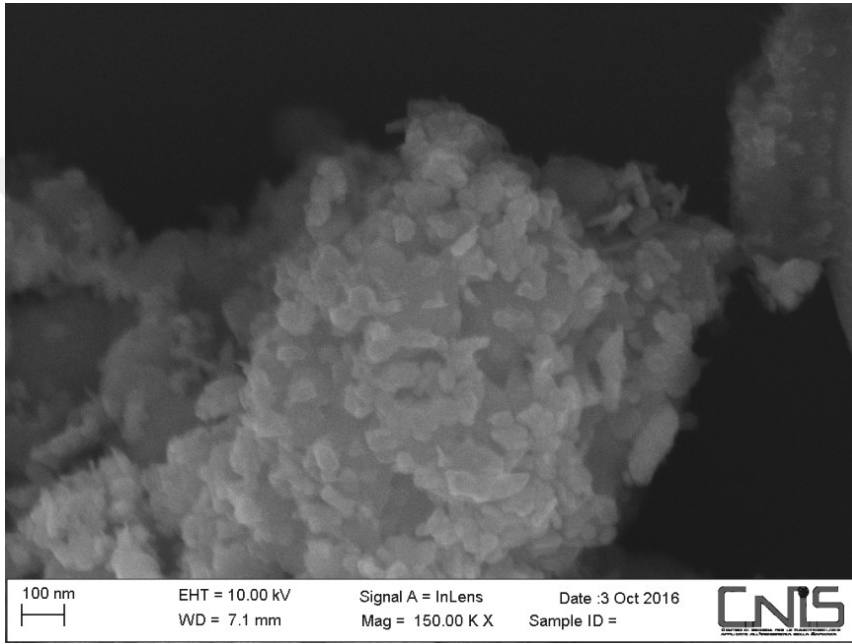
Kırmızı çamur ve uçucu külden oluşturulan hibrit adsorbentin (1:1 oranında 0.5 M 1 ml NaOH, 400°C 120 dakika) XRD analizi Şekil 6.18’de verilmektedir. Bu analize göre, yeni hibrit adsorbentin yapısında hematit, kuvars, rutil, kalsit ve zeolit-L mineralleri yer almaktadır. Yapısındaki hematit ve rutil kırmızı çamurdan, kalsit ve kuvars uçucu külden gelmektedir. Zeolit-L ise önceki hibrit adsorbentte olduğu gibi sıcaklıkla birlikte oluşan yeni bir mineral yapısıdır.



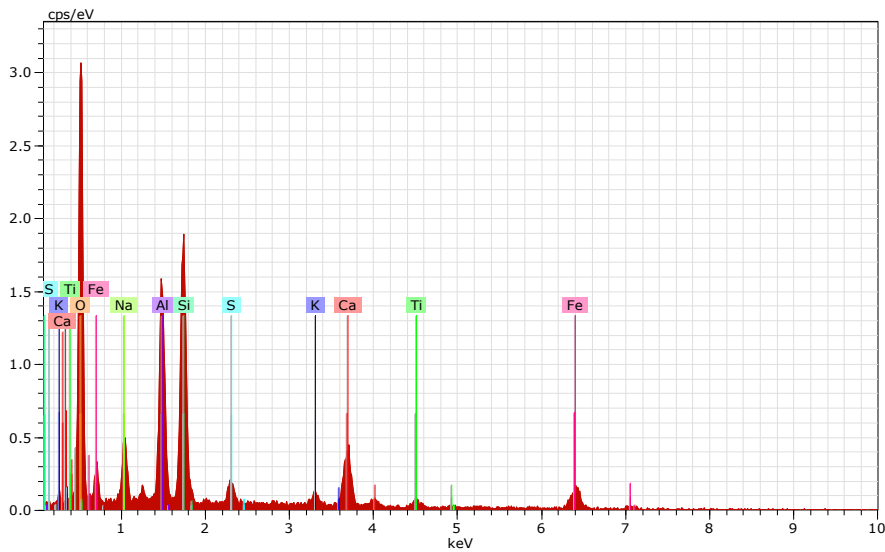
Şekil 6.18 : KÇ-UK hibrit adsorbentin XRD analizi.

Hibrit adsorbentin SEM görüntüsü Şekil 6.19’da verilmiştir. Buna göre yapısında 2D yapı ve tek tabakalı eliptik ve çentikli yapıların olduğu göze çarpmaktadır. Eliptik partiküllerin tanecik boyutunun 50 ile 127 nm arasında, ortalamalarının ise 80 nm

olduğu saptanmıştır. Şekil 6.20’de EDX analizi yer almakta, hibriti oluşturan diğer atıklarla karşılaştırmalı EDX analizi Çizelge 6.24’de verilmektedir. Sodyum içeriğinin başlangıç malzemelerden daha yüksek olması ısıl işlem sırasında ortama ilave edilen NaOH’ten kaynaklanmaktadır. Si/Al oranı 1.25 bulunmuştur. XRD analizine göre yapısındaki zeolit oranı diğer hibrit adsorbente göre düşüktür. Uçucu külün yapısındaki yüksel kalsiyum içeriğine göre de hibrit adsorbentteki kalsiyum içeriği daha düşük bulunmuştur. Isıl işlemde otürü de yapısında karbon içeriğine rastlanmamıştır.



Şekil 6.19 : KÇ-UK hibrit adsorbentin SEM analizi.

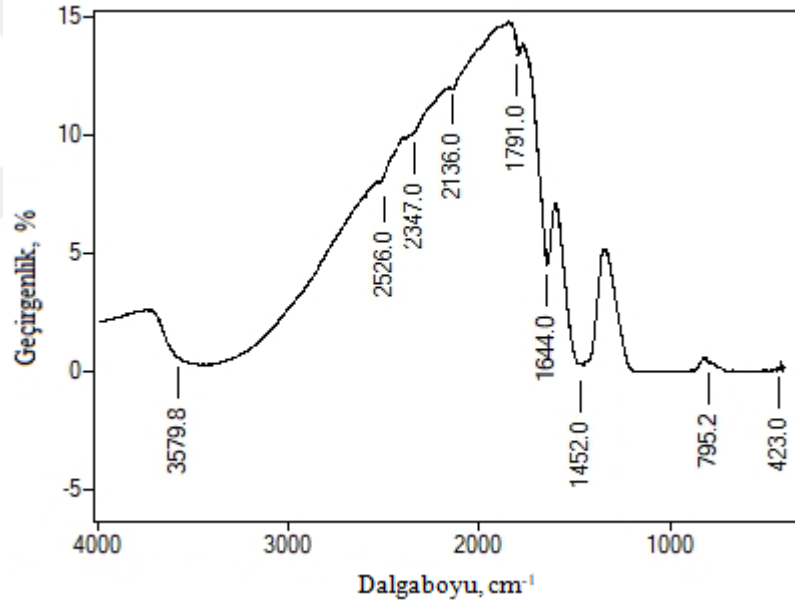


Şekil 6.20 : KÇ-UK hibrit adsorbentin EDX analizi.

Çizelge 6.24 : KÇ-UK hibrit adsorbentinin karşılaştırmalı EDX analizi.

Element, wt%	KÇ	UK	KÇ-UK
Fe	24.84	2.60	10.27
Al	10.75	9.60	10.68
Si	10.89	19.62	13.12
S	0.30	4.23	1.41
Ti	2.59	-	1.47
Ca	0.79	15.18	3.33
Mg	0.30	0.73	0.43
Na	9.33	0.26	11.66
O	40.43	43.98	47.75
C	-	0.52	-

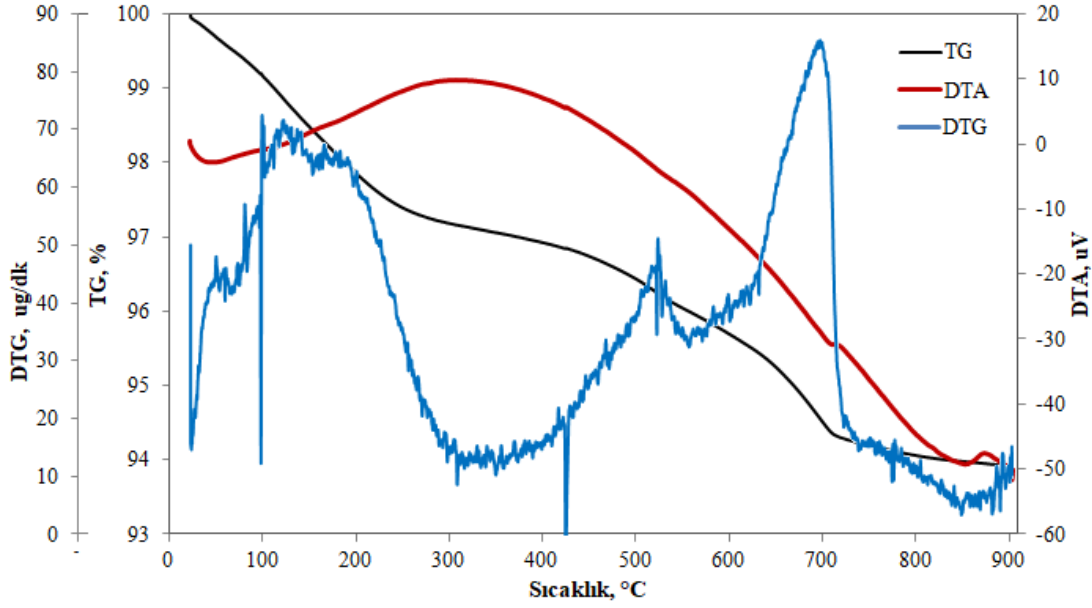
Şekil 6.21’de hibrit adsorbentın FT-IR analizi yer almaktadır. Bu analizde yer alan 3598, piki fiziksel bağlı su molekülünü, 1644 cm^{-1} piki ise zeolit yapısındaki su moleküllerini göstermektedirler. 795.2 cm^{-1} piki O-Si-O ve O-Al-O gerilimini göstermektedir.



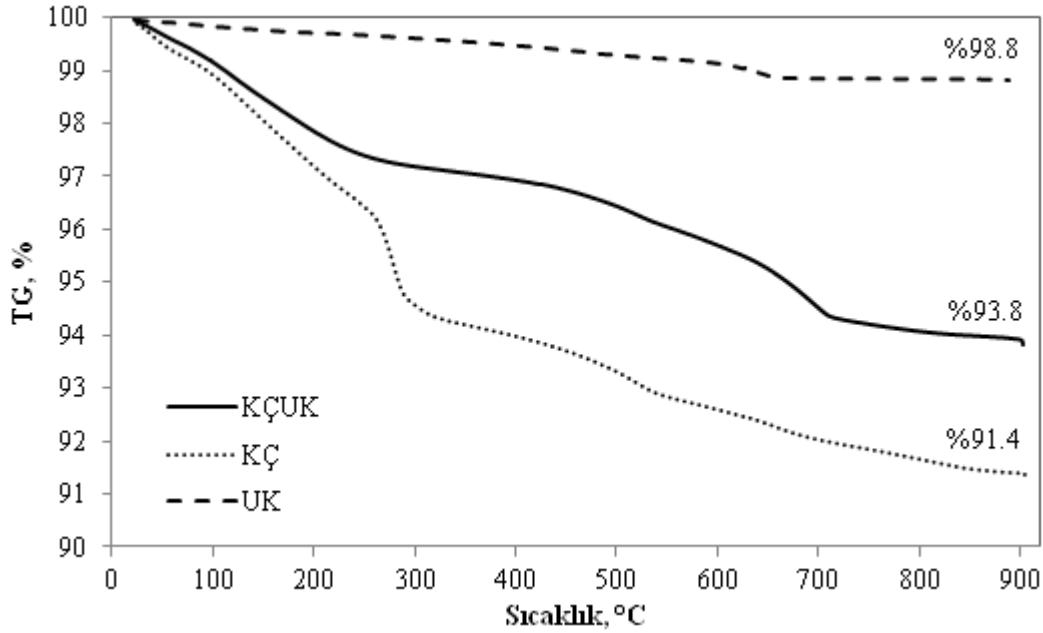
Şekil 6.21 : KÇ-UK hibrit adsorbentinin FTIR analizi.

Şekil 6.22’de hibrit adsorbentın TG-DTA-DTG analizi verilmektedir. Toplamda %6.2 kütle kaybı olmuştur. Yüzeyindeki ve bünyesindeki su kaybı 300°C’ye kadar %3 olarak tespit edilmiştir. 300 ile 700°C arasında %2.6 kütle kaybı olmuştur. 693°C’de gerçekleşen ekzotermik pik yapısındaki CaCO_3 ’ın parçalanarak CaO’e dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 6.23’de hibrit adsorbent, kırmızı çamur ve uçucu külün karşılaştırmalı TG analizleri verilmiştir. Buna göre hibrit adsorbent kütle kaybının kırmızı çamurun kütle kaybından daha az, uçucu külden ise çok daha

fazla olduğu görülmektedir. Hibrit adsorbentin TG eğrisi uçucu külün TG eğrisi ile yüksek oranda benzerlik göstermektedir.



Şekil 6.22 : KÇ-UK hibrit adsorbentin TG-DTA Analizi.



Şekil 6.23 : Adsorbentlerin karşılaştırmalı TG analizi.

Çizelge 6.25'de ise karşılaştırma yapmak amacıyla atıkların tek tek ve yeni üretilen KÇ-UK hibrit adsorbentinin yüzey alanı, por çapı/hacmi ve dağılımı hakkında bilgi verilmektedir. Buna göre yeni oluşturulan adsorbentin kırmızı çamurdan daha büyük yüzey alanına sahip olduğu ve bu yüzey alanının mikroporların artmasına bağlı olduğu anlaşılmaktadır. SEM analizinde de görüldüğü üzere atık karışımı ile

nanoyapılı yeni bir adsorbent üretilmiştir. Bu yeni adsorbent, kendisini oluşturan malzemelerden daha fazla yüzey alanına sahip ve yeni oluşumlar içerdiği için adsorpsiyon kapasitesi de tek tek kullanımlarına göre daha iyi olmuştur.

Çizelge 6.25 : Adsorbentlerin yüzey alanları.

Adsorbent	Yüzey Alanı, m ² /g	Mikropor Alanı m ² /g	Por Çapı, nm	Por Hacmi, cm ³ /g
Kırmızı Çamur	17.98	1.83	15.99	0.072
Uçucu Kül	1.25	0.09	11.81	0.004
KÇ-UK	32.51	23.98	38.31	1.971

6.3 Nanoadsorbent Üretimi

Mineral atıklardan nano boyutta adsorbent üretimi çalışmaları Roma Sapienza Üniversitesi endüstriyel kimya (Università Sapienza, Dipartimento di Chimica Industriale) bölümünde yapılmıştır.

Çalışmanın bu kısmında pirit küllerine liç işlemi uygulanarak elde edilen Fe açısından zengin çözelti ile Mn içeren sıyırma çözeltisi kullanılarak nano yapılı MnFe₂O₄ elde edilmesi araştırılmıştır. Mn içeren sıyırma çözeltisi Roma Sapienza Üniversitesi Endüstriyel Kimya Laboratuvarında araştırılmakta olan atık pillerden değerli metal elde etme projesinde üretilmiştir. Üretimin akım şeması şekil 4.9'da çözeltinin analizi Çizelge 4.9'da verilmiştir. Diğer bir hedef ise yine pirit küllerinden ve mermer tozlarından nano yapılı CaFe₂O₄ elde edilmesidir. Pirit külünden elde edilen liç çözeltisinin, analizi 4.13'da verilmiştir. Üretimin akım şeması ise MnFe₂O₄ için Şekil 4.16'da CaFe₂O₄ için ise Şekil 4.17'de verilmiştir.

6.3.1 Manganez ferrit nanopartikül üretimi

Atıklardan nanoadsorbent üretiminin birinci kısmı olan manganez ferrit nanopartikül üretiminde etkili birçok parametre olduğu görülmüştür. Bunlar, başlangıç malzemesi, yüzey aktif (YA) madde miktarı ve ısı işlemin çeşididir. Bu parametreler Mn-nanopartiküllerinin manyetizması, partikül boyutu ve açısından değerlendirilmiştir. En düzgün kristalleşme, en yüksek manyetik özellik gösterme ve en küçük nanoboyuttaki ürünler seçilerek çeşitli analizlerle karakterize edilmiştir. Üretilen manyetik nanopartiküllerin arsenik ve bakır adsorpsiyonu incelenmiştir. Yüzey aktif madde (YA) olarak dietil trimetil amonyum bromid (DTAB), polivinil pirolidin

(PVP), sodyum dodesil sülfat (SDS) ve sitrik asit (CA) kullanılmıştır. Deneysel parametreler Çizelge 6.26’da verilmektedir.

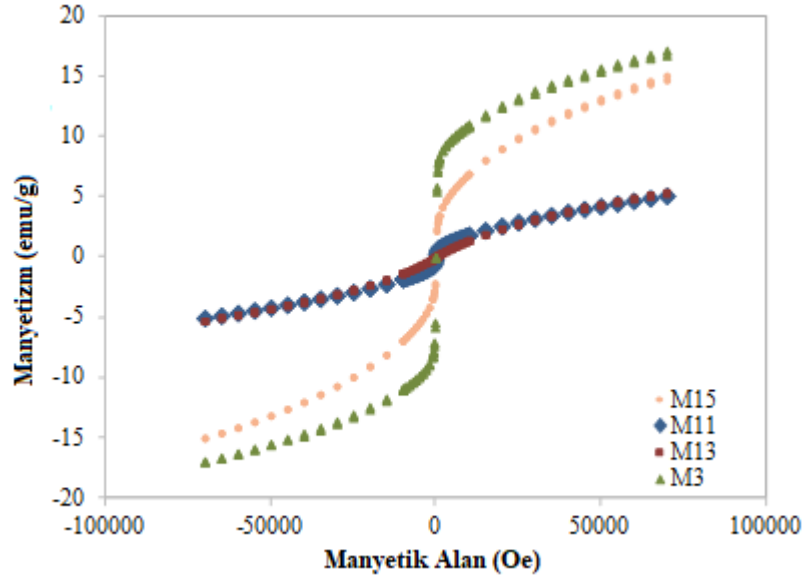
Çizelge 6.26 : MnFe₂O₄ üretiminde deneysel parametreler ve örnek kodları.

Örnek Kodu	Isıl İşlem	Başlangıç Malzemesi	Fe:/Mn Mol Oranı	YA/Fe Mol Oranı	YA Madde
M11	Mikrodalga	Fe/Mn Sentetik	2	0.5	DTAB
M12	Otoklav	Fe/Mn Sentetik	2	0.5	DTAB
M13	Mikrodalga	Fe-Atık Mn-Sentetik	2	0.5	DTAB
M14	Çöktürme	Fe/Mn Sentetik	2	0.5	DTAB
M15	Mikrodalga	Fe-Sentetik Mn-Atık	2.8	0.5	DTAB
M23	Mikrodalga	Fe/Mn Atık	2.8	0.0	DTAB
M24	Çöktürme	Fe/Mn Atık	2.8	0.5	DTAB
M3	Mikrodalga	Fe/Mn Atık	2.8	0.5	DTAB
M4	Mikrodalga	Fe/Mn Atık	2.8	0.2	DTAB
M60	Otoklav	Fe/Mn Atık	2.8	1.0	DTAB
M63	Otoklav + 300°C ısıtıl işlem	Fe/Mn Atık	2.8	1.0	DTAB
M65	Otoklav + 500°C ısıtıl işlem	Fe/Mn Atık	2.8	1.0	DTAB
M67	Otoklav + 700°C ısıtıl işlem	Fe/Mn Atık	2.8	1.0	DTAB
M71	Mikrodalga	Fe/Mn Atık	2.8	1.0	DTAB
M72	Mikrodalga	Fe/Mn Atık	2.8	1.0	PVP
M73	Mikrodalga	Fe/Mn Atık	2.8	1.0	SDS
M74	Mikrodalga	Fe/Mn Atık	2.8	1.0	CA

6.3.1.1 Başlangıç malzemesinin etkisi

Başlangıç malzemesinin etkisinin araştırıldığı deneylerde mikrodalgada üretilen dört farklı nanopartiküllerin manyetizması incelenmiştir. Bu nanopartiküllerin sentezinde başlangıç malzemesi olarak sentetik Fe ve sentetik Mn (M11), atık Fe ve sentetik Mn (M13), sentetik Fe ve atık Mn (M15) atık Fe ve atık Mn (M3) olarak belirlenmiştir. Deney koşulları Çizelge 6.26’da verilmiştir. Bu deneylerde başlangıç malzemesi olarak Fe₂(SO₄)₃ ve MnSO₄ tuzları, atık Fe ve atık Mn çözeltileri, ısıtıl işlem olarak mikrodalga kullanılmıştır. Deney koşulları ve sonuçlarında metal tuzları ile hazırlananlar sentetik, atık malzemelerin liçinden hazırlananlar ise atık olarak isimlendirilmiştir. Şekil 6.24’de başlangıç malzemesine göre manyetizmanın değişimi görülmektedir. Buna göre en yüksek manyetizma hem Fe hem de Mn

kaynağı atık çözeltiler olan ürünlerde 16.8 emu/g olarak ölçülmüştür. En düşük manyetizma ise her iki kaynak da sentetik tuzlarla hazırlandığında 5.23 emu/g olarak ölçülmüştür. Mn kaynağı sentetik tuzdan atık çözeltilere değiştirildiğinde, manyetizma belirgin bir şekilde artmıştır. Bunun sebebi de Mn içeren atık çözeltisinin Mn'den başka metalleri de (Cu, Zn) içermesidir.

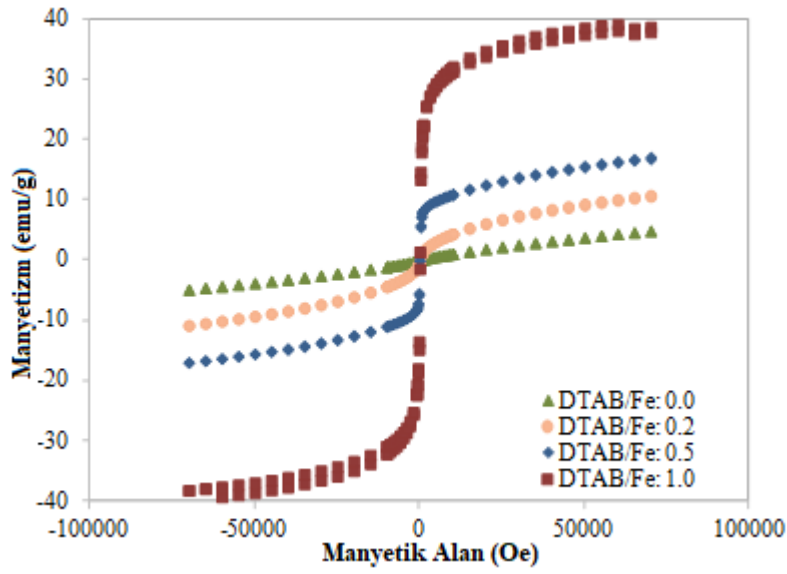


Şekil 6.24 : Başlangıç malzemesinin $MnFe_2O_4$ 'ün manyetizmasına etkisi.

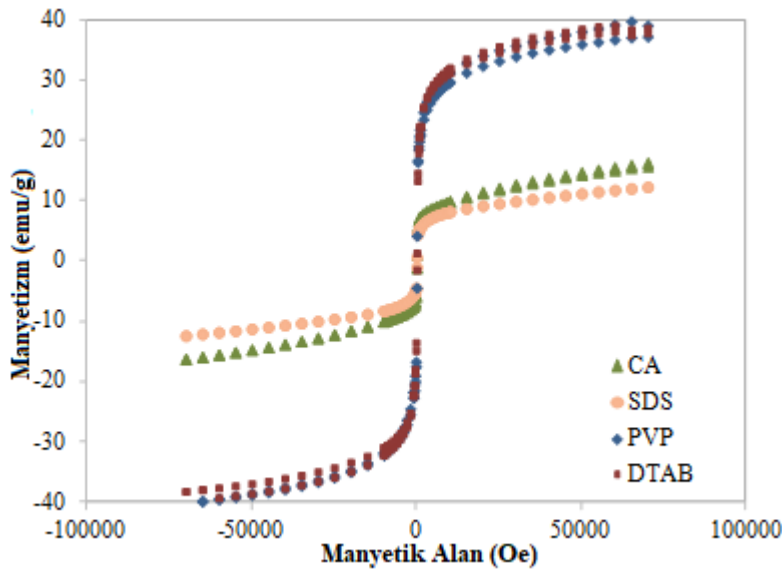
6.3.1.2 Yüzel aktif maddenin miktarı ve türünün etkisi

Yüze aktif madde genellikle inorganik malzemenin morfolojisini ve boyutunu düzenlemek için kullanılır ve tanelerin yüzeyine adsorplanarak yüzey enerjisini düşürür. Ayrıca aglomerasyon ve agregasyonu kontrol etmeye yardımcı olur (Chen ve diğ., 2012). Bu kapsamda ilk olarak DTAB:Fe mol oranı dört deneyde gerçekleştirilmiş (M23, M4, M3, M71) ve şartları Çizelge 6.26'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.25'de görülmektedir. Buna göre DTAB'ın molar konsantrasyonu arttıkça $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin manyetizmasında belirgin bir değişiklik olduğu, DTAB:Fe oranı 1:1 olduğunda en yüksek manyetizmaya ulaşıldığı saptanmıştır. Literatürde belirtildiği üzere, yüzey aktif maddeler tane kation dağılımı üzerinde etkilidir ve bu da mikroyapısını, morfolojisini ve boyutunu etkilemek suretiyle manyetizmayı etkilemektedir (Chen ve diğ., 2012). DTAB çekirdeklenmesi (nükleasyonu) ve $MnFe_2O_4$ nano partiküllerinin gelişiminde önemli rol oynamakta, yüzey gerilimini düşürmekte dolayısıyla yeni fazların üretimi için daha az enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Mn-Fe-OH tanecikleri negatif yüklü olup,

yüzey aktif maddenin pozitif yüklü DTA^+ iyonlarıyla arasında elektrostatik ilişki oluşmaktadır (Matthew ve Juang, 2007). Yüzey aktif madde burada büyüme kontrol etmekte, $MnFe_2O_4$ taneciklerinin yüzeyini kaplayarak aglomerasyonu önlemektedir (Ji ve diğ., 2004). Yüzey aktif maddelerin türünün etkisini incelemek amacıyla DTAB, PVP, SDS, CA kimyasalları kullanılarak deneyler yapılmıştır (bakınız Çizelge 6.26: M71, M72, M73, M74). Şekil 6.26'da görüldüğü üzere DTAB ve PVP kimyasalları en yüksek manyetizmanın elde edilmesini sağlamıştır. Katyonik ve noniyonik yapıya sahip olan bu kimyasallar yüzeye daha fazla adsorplanarak aglomerasyonu önlemiş ve yüksek manyetik özellik sağlamışlardır.



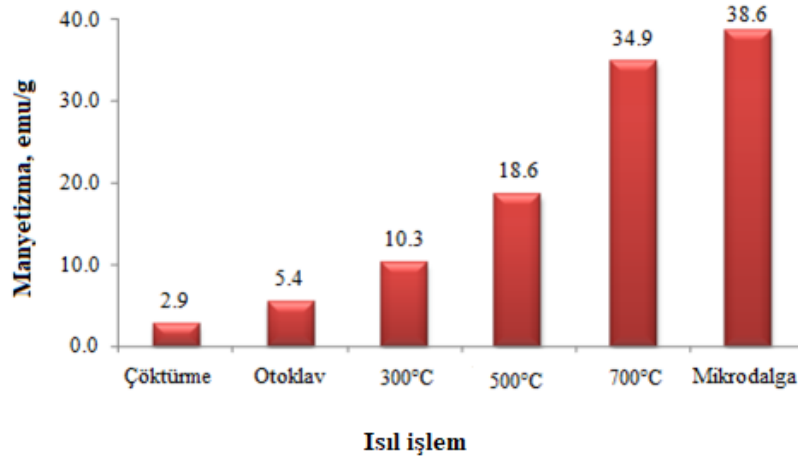
Şekil 6.25 : DTAB/Fe molar oranının manyetizma üzerine etkisi.



Şekil 6.26 : Yüzey aktif maddelerin manyetizma üzerine etkisi.

6.3.1.3 Isıl işlemin etkisi

Isıl işlemin $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin manyetizması üzerine etkisi, çöktürme ve fırında kurutma ($100^\circ C$, 24 sa), otoklav ile muamele ($120^\circ C$, 2 sa), otoklavın ardından $300^\circ C$, $500^\circ C$ ve $700^\circ C$ 'de ısıl işlem (2 sa) ve mikrodalga ile muamelenin ($200^\circ C$, 2 sa) etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 6.27'de verilmektedir. Buna göre en düşük manyetizmayı sadece çöktürülmüş ve fırında kurutulmuş nanopartiküller vermiştir. Uygulanan ısıl işlem sıcaklığı arttıkça metal hidroksitleri metal oksitlere dönüşmekte ve karbon içeriğinin de azalması ile manyetik özellik artmaktadır. Otoklav+ $700^\circ C$ 'de ve mikrodalgada ısıl işlem gören nanopartiküller en yüksek manyetizmaya sahiptir. Mikrodalga yönteminde iki saatte $200^\circ C$ 'de elde edilen manyetizma otoklavda $120^\circ C$ 'de iki saat muamele ve ardından $700^\circ C$ 'de iki saat sinterleme sonucunda ancak elde edilebilmiştir. Böylece mikrodalga yöntemi hem zaman hem de enerji açısından tasarruf ettirmektedir. Ayrıca mikrodalga enerjisi $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin üretimi açısından önemli bir rol oynamaktadır. Ani ve yüksek miktarda verilen enerjinin içeriden dışarı doğru yayılan düzgün dağılımı sayesinde spinel ferritlerin oluşumu hızlanmakta ve N_2 , NO_2 , CO_2 ve H_2O gibi gazların çıkışını da sağlamaktadır (Vijaya ve diğ., 2015).

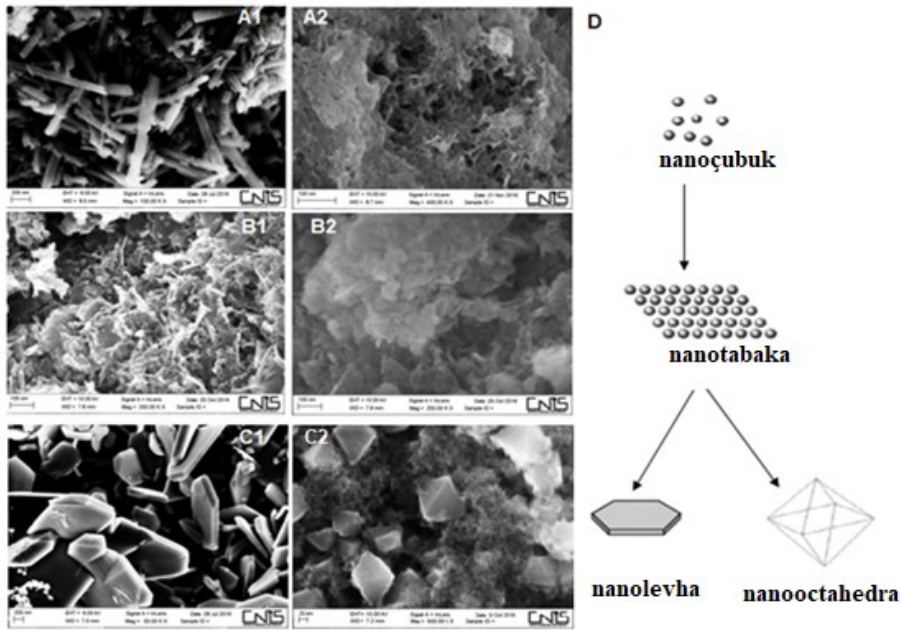


Şekil 6.27 : Isıl işlemin manyetizma üzerine etkisi.

6.3.1.4 Isıl işlemin tane boyutu ve morfolojiye etkisi

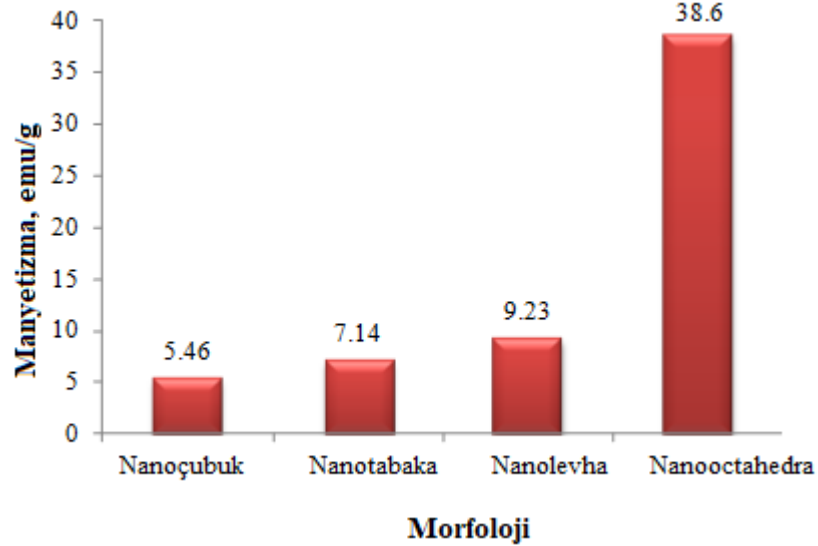
$MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin kristal gelişimini ve düzenini daha iyi anlayabilmek için ısıl işlemin sentetik ve atık başlangıç malzemeleri üzerinde etkisi araştırılmıştır. Şekil 6.28'de farklı tane şekillerinin, çeşitli termal etki ve başlangıç malzemesi ile nasıl geliştiği SEM analizi ve belirgin kristal şekli değişimleri de şematik olarak

gösterilmiştir. Şekil 6.28-A1 $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin metal tuzlarından hazırlanan sentetik örneğini göstermektedir. Bu örnek nanoçubuklardan meydana gelmektedir ve genişlikleri 81.21 nm'dir. Şekil 6.28-B1 aynı metal tuzları ile otoklavda hazırlanan nanopartiküllerin tabakalar halinde, ya da yaprağımsı tek tabakalı düzlemler halinde oluştuğunu göstermektedir. Şekil 6.28-C1 ise mikrodalga muamelesini göstermektedir. Elde edilen levhamsı nanopartiküllerin 108.8 nm kalınlığında, 239 nm genişliğinde 312 nm yüksekliğinde olduğu ölçülmüştür. Atık çözeltilerden hazırlanan $MnFe_2O_4$ nanopartikülleri ise Şekil 6.28'de ikinci kolonda verilmektedir. Buna göre A-2 kodlu SEM analizi, atık malzemelerden hazırlanan nanopartiküllerin kristal bir şekli olmadığını sadece amorf çöktürülmüş hidroksitlerden oluştuğunu olduğunu göstermektedir. B-2 kodlu SEM analizi ise, otoklav ile muamele edilmiş nanopartiküllerin tabaka halinde çiçeksi veya yapraklı yapılara dönüştüğünü göstermektedir. C-2'de gösterilen nanopartiküller ise mikrodalga ile muamele edilmiştir. Bu tanecikler nanooktahedron ya da ters ikizlenmiş piramit görünümündedir. Oktahedronun bir yüzeyindeki iç açılarının herbiri 60° olarak ölçülmüş, 18.8 nm boyutunda bulunmuştur. (111) yüzeye sahip olan oktahedronlar, termodinamik olarak uygun bulunmuştur (Lin ve diğ., 2013). Şekil 6.28-D'de ise kristal gelişiminin şematik bir örneği verilmektedir (Vernekar ve diğ., 2016).

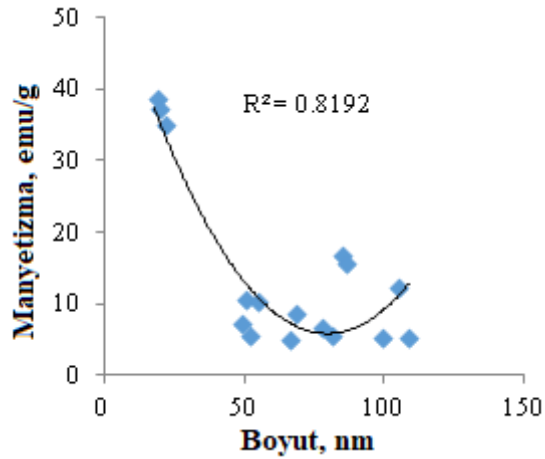


Şekil 6.28 : A1) sentetik çöktürme, A2) atık çöktürme, B1) sentetik otoklav ile muamele, B2) atık otoklav ile muamele, C1) sentetik mikrodalga ile muamele, C2) atık mikrodalga ile muamele, D) kristalizasyon gelişiminin şematik gösterimi.

Tane şekilleri ve manyetizma arasındaki ilişki Şekil 6.29’da verilmektedir. Tane şeklinin manyetizmayı etkileyen bir diğer faktör olması kristal oryantasyonunun ve anizotropinin etkilenmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 6.28’e göre en yüksek manyetizma nanooktahedronlar ile elde edilmiştir. Literatürde sıklıkla dile getirilen bir diğer faktör ise nanopartikül boyutu ile manyetizma arasındaki ters ilişkidir. Bu ilişki Şekil 6.29’da gösterilmektedir. Bu çalışmada elde edilen veriler literatürle uyum sağlamış ve yapılan ters polinom regresyon analizi 0.81 olarak bulunmuştur. Gnanaprakash ve diğ., (2007) süperparamanyetik özelliğe sahip olmak için gerekli olan minimum nanopartikül boyutunu 40.2 nm olarak belirtmişlerdir. Bu tez çalışmasında ise yüksek manyetik özelliğe sahip olan nanopartiküller 22 nm altında bulunmuştur.



Şekil 6.29 : Tane şekline göre manyetizma değişimi.



Şekil 6.30 : Tane boyutu ile manyetizma arasındaki ilişki.

6.3.1.5 Metal salınımı testi

Metal salınımı testlerinin amacı farklı ısı işlemler ile üretilen mangan ferrit nanopartiküllerinin çeşitli ortamlarda adsorbent olarak kullanıldığında oluşabilecek ikincil metallerin salınımını incelemektir. Ayrıca seçilen en kararlı nanopartikülün pH'ya bağlı metal salınımı da takip edilmiştir.

Metal salınımı testleri için sentezlenmiş belirli miktardaki nanopartiküller hedeflenen pH'daki çözeltilere ilave edilerek mekanik karıştırıcı ile 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra katı-sıvı ayrımı yapılarak metal içerikleri analiz edilmiştir. pH'nın ayarlanması için HCl ve NaOH kullanılmıştır. Isıl işlemin metal salınımında etkisinin incelendiği deneylerin sonucu Çizelge 6.27'de verilmiştir. Ortama verilen Mn miktarlarına bakıldığında en yüksek metal salınımı metal tuzları ile mikrodalgada muamele edilerek üretilen M72 kodlu malzemede görülmüştür. Bu üründe mangan ferritlerin yanısı sıra mangan hidrositler de oluşmuş, asidik pH'da çözünerek ortama yayılmaktadır. Atık malzemedeki sadece çöktürme ile üretilen nanopartiküllerde (M24) yüksek Cu, Zn salınımı görülmüştür. Bunun nedeni ise kullanılan atık kaynaklı çözeltilerin içerisindeki diğer metallerin nanopartikül üretimi esnasında yüksek pH'da metal hidrosit olarak çökmesi ve asidik ortamda tekrar çözünmeleridir. Daha sonra çöktürülen nanopartiküller önce otoklavda sonra da değişik sıcaklıklarda sinterlenmiş ve uygulama sıcaklığı arttıkça düzenli olarak metal salınımı azalmıştır. Bunun nedeni yüksek sıcaklıkta metal hidrositlerin metal oksitlere dönüşmesi ve kararlılıklarının artmasıdır.

Çizelge 6.27 : MnFe₂O₄ nanopartiküllerinin ısı işleme göre metal salınımı.

Malzeme	pHi	pHf	Cu, ppm	Zn, ppm	Fe, ppm	Mn, ppm
M24	3.01	2.86	6.72	5.25	0.60	3.17
M60	3.01	2.89	5.12	2.48	0.42	2.20
M63	3.01	3.85	4.67	0.21	1.26	2.20
M65	3.01	2.82	4.08	0.22	0.96	1.08
M67	3.01	2.92	0.46	0.01	0.09	0.80
M71	3.01	3.11	1.93	1.64	0.13	3.33
M72	3.01	3.20	2.05	1.48	ud	12.59
M11	3.01	2.99	ud	ud	0.73	5.54

u.d: dedeksiyon limiti altında

Daha sonra M72 nanopartiküllerinin farklı pH'larda metal salınımları test edilmiştir ve sonuçlar Çizelge 6.28'de verilmektedir. pH'ya bağlı olarak yüksek Mn salınımı pH 4.7'ye kadar gözlenmektedir. Mangan oksitler bu pH değerlerinde bulunan yüksek

mangan içeriğinin sebebidir. Fe salınımı sadece pH 2’de, Cu ve Zn salınımı ise pH 3 ve altında görülmüştür. Düşük Cu ve Zn salınımları ferrit içerisindeki metal oksitlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak pH 4.7’nin üzerinde 1 ppm’den daha düşük metal salınımı olmakta, bu pH dolaylarında iyi bir kararlılık gösteren $MnFe_2O_4$ nanopartikülleri, herhangi bir metal kirliliğine neden olmamaktadır.

Çizelge 6.28 : $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin pH’ya göre metal salınımı

pHi	pHf	Cu, ppm	Zn, ppm	Fe, ppm	Mn, ppm
2.0	1.9	3.45	3.01	1.25	15.64
3.0	3.2	2.05	1.48	ud	12.59
4.1	4.7	ud	ud	ud	0.85
5.6	5.6	ud	ud	ud	ud
7.1	7.8	ud	ud	ud	ud

u.d: dedeksiyon limiti altında

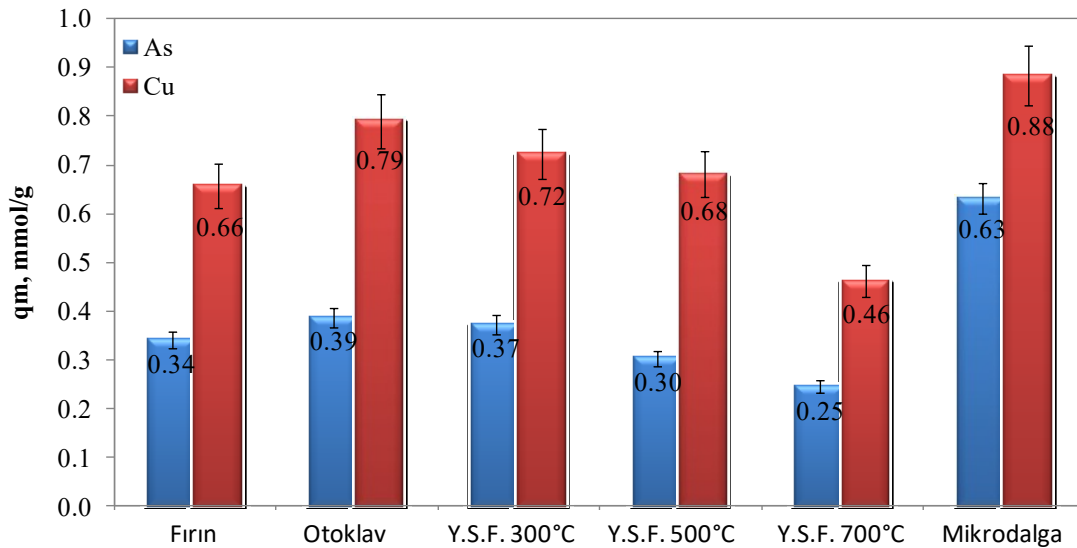
6.3.1.6 $MnFe_2O_4$ nanoadsorbentleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları

Nanopartikül üretiminden sonra adsorpsiyon deneylerine geçilmiştir. Adsorpsiyon testleri pH 5’de, 2 sa karıştırma ile, 0.25 g/L oranında 1mM As ve 1mM Cu başlangıç konsantrasyonlarında ayrı ayrı oda sıcaklığında yapılmıştır. pH değişimi için HCl ve NaOH kullanılmıştır. Adsorpsiyon testi üretilen malzemelerin adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmak amacıyla tümüne uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.29’da gösterilmektedir. Şekil 6.31’de nanopartiküllerin farklı sıcaklıklarda muamelesinin As ve Cu adsorpsiyonu değişimine etkisi gösterilmektedir. Buna göre 1mM As (V) başlangıç konsantrasyonunda yapılan deneylerde en kötü sonuç 700°C ısıtılma gören (M67) ürünle elde edilmektedir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü diğer nanoadsorbentlerle de ortaya konmuştur (M65, M63, M60). Bunun nedeni ise sıcaklık arttıkça oksidasyonun artması, yüzey alanının ve serbest adsorpsiyon bölgelerinin azalması olarak açıklanabilir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine mikrodalgada muamele edilen yüzey aktif madde olarak PVP kullanılan nanopartiküller ile ulaşılmıştır. Nanopartikül üretiminde PVP kullanılması kristal gelişiminin düzgün olmasını sağlamakta, yüzey alanı ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Bakır adsorpsiyonu sonuçlarına göre en iyi sonuç M15 (mikrodalga üretimi, Fe sentetik, Mn atık) ile elde edilmiştir. Benzer olarak sentetik ürünlerin atık ürünlerinden daha kötü sonuçlar verdiği ortaya çıkmıştır. En kötü

sonuç M74 (mikroaldalga üretim, CA yüzey aktif madde) olarak bulunmuştur. Bunun sebebi sitrik asidin bakır adsorpsiyonuna engel olması olarak açıklanabilir. Bakır ve arsenik adsorpsiyonları karşılaştırıldığında (mmol/g bazında) Mn-ferrit nanopartikülleri daha fazla bakır adsorplamaktadır.

Çizelge 6.29 : MnFe₂O₄ nanopartiküllerinin As ve Cu adsorpsiyon kapasitesi.

Adsorbent	As qm mg/g	As, qm mmol/gr	Cu Ads, mg/g	Cu,qm mmol/gr
M11	39.38	0.53	51.15	0.80
M12	32.32	0.43	41.74	0.66
M13	43.52	0.58	65.38	1.03
M14	44.88	0.60	65.03	1.02
M15	44.17	0.59	78.31	1.23
M22	39.10	0.52	51.71	0.81
M23	35.70	0.48	46.07	0.73
M24	25.51	0.34	41.81	0.66
M3	30.43	0.41	54.80	0.86
M4	44.52	0.59	38.44	0.60
M60	29.03	0.39	56.13	0.88
M63	27.92	0.37	31.88	0.50
M65	22.76	0.30	43.30	0.68
M67	18.39	0.25	29.33	0.46
M71	47.32	0.63	50.19	0.79
M72	55.55	0.74	39.08	0.61
M73	47.70	0.64	26.13	0.41
M74	47.60	0.64	23.33	0.37



Şekil 6.31 : MnFe₂O₄ partiküllerinin farklı sıcaklık muamelesine göre As ve Cu adsorpsiyonu (YSF: yüksek sıcaklık fırını).

6.3.1.7 MnFe₂O₄ nanoadsorbentlerinin yapısal analizleri

Üretilen MnFe₂O₄ nanopartiküllerinin yapısını daha iyi anlamak için XRD, SEM, EDX, FTIR, BET analizleri yapılmıştır. İlk olarak Şekil 6.32’de XRD analizi (M72 nolu ürün) yer almaktadır. Buna göre büyük karakteristik pik (311), ve diğer pikler (111) (202), (400), (313), (422), (333) ve (404) MnFe₂O₄ kristal yapısını ortaya koymaktadır. Yapısal modeli spinel fazın Fd3m grubuna uymaktadır. XRD analizine göre edilen nanopartiküller %93 MnFe₂O₄ ve %7 Cu₂O içermektedir. Yapısındaki küprit kullanılan pirit küllerinden kaynaklanmakta, metal salınımı testleri ile bu analiz birbirlerini desteklemektedirler. Kafes yapısını simgeleyen parametreler aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$a = (d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) \text{ \AA} \quad (6.5)$$

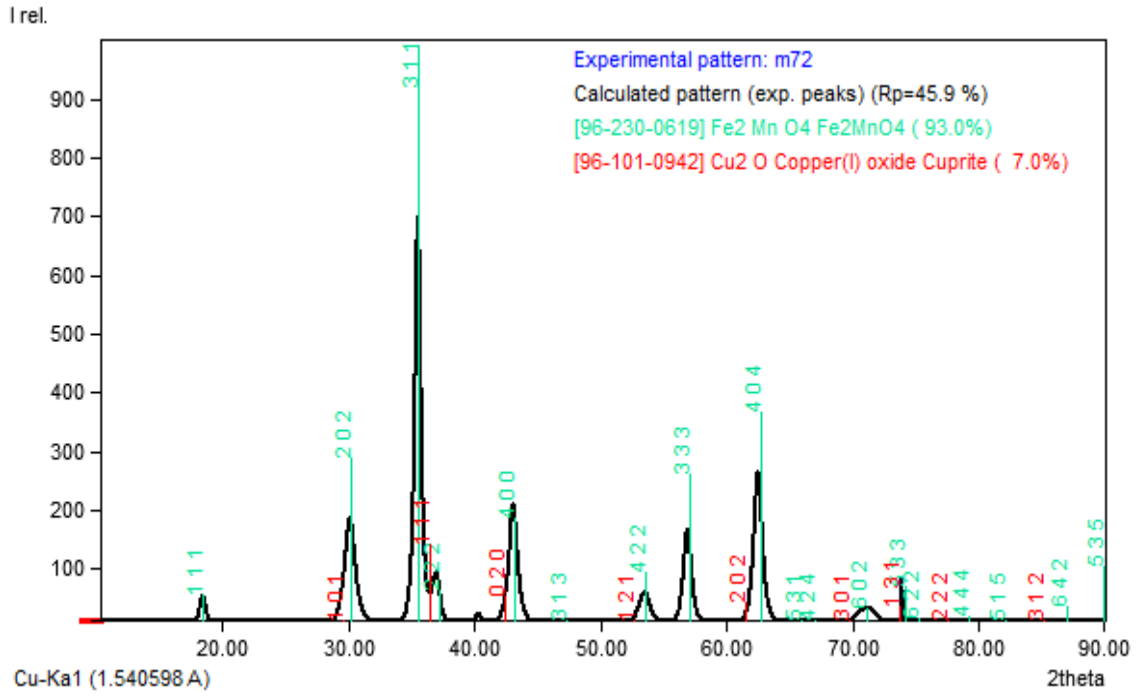
Burada ‘a’ kafes sabiti, ‘d’ düzlem mesafesi, h,k,l ise kafes düzleminin Miller indisini ifade etmektedir ve buna göre 8.371Å olarak hesaplanmıştır. Ortalama kristal büyüklüğü ise Scherer’in formülünden hesaplanır:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.6)$$

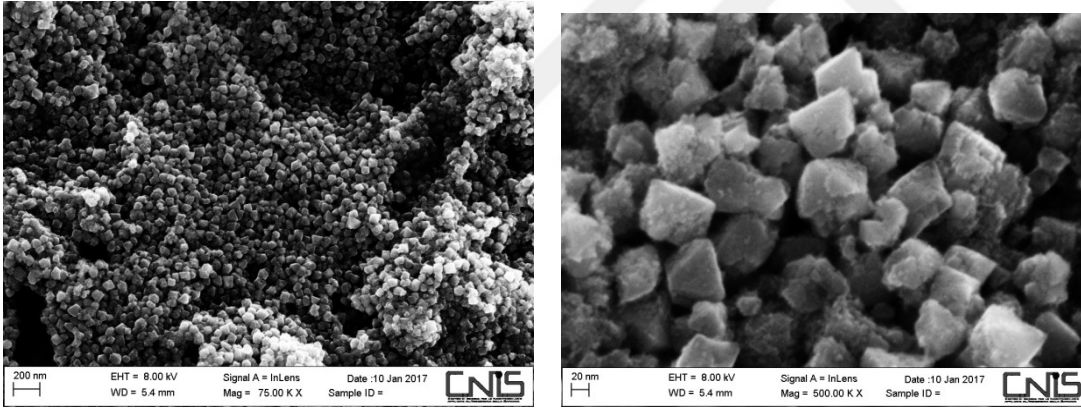
Burada ‘D’ ortalama kristal büyüklüğü (nm), ‘β’ en büyük pikin (311) yarı genişliği, ‘λ’ ise Bragg açısıdır. Burdan hesaplama ile ortalama kristal büyüklüğü 22.94 nm olarak bulunur. Bu sonuç SEM analizinden hesaplanan ortalama tane büyüklüğü (Şekil 6.34) ile uyumludur.

Şekil 6.33’de nanopartiküllerin SEM analizleri verilmektedir. Buna göre, MnFe₂O₄ nanopartiküllerinin iki ters piramit ya da oktahedron yapısında oldukları görülmektedir. Bu partiküllerin ortalama tane boyutu Image-J programı ile ölçülmüş ve boyut analizi Şekil 6.34’de verilmiştir. Buna göre tanelerin %55’i 11-20 nm boyutu aralığındadır. XRD analizinde hesaplanan 22.94 nm kristal büyüklüğü ile SEM analizi ile bulunan ortalama tane boyutu (24.3 nm) birbirleri ile çok yakın çıkmıştır.

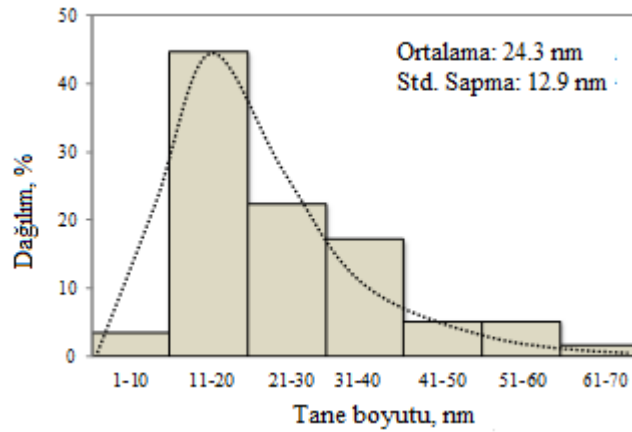
Şekil 6.35’de MnFe₂O₄ nanopartiküllerinin EDX analizi verilmektedir. Buna göre nanopartiküller %35.98 Fe, %8.52 Mn, %4.42 Zn, %3.08 Cu içermektedir. Fe/+2 değerlikli metallerin oranı 2.1 olarak bulunmuştur.



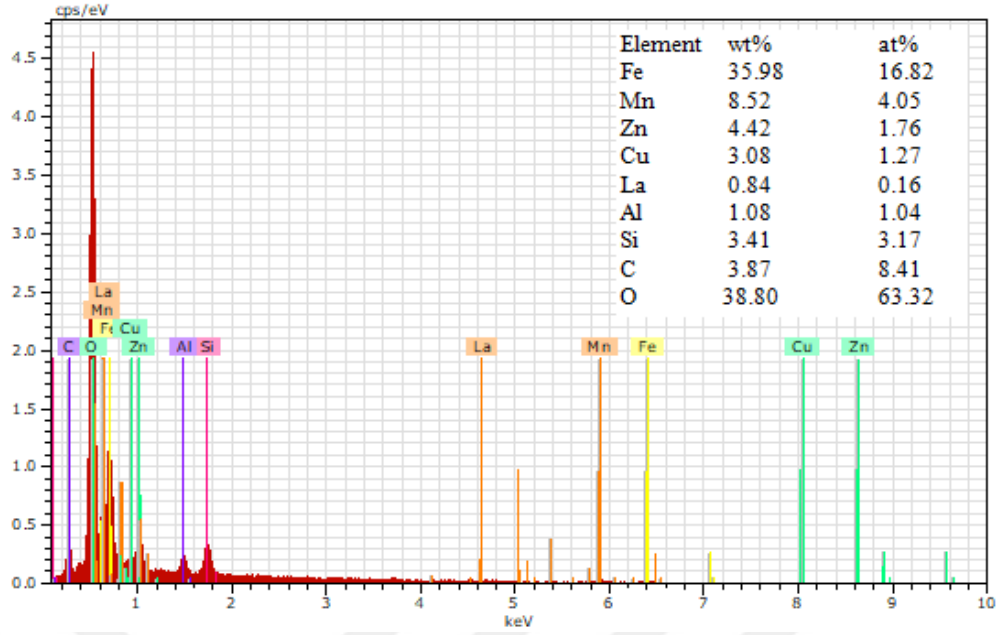
Şekil 6.32 : $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin XRD analizi.



Şekil 6.33 : $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin 200 nm ve 20 nm’de SEM analizleri.

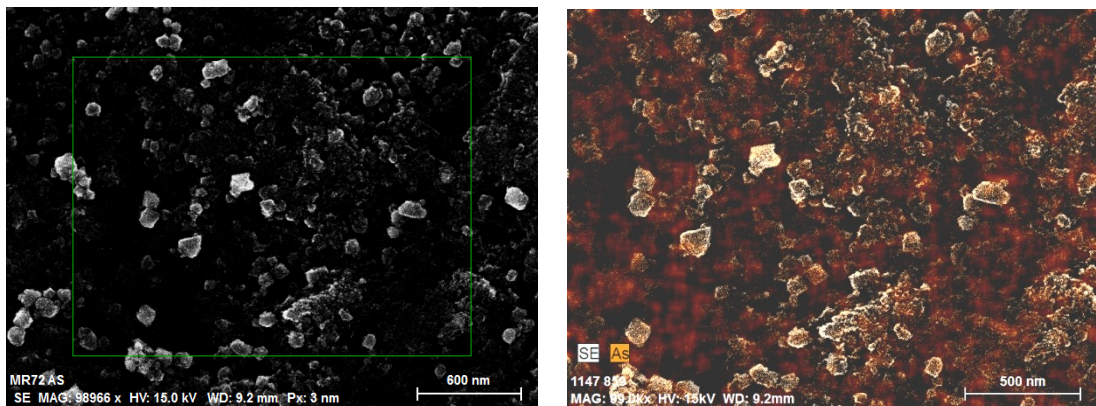


Şekil 6.34 : $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin boyut analizi.

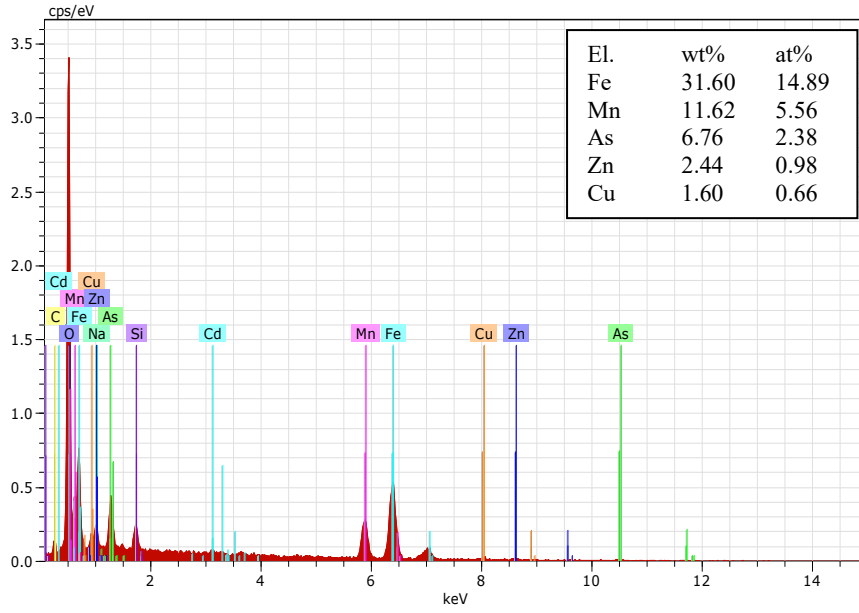


Şekil 6.35 : $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin EDX analizi (wt: ağırlıkça; at: atomik).

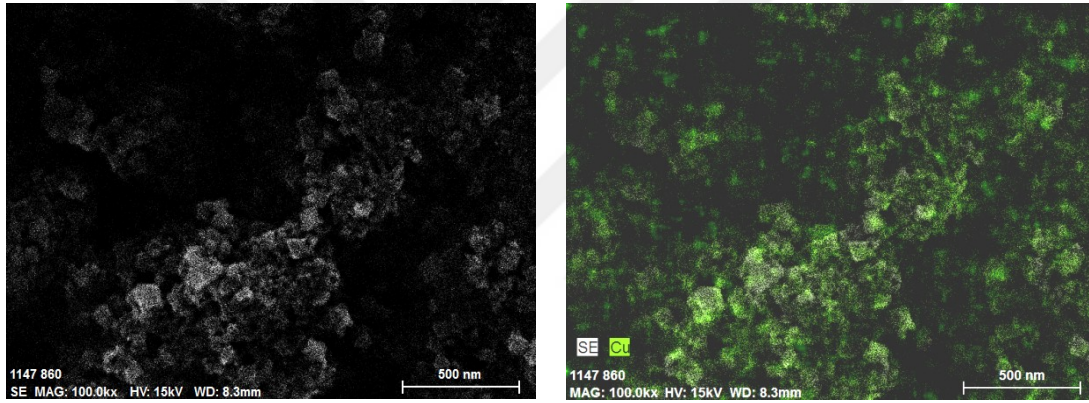
Şekil 6.36'da arsenik adsorplanmış $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin elementel haritalaması, Şekil 6.37'de EDX analizi; Şekil 6.38'de bakır adsorplanmış $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin elementel haritalaması ve Şekil 6.39'da EDX analizi gösterilmektedir. Haritalama neticesinde adsorplanan iyonlardan bakırın nanopartiküllerin her yerinde düzenli bir dağılım gösterdiği, ancak arseniğin ise çok iri partiküllere daha az adsorplandığı görülmüştür. Haritalamada görülen tane boyutu daha küçük bölgelerde daha fazla adsorplanan arsenik adsorpsiyonu deneysel verilerle elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Bakır adsorpsiyonunda ise tane boyutunun çok etkili olmadığı, nanopartiküllerin tamamının yüzeyine adsorbe olabildiği görülmektedir. EDX analizlerine bakıldığında arsenik adsorpsiyonunun ağırlıkça %6.76 Cu adsorpsiyonunun ise %4.67 olarak tespit edilmiştir.



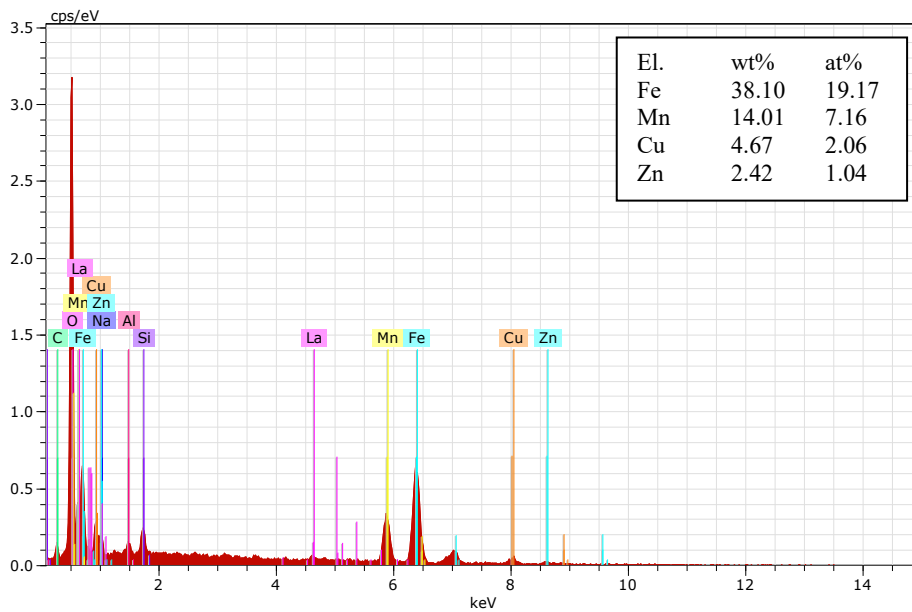
Şekil 6.36 : As adsorplanmış $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin elementel haritalaması.



Şekil 6.37 : As adsorplanmış $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin EDX analizi.

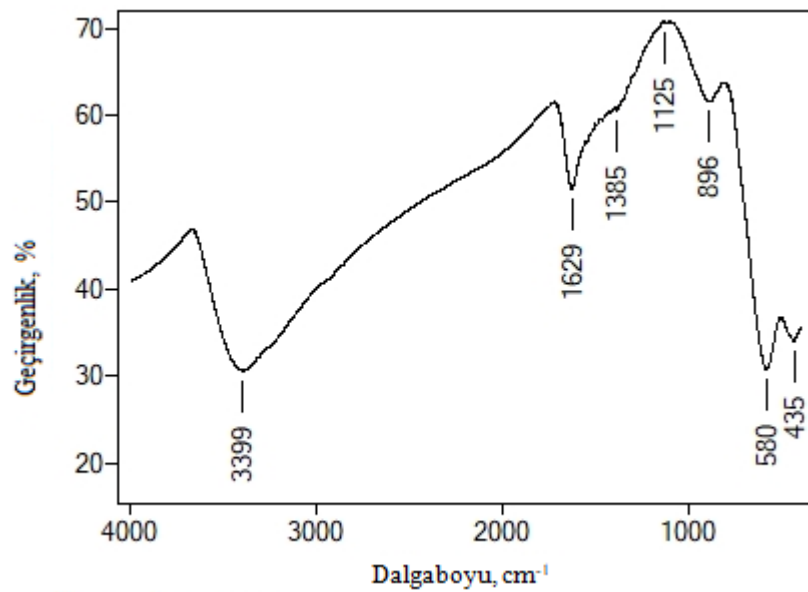


Şekil 6.38 : Cu adsorplanmış $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin elementel haritalaması.



Şekil 6.39 : Cu adsorplanmış $MnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin EDX analizi.

FT-IR analizleri 400-4000 cm^{-1} bandı aralığında gerçekleştirilmiştir. Buna göre Şekil 6.40'da verilen FT-IR analizinde, 3399 cm^{-1} karakteristik hidroksil grubunun gerilim vibrasyonunu, numunenin su absorpsiyonunu gösterir. 1385 cm^{-1} piki C=C, 1125 cm^{-1} ise -CH pikini göstermektedir. Bu karbon pikleri kullanılan yüzey aktif madde olan PVP'den ileri gelmektedir. Genellikle 1000 cm^{-1} altında karakteristik, parmak izi denilen metal oksit vibrasyonları meydana gelir. 580 ve 435 cm^{-1} de meydana gelen iki pik, Fe-O gerilim vibrasyonunu, spinel ferrit yapısını göstermektedir. Analizden görüldüğü üzere 580 cm^{-1} de oluşan pik 435 cm^{-1} den daha büyüktür. Bu da tetraedrit yapısının oktaedrit yapısından daha baskın olduğunu göstermektedir.

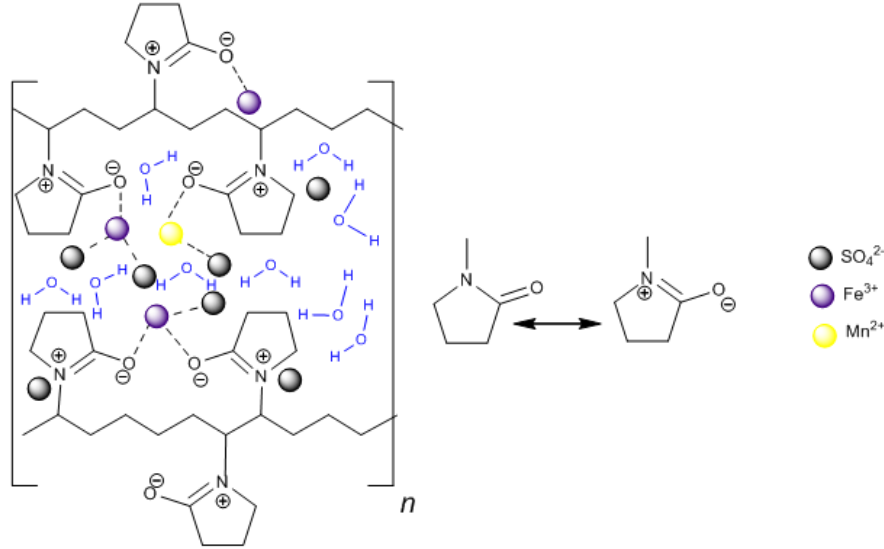


Şekil 6.40 : MnFe₂O₄ nanopartiküllerinin FT-IR analizi.

PVP yüzey aktif maddesi ile metal iyonlarının ilişkisi şematik olarak Şekil 6.41'de gösterilmiştir. Buna göre Mn(II) ve Fe (III) iyonları polimer zincirinin amid grubu tarafından güçlü bağlarla bağlanmıştır. PVP çözülmüş metal tuzlarını sterik ve elektrostatik kuvvetler vasıtasıyla düzenleyici bir rol oynamaktadır. İlk olarak PVP çözünür ve daha küçük pirolidin halkalarına ve metilen grubuna dönüşür, bunlar da metal iyonlarına adsorbe olurlar. PVP aynı zamanda kristalizasyonu da etkiler, gerekli enerjyi düşürürerek agregasyonu önler.

Çizelge 6.30'da farklı ısı işlem görmüş MnFe₂O₄ nanopartiküllerinin yüzey alanı ve por çapı hacmi analizleri yer almaktadır. Buna göre en yüksek yüzey alanına sahip olan direkt olarak çöktürülmüş ve herhangi bir ısı işlem görmemiş olan (M24) nanopartiküllerdir. Çünkü amorfudur ve amorf malzemelerin yüzey alanı daha

yüksektir. Daha sonra ısı işlem gördükçe (M60 ve M67) yüzey alanlarının $158 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $28.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca maksimum por çapı da 23 ten 141 \AA 'a artmıştır. Uygulanan yüksek sıcaklık neticesinde gaz çıkışı olması dolayısıyla por çaplarının artması beklenen bir durumdur. Mikrodalgada üretilen (M72) nanopartiküller ise $159 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına ve 34.1 \AA por çapına sahiptir. Sentetik olarak mikrodalgada üretilen nanopartiküller ise (M11) atık malzemelerden üretilen nanopartiküllere oranla daha düşük yüzey alanına sahiptir ($57 \text{ m}^2/\text{g}$).



Şekil 6.41 : PVP ile nanopartiküldeki metal iyonlarının ilişkisinin mekanizması.

Çizelge 6.30 : Yüzey alanı ve por çapı/hacmi analizleri.

Malzeme	Spesifik Yüzey Alanı, m^2/g	Toplam Por Hacmi, cm^3/g	Por Çapı Dağılımı, \AA	Maksimum Por Çapı, \AA
M24	251 ± 1	0.216	10-100	23
M60	158 ± 1	0.169	10-200	24
M67	28.6 ± 0.5	0.096	20-40	141
M72	159 ± 1	0.217	10-400	34.1
M11	57 ± 1	0.121	10-200	20.4

6.3.2 Kalsiyum ferrit nanopartikül üretimi

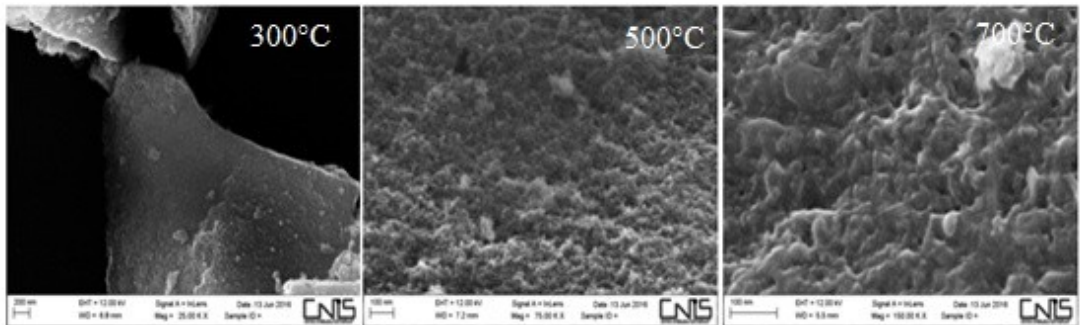
Manganez ferrit nanopartikülü üretimi çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre en etkili parametrenin ısı işlem olduğu belirlenmiştir. Bundan dolayı kalsiyum ferrit nanopartiküllerinin üretiminde sadece ısı işlemi etkisi incelenmiştir. CaFe_2O_4 üretiminde pirit küllerinin sülfürik asitte liçinden elde edilen çözelti demir kaynağı olarak (Çizelge 4.8), nitrik asitte çözündürülmüş mermer tozları (Çizelge 4.5) ise

kalsiyum kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu üretimin akım şeması Şekil 4.17’de verilmiştir. Bu kapsamda yapılan deneylerden elde edilen ürünler manyetiklik özelliklerine göre değerlendirilmiştir. Ürün kodları ve ısıtım işlem yöntemi manyetiklik sonuçları Çizelge 6.31’de verilmektedir. CaFe_2O_4 nanopartiküllerinin tane morfolojisi, manyetizması, metal salınımı ve adsorpsiyon özellikleri incelenmiş, en iyi olarak belirlenen nanopartiküller çeşitli analizlerle karakterize edilmiştir. Mikrodalga ve otoklav+700°C’de ısıtım işlem gören nanopartiküller manyetiklik özelliği gösterirken, otoklavda üretilip 300 ve 500°C de ısıtım işlem gören nanopartiküllerin non-manyetik olduğu saptanmıştır.

Çizelge 6.31 : CaFe_2O_4 üretiminde deney koşulları ve manyetizm sonuçları.

Malzeme	Isıtım İşlem	Manyetizma
C1	Mikrodalga	Manyetik
C43	Otoklav + 300°C ısıtım işlem	Nonmanyetik
C45	Otoklav + 500°C ısıtım işlem	Nonmanyetik
C47	Otoklav + 700°C ısıtım işlem	Manyetik

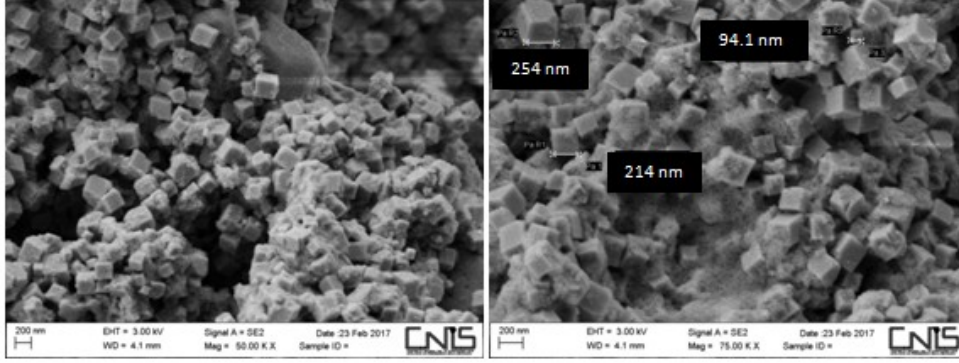
Şekil 6.42’de otoklavın ardından farklı sıcaklıklarda ısıtım işlem gören nanopartiküllerin SEM analizi yer almaktadır. Buna göre, 300°C’de ısıtım işlem gören numune katı, masif herhangi bir kristalizasyona rastlanmayan bir görüntüye sahiptir. 500°C’de numunenin yüzeyinde bir takım düzensizlikler görülmekte ancak düzenli kristal şekline rastlanmamaktadır. 700°C’de ısıtım işlem gören nanopartiküller ise oldukça düzensiz ve karmaşık bir görüntüye sahiptir, ve belirgin bir kristal düzeni yoktur.



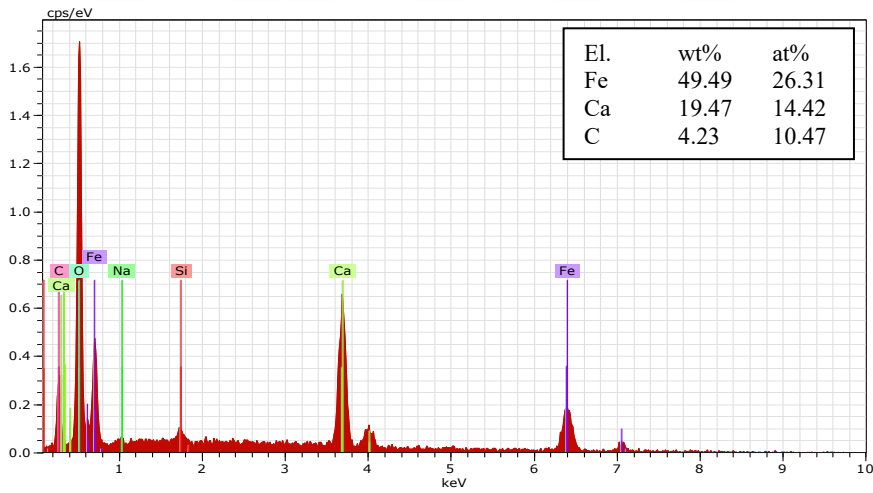
Şekil 6.42 : Otoklavın ardından 300°C, 500°C, 700°C’lerde ısıtım işlem gören CaFe_2O_4 nanopartiküllerinin SEM analizi.

Şekil 6.43’de ise mikrodalga da üretilen CaFe_2O_4 nanopartiküllerinin SEM analizi görülmektedir. Mikrodalgada yapılan üretim sayesinde elde edilen nanopartiküller kübik kristal şeklindedir, düzenlidir. Ölçülen küplerin boyutları, 94.07, 214.19 ve

253.9 nm olarak bulunmuştur. Ayrıca el magneti ile yapılan ölçümde ürünlerin manyetik olduğu saptanmıştır. Şekil 6.44'de mikrodalgada üretilen CaFe_2O_4 nanopartiküllerinin EDX analizi görülmektedir, buna göre Fe:Ca oranı 2.5 olarak bulunmuştur. Analizdeki karbon içeriği CaCO_3 (mermer tozu)'ndan ve kullanılan yüzey aktif maddeden ileri gelmektedir.



Şekil 6.43 : Mikrodalgada üretilen CaFe_2O_4 nanopartiküllerinin SEM analizi.



Şekil 6.44 : CaFe_2O_4 nanopartiküllerinin EDX analizi.

6.3.2.1 Metal salınımı testi

Metal salınımı testi iki farklı ısıl işlem gören CaFe_2O_4 nanopartikülleri üzerinde ve iki farklı pH'da gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 6.32'de verilmektedir. Buna göre asidik pH'da mikrodalga ile yapılan üretimde Ca salınımı otoklavda yapılan üretime göre daha düşüktür, Fe salınımı daha yüksektir. Test sonunda ölçülen pH'lara bakıldığında mikrodalgada üretilen nanopartiküller ortamın pH'sını çok değiştirmezken otoklavda üretilen nanopartiküller ortamın pH'sını 3.07'den 7.06'ya yükseltmiştir. Otoklavda yapılan işlem sonunda pH yükselmesi Fe iyonlarının çökmesine neden olduğundan analizlerdeki demir içerikleri de düşmektedir. pH

5.86’da yapılan metal salınım testine göre iki üründe de düşük miktarda Ca ve Fe salınımı tespit edilmiştir. Bu pH’da iki şekilde de üretilen nanopartiküllerin güvenle kullanılabilceği anlaşılmaktadır.

Çizelge 6.32 : CaFe₂O₄ nanopartiküllerinin pH salınım testi.

Malzeme	pHi	pHf	Ca, mg/L	Fe, mg/g
C1	3.07	3.98	37.04	0.24
C43	3.07	7.06	44.3	0.02
C1	5.86	8.85	6.5	u.d
C43	5.86	9.76	8.5	0.05

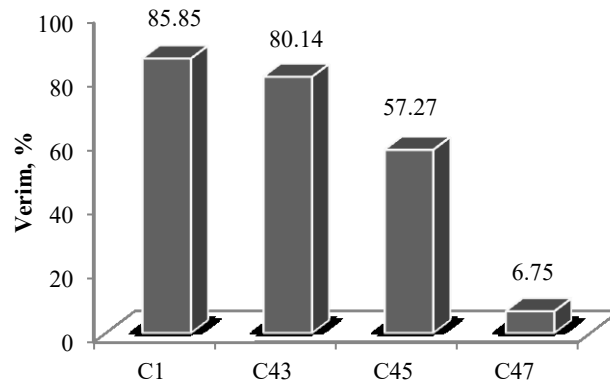
u.d: dedeksiyon limiti altında; pHi: başlangıç pH’sı; pHf: son pH

6.3.2.2 Adsorpsiyon çalışmaları

CaFe₂O₄ nanopartiküllerinin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla farklı ısı işlemlerden geçmiş ürünler 0.25 g/L konsantrasyonda, 30 ppm As(V) çözeltisi ile pH 5 de iki saat süre ile adsorpsiyon testine tabii tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.33 ve Şekil 6.45’de verilmektedir. Bu sonuçlara göre en yüksek arsenik giderme verimi %85.85 ile mikrodalgada üretilen nanopartiküllerle elde edilmiştir. Otoklav + sinterleme işlemi ile elde edilen ürünlere uygulanan ısı işlem sıcaklığı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi %80.14’den %6.75’e düşmüştür. Oksidasyonun artması ile amorf yapının bozulmasına bağlı olarak serbest adsorpsiyon bölgeleri azalmakta, bu da adsorpsiyon verimlerinin düşmesine neden olmaktadır.

Çizelge 6.33 : CaFe₂O₄ nanopartiküllerinin adsorpsiyon testi.

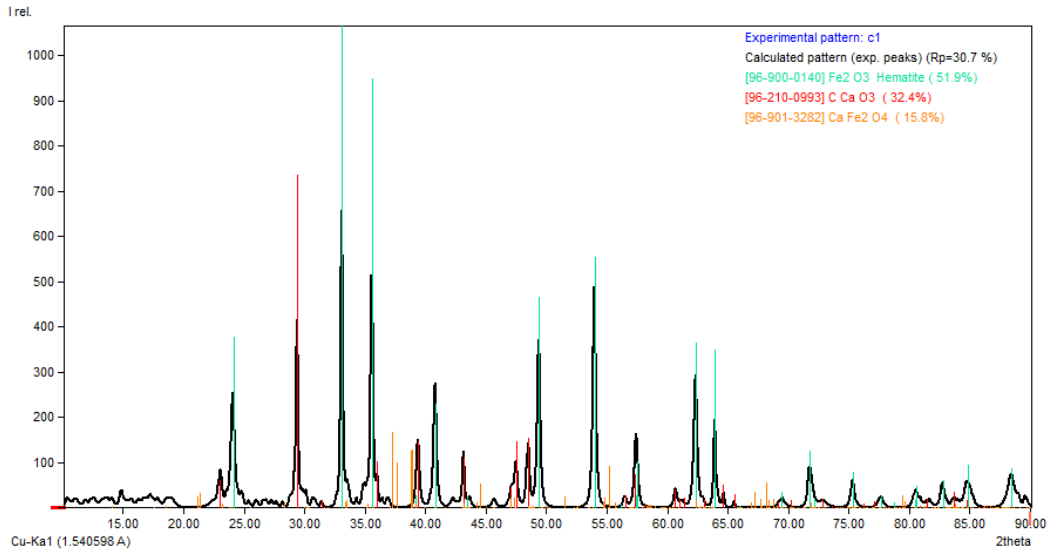
Malzeme	Ce As, ppm	qm, mg/g	% Verim
C1	0.438	2.66	85.85
C43	0.615	2.48	80.14
C45	1.323	1.77	57.27
C47	2.887	0.21	6.75



Şekil 6.45 : CaFe₂O₄ nanopartiküllerinin As giderme verimi.

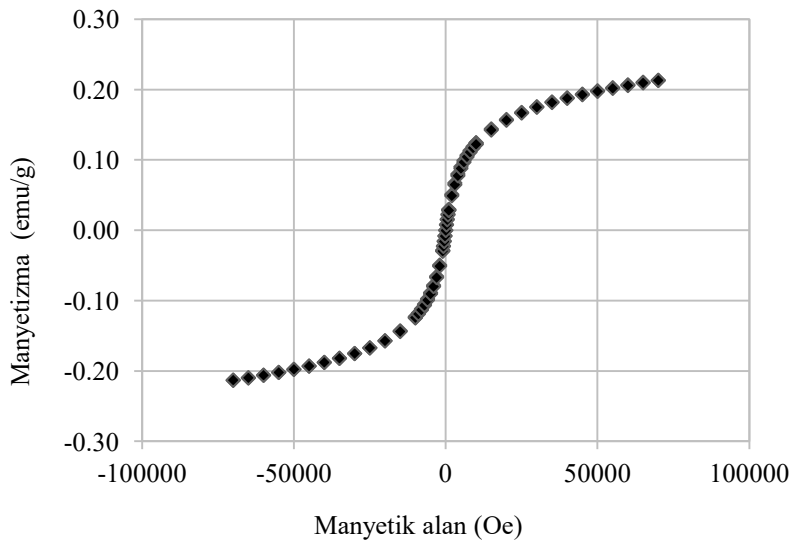
6.3.2.3 Yapısal analizler

CaFe_2O_4 nanopartiküllerinin XRD, manyetizma, FT-IR ve BET analizleri ile yapısal özellikleri incelenmiştir. Şekil 6.46'da CaFe_2O_4 nanopartiküllerinin XRD analizi görülmektedir. Buna göre bu malzemenin %51.9'unun hematit, %32.4'ünün kalsit ve %15.8'inin CaFe_2O_4 'lerden meydana geldiği saptanmıştır.



Şekil 6.46 : CaFe_2O_4 nanopartiküllerinin XRD analizi.

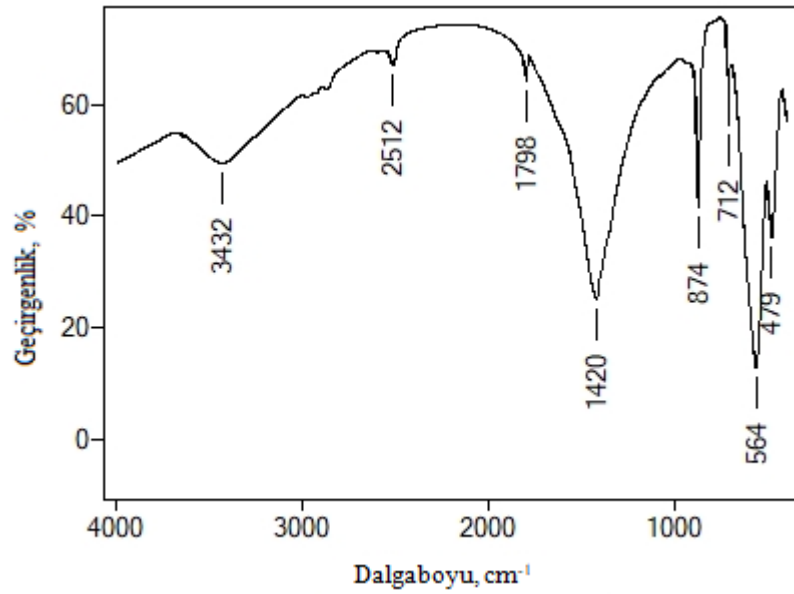
Şekil 6.47'de CaFe_2O_4 nanopartiküllerinin manyetizm analizi verilmiştir. CaFe_2O_4 nanopartiküllerinin yumuşak manyetik özelliğe ($\text{KOe} < 100$) sahip olduğu ($\text{KOe}: 6.7$) bulunmuştur. CaFe_2O_4 nanopartiküllerinin manyetizasyonu 9.65 emu/g olarak bulunmuş ve nanopartiküllerin paramanyetik olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.47 : CaFe_2O_4 nanopartiküllerinin manyetizma analizi.

CaFe₂O₄ nanopartiküllerine yapılan yüzey alanı ve por çapı/hacmi analizlerine göre toplam yüzey alanı (BET metodu ile) 28.0±0.5 m²/g, toplam por hacmi 0.0343 cm³/g olarak bulunmuştur. Por çapı dağılımı 10-200 Å arasında değişirken maksimum por büyüklüğü 20 Å olarak bulunmuştur. MnFe₂O₄ nanopartiküllerine göre daha düşük yüzey alanına sahip olan CaFe₂O₄ nanopartiküllerinin adsorpsiyon kapasiteleri de daha düşüktür.

Şekil 6.48'de CaFe₂O₄ nanopartiküllerinin FT-IR analizleri verilmiştir. Buna göre 3432 cm⁻¹ piki O-H gerilim vibrasyonunu (serbest veya absorblanmış) göstermektedir. 2512 cm⁻¹ piki asimetrik -CH₃ bağından, 1798 cm⁻¹ piki ise DTAB'dan kaynaklanan fonksiyonel gruplardan meydana gelen karbonil grubu (-C=O) gerilimini, 1420 cm⁻¹ piki ise C=C bağı göstermektedir. 874 ve 712 cm⁻¹ pikleri O-Fe-O, Fe-OH, 564 ve 479 cm⁻¹ pikleri metal oksijen bağı, sırasıyla Fe-O ve Mn-O gerilim vibrasyonunu göstermektedir (Naseri ve diğ., 2011). Literatürde başka kaynaklarda 874 ve 712 cm⁻¹ piklerinin kalsiyum karbonattan kaynaklandığı ileri sürülmektedir (Reig ve diğ., 2002).

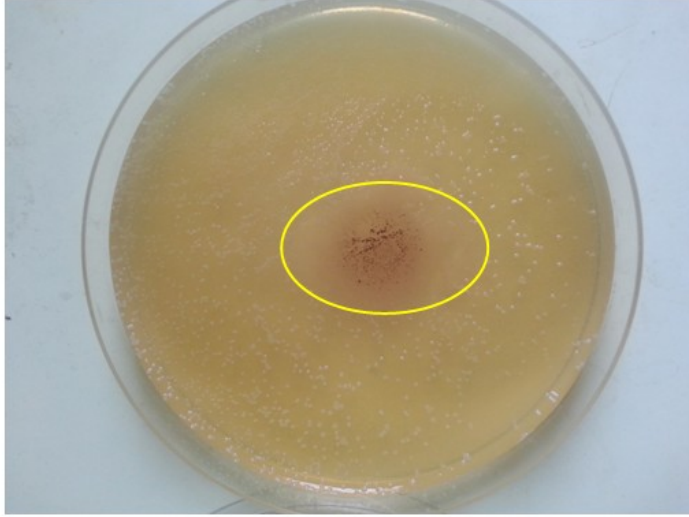


Şekil 6.48 : CaFe₂O₄ nanopartiküllerinin FT-IR analizi.

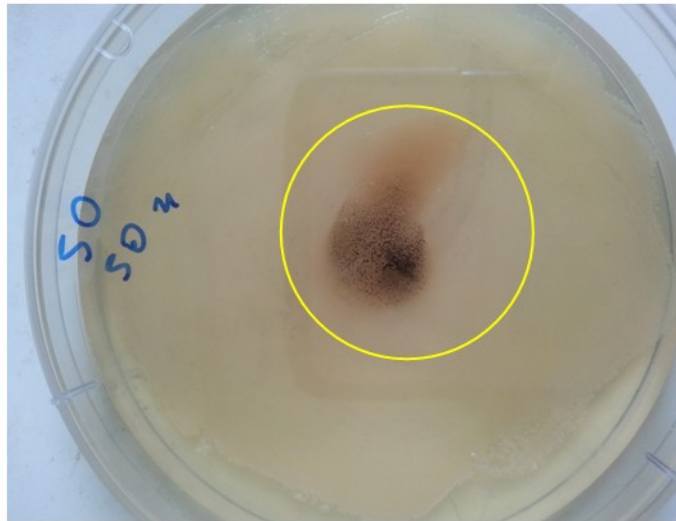
6.3.3 Nanopartiküllerin antibakteriyel özelliği

Manyetik nanoferritler birçok teknolojide kullanılmasının yanı sıra, tıp alanında da kullanılmaktadır. Biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaya başlanan manyetik nanoferritlerin antibakteriyel özelliklerinin araştırılması büyük ilgi görmektedir (Ishaq ve diğ., 2017). Bundan dolayı çalışmanın bu kısmında manganez

ferrit ve kalsiyum ferrit nanopartiküllerin seçilen mikroorganizmalara karşı antibakteriyel özelliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.49 ve 6.50’de verilmiştir. Antibakteriyel etki nanopartiküllerin etrafında sarı ile çizilen bölgede bakteri gelişmemesinden ve geri kalan bölgede gelişmesinden dolayı ortaya çıkan görüntü farkı izlenerek belirlenmiştir. Buna göre Şekil 6.49’da kalsiyum ferrit nanopartiküllerin antibakteriyel etkisi açıkça görülmektedir. Şekil 6.50’de ise manganez ferrit nanopartiküllerin antibakteriyel etkisi sarı alan içerisinde görülmektedir. Buradaki antibakteriyel etki nano-ferritlerin, bakteri hücrelerinin zarının parçalanmasına neden olan boşlukları ve çukurları uyarma yeteneğinin bir sonucu olarak görülür.

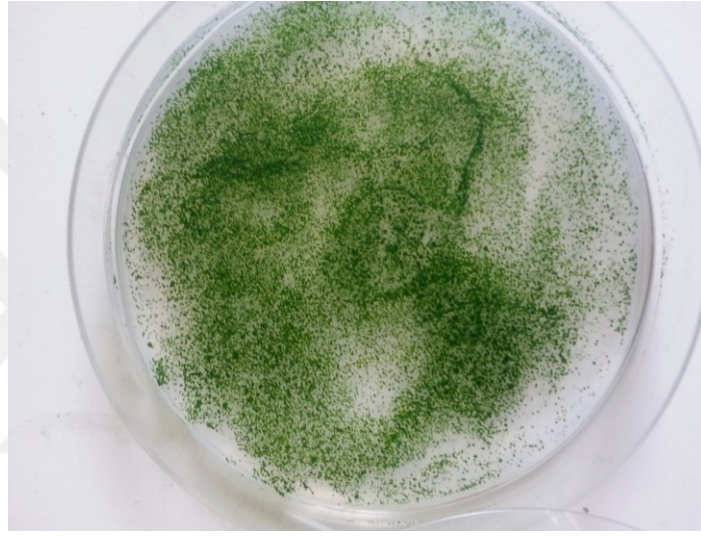


Şekil 6.49 : Kalsiyum ferritin antibakteriyel özelliği.

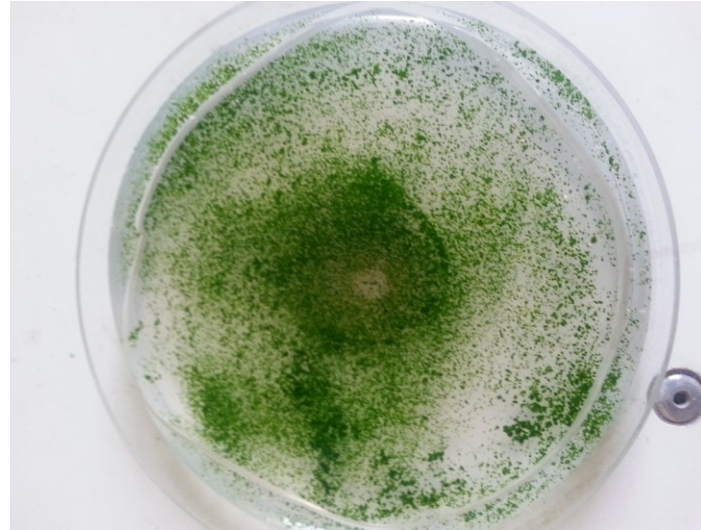


Şekil 6.50 : Manganez ferritin antibakteriyel özelliği.

Antibakteriyel etkinin canlı yaşamına etkisini araştırmak için de bu deneylerin tekrarı algler ile yapılmış ve sonuçlar yine görsel olarak izlenmiştir (şekil 6.51 ve 6.52). Buna göre; nanopartikül varlığının alglerin gelişiminde negatif bir etkiye yol açmadığı gözlenmiştir. Böylece nanopartiküllerin antibakteriyel olduğu ama canlı yaşamına zararlı olmadığı kanısına varılmaktadır. Buradan ortaya çıkan sonuçlara göre, maden atıklarından elde edilen nanopartiküller, sulardan ağır metalleri temizlemede etkili olarak kullanılabilir. Ayrıca, antibakteriyel özelliği ve canlı yaşamasına tehdit oluşturmaması nedeni ile biyomedikal uygulamalarda, kontrollü ilaç salınımında da canlı ortamına zarar vermeden kullanılabilir.



şekil 6.51 : Kalsiyum ferritin alg büyümesine etkisi.



şekil 6.52 : Manganez ferritin alg büyümesine etkisi.



7. GERÇEK ATIK SULARIN İYİLEŞTİRİLMESİ

Tez çalışmasında kullanılan maden atıkları ve hibrit adsorbentlerle, gerçek suların içerisindeki zararlı iyonların uzaklaştırılması amacıyla elde edilen en iyi adsorpsiyon koşullarında deneyler yapılmıştır. Bu kapsamda gerçek atık su olarak asit maden drenaj suyu, bor konsantratörü proses suyu ve krom banyosu atık suyu kullanılmıştır. Adsorbent olarak da bor zenginleştirme atığı, mermer atığı, 400°C aktifleştirilmiş kırmızı çamur, atık pirit ve kömür yıkama atığı, hibrit adsorbentler KÇ-UK ve KÇ-AP-KA kullanılmıştır. Deneyler beherde karıştırmalı ve kolon olmak üzere iki farklı düzenekle yapılmıştır.

7.1 Gerçek Atık Sularla Karıştırmalı Adsorpsiyon Deneyleri

7.1.1 Asit maden drenajı (AMD) suyu

Balya asit maden drenaj suyu örneğinin kimyasal analizi Malzeme ve Yöntem kısmında Çizelge 4.10'da verilmiştir. Bu suyun içeriğinde yüksek miktarda 1352 ppm Fe, 1423 ppm Zn ve 173.7 ppm Mn bulunmaktadır. Deneysel çalışmalarda ilk olarak daha önceki bölümlerde metallerin giderimine en iyi cevap veren adsorbentler kullanılarak asit maden drenaj suyu için en etkili adsorbent belirlenmeye çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan adsorbentin miktarı ve karıştırma süresi değiştirilerek AMD suyunda en yüksek konsantrasyonlarda bulunan Fe, Mn ve Zn iyonlarının uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda 2 ve 24 sa sürelerde 0.5-5 g/L arasında değişen miktarlarda adsorbent katılarak orijinal (pH: 2.3) ve pH 5'de deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 7.1'de verilmektedir. Buna göre kırmızı çamurda farklı miktarlarda 24 sa sürede yapılan deneyler sonucunda, kırmızı çamur miktarı arttıkça Fe, Zn ve Mn giderim verimleri de artmıştır. Aktifleştirilmiş atık pirit, kömür yıkama atığı ve uçucu kül kullanımında ise en iyi sonucu uçucu kül vermektedir. Doğal halleri ile kullanılan bor zenginleştirme atıkları ve mermer atıklarının asit maden drenaj sularının iyileştirilmesinde çok iyi birer adsorbent olduğu görülmektedir. Özellikle mermer atıklarının doğal olarak yüksek pH'ya sahip olması (pH: 9.46) demir gideriminde çok

iyi sonuçlar vermiştir. Adsorpsiyon neticesinde en düşük metal konsantrasyonlarının elde edildiği mermer tozlarının 270.4 mg/g Fe, 156.8 mg/g Zn ve 3.0 mg/g Mn adsorplama kapasitesine sahip olduğu hesaplanmıştır. Bor zenginleştirme atıklarının asidik pH'da yüksek verimle metalleri gideriyor olması tamamen adsorpsiyon mekanizması ile metallerin sudan gideriliyor olduğunu göstermektedir. Adsorbentlerden üretilmiş olan KÇ-AP-KA ve KÇ-UK hibrit adsorbentleri de metal gideriminde etkindirler. KÇ-UK hibrit adsorbentinin diğerine göre daha iyi sonuç vermesinin nedeni içeriğindeki uçucu külün yalnız başına da iyi cevap vermesidir.

Çizelge 7.1 : AMD suyunun iyileştirilmesine yönelik adsorpsiyon deneyleri.

Adsorbent	Süre, sa	pHf	Miktar, g/L	Çöz. kalan metal kons, ppm			Giderim Verimi, %		
				Fe	Zn	Mn	Fe	Zn	Mn
Akt. Kırmızı Çamur	24	2.78	0.5	1,168.5	1,395.0	151.8	13.6	2.0	12.6
	24	2.88	1	1,155.0	1,398.5	148.6	14.6	1.7	14.5
	24	4.07	2.5	943.5	1,293.5	149.1	30.2	9.1	14.2
	24	4.31	5	826.0	1,281.0	144.1	38.9	10.0	17.1
Akt. Pirit	24	2.58	5	1,281.0	1,300.0	163.9	5.3	8.6	5.7
Akt. Kömür	24	2.60	5	1,096.0	1,384.2	172.9	18.9	2.7	0.5
Akt. Uçucu Kül	24	3.0	5	355.0	1261.5	170.8	73.7	11.9	0.2
Bor Zeng. Atığı	24	2.5	5	442.0	1,294.0	173.0	67.3	9.1	0.4
Mermer Atığı	24	5.5	5	0.17	639.1	158.8	99.99	55.1	8.6
KÇ-UK	2	2.95	1	1,085.0	1,205.0	163.3	19.7	15.3	6.0
	24	3.17	5	451.0	1,185.5	157.4	66.6	16.7	9.4
KÇ-AP-KA	2	2.95	1	1,166.0	1,189.2	155.0	13.8	16.4	10.8
	2	3.11	5	762.0	1,194.5	153.0	43.6	16.1	11.9
	24	2.91	5	735.0	1,188.5	169.6	45.6	16.5	2.4

pHf: son pH

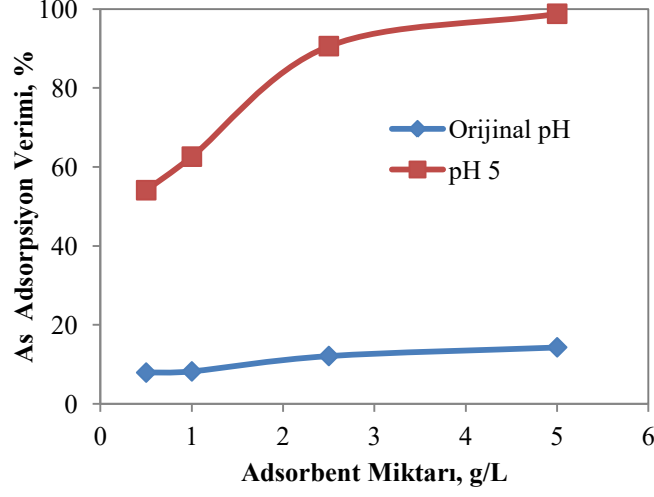
7.1.2 Bor konsantratörü proses suyu

ETİ Bor konsantratöründen alınan proses suyunun kimyasal analizi Çizelge 4.11'de verilmiştir. Bu suyun içeriğinde 81.66 ppm arsenik ve 550 ppm bor bulunmuş ve değerlendirmeler bu iki iyon üzerinden yapılmıştır. İlk olarak 400°C'de aktifleştirilmiş kırmızı çamur ile yapılan deneylerde adsorbent miktarı, pH ve sürenin etkisi araştırılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 7.2'de verilmiştir. Şekil 7.1'den de görüldüğü üzere pH'nın arsenik gideriminde çok kritik olduğu, kırmızı çamur miktarı ve süre de diğer etkili parametrelerdendir (Suni çözeltilerle yapılan deneylerdeki gibi). En iyi sonuçlar pH 5-5.5 arasında 2 ve 24 sa karıştırma süresi sonunda 5g/L adsorbent konsantrasyonunda 0.98 ve 0.83 ppm As konsantrasyonu ile elde edilmiştir. Sürenin 2saatten 24 saate çıkarılmasının yüksek miktarda adsorbentle arsenik adsorpsiyonunda çok fazla değişiklik olmadığı, ancak düşük miktardaki

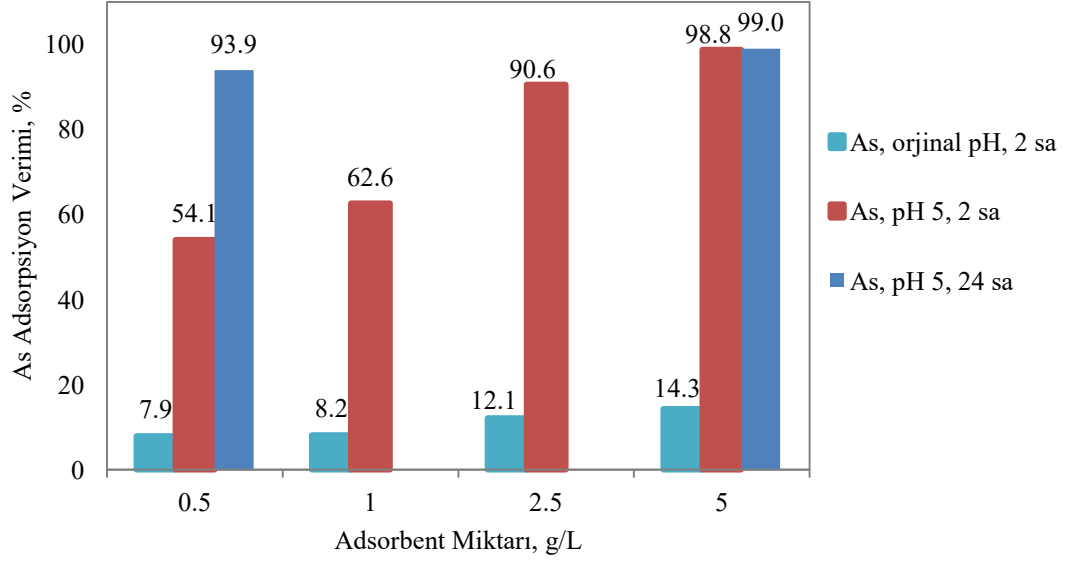
adsorbentle sürenin pozitif etkisi olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7.2). Diğer adsorbentlerle proses suyunu iyileştirmek üzere yapılan deneylerin arsenik için sonuçları Şekil 7.3’de verilmektedir. Kırmızı çamur uçucu kül karışımından üretilen hibrit adsorbentle pH 5’de 5 g/L miktarındaki deneylerde karıştırma süresi iki saatten 24 sa çıktığında arsenik giderme verimi %64.3’ten %99.6’ya çıkmıştır. Kırmızı çamur, atık pirit ve kömür yıkama atığının karışımından üretilen hibrit adsorbentte miktarın arsenik giderimi üzerinde çok etkili olmazken (1 g/L de % 52.1; 5 g/L de 69.4) sürenin etkili olduğu anlaşılmaktadır (iki saatte % 69.4, 24 saatte % 99.6). Elde edilen sonuçlardan arsenik ve bor gideriminde KÇ-UK hibrit adsorbentinin diğer atık adsorbentlerden daha etkili olduğu görülmüştür. Bu adsorbentin kapasitesi 16.27 As mg/g, 13.6 B mg/g olarak hesaplanmıştır. Aktifleştirilmiş atık pirit ile yapılan deneyde arsenik giderimi %72.7 bulunurken, aktifleştirilmiş kömür yıkama atığı ile %16.1 olarak bulunmuştur. Aktifleştirilmiş kömür atığı ile suni çözeltilerle yapılan deneylerde arsenik adsorpsiyon kapasitesi 37.8 mg/g olarak bulunurken, gerçek su ile yapıldığında bu kapasitenin 2.6 mg/g’a (hesaplandı) düşmesinin nedeni proses suyundaki diğer iyonların da aktif adsorpsiyon bölgelerine adsorplanarak arsenik iyonu ile yarışmasından kaynaklanmaktadır. Çözeltide kalan bor konsantrasyonları da Çizelge 7.2’de verilmekte, pH’ya ve süreye bağlı bir değişim yakalanamaz iken verimler de çok düşük olmaktadır.

Çizelge 7.2 : Proses suyunun iyileştirilmesine yönelik adsorpsiyon deneyleri.

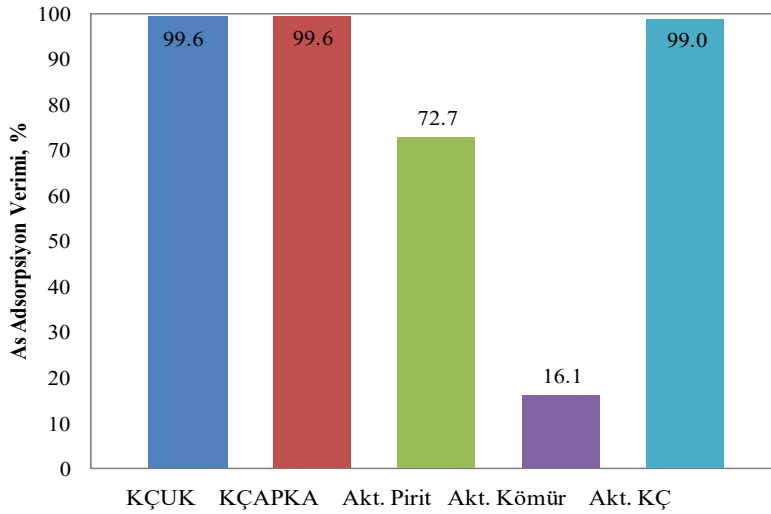
Adsorbent	Süre, Sa	pH	Miktar, g/L	As, ppm	Bor, ppm	Verim As, %	Verim Bor, %
Aktif K. Çamur	2	orj.	0.5	75.18	480	7.9	12.7
	2	orj.	1	75.00	500	8.2	9.1
	2	orj.	2.5	71.76	490	12.1	10.9
	2	orj.	5	69.99	513	14.3	6.7
	2	5	0.5	37.50	480	54.1	12.7
	2	5	1	30.53	482	62.6	12.4
	2	5	2.5	7.70	495	90.6	10.0
	2	5	5	0.98	505	98.8	8.2
	24	5	0.5	4.97	508	93.9	7.6
	24	5	5	0.83	524	99.0	4.7
KÇ-UK	2	5	1	29.18	480	64.3	12.7
	24	5	5	0.32	482	99.6	12.4
KÇ-AP-KA	2	5	1	39.10	485	52.1	11.8
	2	5	5	24.95	488	69.4	11.3
	24	5	5	0.31	511	99.6	7.1
Akt. Pirit	24	5	5	22.26	537	72.7	2.4
Akt. Kömür	24	5	5	68.53	544	16.1	1.1



Şekil 7.1 : pH'nın proses suyunu iyileştirme üzerinde etkisi.



Şekil 7.2 : Aktifleştirilmiş kırmızı çamurla proses suyunu iyileştirme.



Şekil 7.3 : Çeşitli adsorbentlerle yapılan proses suyunu iyileştirme.

7.1.3 Krom banyosu atık suyu

Krom banyosu atık suyunun kimyasal analizi Çizelge 4.12'de verilmiştir. Buna göre bu atık suda toplam 58.92 ppm Cr bulunmaktadır, bunun 36.44 ppm'i +6 değerlikli kromdur. Krom banyosu atık suyu ile çalışırken sentetik çözeltilerle yapılan deneylerde pH'nın krom adsorpsiyonunda kritik bir parametre olduğu, pH düştükçe krom adsorpsiyonunun arttığı ortaya konulmuştur. Bu nedenle de gerçek atık su ile yapılan deneylerde pH 2.2-2.5 arasında tutulmuştur. Çizelge 7.3'de 400°C de aktifleştirilmiş kırmızı çamur ile yapılan deneylerin sonucu yer almaktadır. Daha önce sentetik çözeltilerle de çalışırken kırmızı çamurun krom adsorpsiyonunda atık pirit kadar iyi cevap vermediği görülmüştür. Burada gerçek atık suyu ile yapılan çalışmalarda da krom adsorpsiyonu düzenli bir artış göstermemiş en yüksek giderim %54.33 olarak bulunmuştur. Kırmızı çamur miktarı arttıkça pH'sının arttığı, buna bağlı olarak da krom veriminin düştüğü anlaşılmaktadır.

Çizelge 7.4'de de diğer adsorbentlerle yapılan deneylerin sonuçları yer almaktadır. Buna göre sentetik çözeltiler de en yüksek krom adsorplama kapasitesini sonucu veren aktifleştirilmiş pirit ve pirit külü, gerçek suyla da iyi sonuç vermişlerdir. Aktifleştirilmiş pirit ile yapılan deneyde suda 0.436 ppm, pirit külü ile 0.068 ppm Cr(VI) kaldığı, giderme veriminin sırasıyla %98.8 ve %99.8 olduğu belirlenmiştir. Ancak toplam krom analizine bakıldığında çözeltide hala 32.58 ppm Cr(III) olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla çözeltideki toplam kromun %54.5'i adsorplandığı, %44.8'sinin Cr (III)'e indirgenmediği anlaşılmaktadır. Bu deneyde ayrıca açığa çıkan demir konsantrasyonu da ölçülmüş ve 47.34 ppm olarak bulunmuştur. Bu deneylerde ayrıca açığa çıkan demir konsantrasyonu ölçülmüş, 47.34 ppm olarak bulunmuştur. Kromun indirgenmesi esnasında Fe^{+3} açığa çıkmakta ve ortamın pH'sına göre de hidroksitler halinde çökmektedir. Bu deneylerde pH 2.2 civarında olduğu için açığa çıkan demirin çökmeden çözeltide kaldığı anlaşılmaktadır.

Aktif kömürle yapılan deneylerde ise Cr giderme verimi %49.20 olarak bulunmuştur. KÇ-UK hibrit adsorbenti ile yapılan deneylerde iki farklı miktarda deney yapılmış, 0.5 g/L de Cr giderme verimi %54.33 olarak bulunmuştur. Miktar arttığında verimin düşmesi, kırmızı çamur da olduğu gibi, KÇ-UK hibrit adsorbentinin alkali karakterde olması nedeniyle ortamın pH'sını yükseltmesidir. KÇ-AP-KA hibrit adsorbenti ile %69.5 Cr giderimi elde edilmiştir. Yüksek krom giderme verimini içeriğindeki pirit sağlamaktadır. Burada da KÇ-AP-KA ile yapılan deneylerde

sürenin 2 saatten 24 saate çıkması Cr gideriminde %10'luk artış sağlamış, adsorbent miktarının 1 g/L'den 5 g/L'ye çıkması ise %12'lik bir artış sağlamıştır. Bu iki sonuç karıştırma süresi ve adsorbent miktarının Cr adsorpsiyonunda benzer ölçüde etkili olduğunu ortaya koymuştur.

Adsorpsiyon neticesinde çözeltide kalan en düşük krom konsantrasyonun elde edildiği pirit külünün 7.27 mg/g Cr(VI) giderme kapasitesine sahip olduğu hesaplanmıştır.

Çizelge 7.3 : Krom atık suyunun iyileştirilmesine yönelik adsorpsiyon deneyleri.

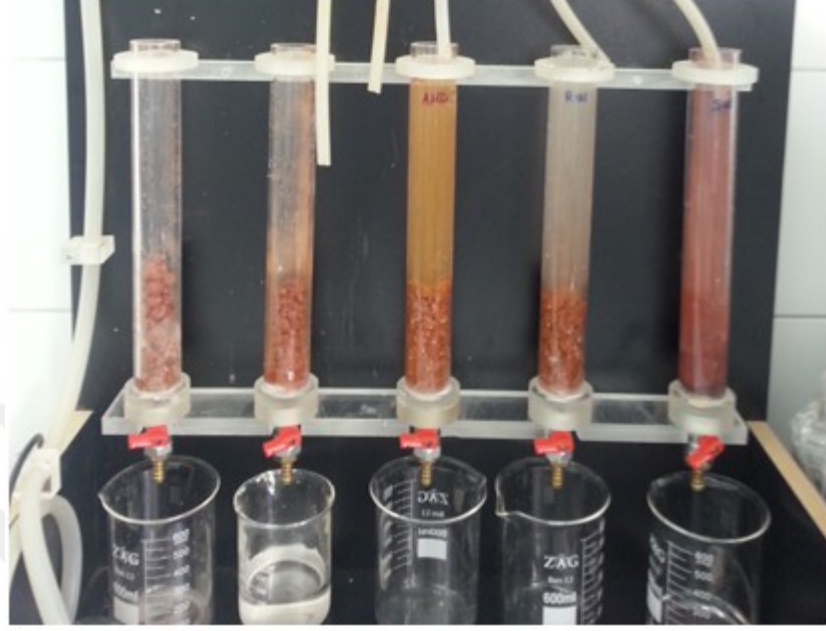
Adsorbent	Süre sa	Miktar g/L	Toplam Cr, ppm	Cr(VI), ppm	Verim Top. Cr%	Verim Cr(VI) %
Aktif. Kırmızı Çamur	2	0.5	35.54	28.1	39.7	22.8
		1	33.74	30.2	42.7	17.3
		2.5	32.01	32.6	45.7	10.6
		5	29.67	31.09	49.6	14.7
	24	0.5	34.60	26.91	41.3	26.2
		5	30.13	28.9	48.9	20.7
KÇ-UK	2	1	32.94	35.67	44.1	2.1
	24	5	26.77	29.93	54.6	17.9
KÇ-AP-KA	2	1	32.70	31.35	44.5	14.0
		5	23.32	24.53	60.4	32.7
	24	5	21.34	17.98	63.8	50.7
Akt. Pirit	24	5	33.02	0.436	44.0	98.8
Akt. Kömür	24	5	29.25	21.335	50.4	41.5
Pirit külü	2	0.5	nd	34.928	nd	4.1
		5	nd	24.934	nd	31.6
	24	0.5	nd	27.703	nd	24.0
		5	nd	0.068	nd	99.8

nd:data yok

7.2 Gerçek Sular ile Kolon Adsorpsiyonu Deneyleri

Kolon adsorpsiyonu deneylerinde en etkili olarak belirlenen atıklar pelet ve toz halinde kullanılarak atık suların iyileştirilmesi sağlanmıştır. Bu kapsamda yapılan deneylerin sonuçları aşağıda verilmiştir. Üst tarafından beslenen kolondan su çıkış hızı dakikada 0.5 mL'dir. Deneylerden elde edilen sonuçlar İyileştirilen suyun hacmi, bu sudaki iyonların kolondan çıkış konsantrasyonunun (C_f , ppm) iyonların başlangıç konsantrasyonuna (C_i , ppm) oranına karşılık olarak çizilmiştir. C_f/C_i oranı en düşük olduğunda kolonun adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmakta (henüz iyon adsorplamadığı veya çok az adsorpladığı için), C_f/C_i oranının 1'e doğru yaklaşması

ise kolon kapasitesinin iyonlarla dolmaya başladığını gösterir. Cf/Ci oranı 1 olduğunda kolona giren suyun konsantrasyonu ile çıkan suyun konsantrasyonu aynı demektir, dolayısıyla kolonun adsorpsiyon kapasitesinin dolduğunu gösterir.



Şekil 7.4 : Kolon adsorpsiyon sistemi.

7.2.1 Asit maden drenajı (AMD) suyu ile kolon deneyleri

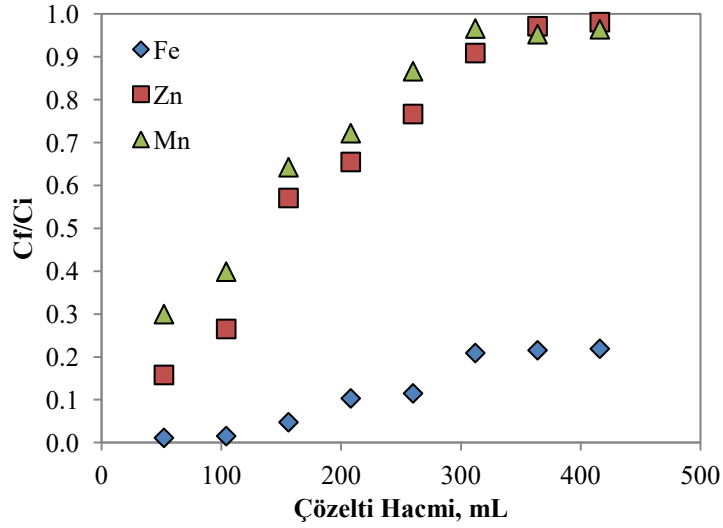
Asit maden drenaj suyunun iyileştirilmesinde KÇ-UK hibrit adsorbenti kullanılmıştır. Bunun için kullanılan adsorbentler öncelikle pellet yapma makinasında ortalama 1.7 mm çapında peletler haline getirilmiş ardından fırında pişirilerek dayanım kazanması sağlanmıştır. Üretilen peletlerin tane büyüklüğü 1-2 cm aralığındadır. Adsorbent peletler 4 cm çaplı kolona 40 gr miktarında (yığın yoğunluğu 0.37 g/cm^3) beslenmiştir. Üretilen peletler Şekil 7.5’de görülmektedir. Asit maden drenaj suyunun orijinal pH’sı 2.3’tür. Kolondan çıkan suyun pH’sı ilk olarak 3.5’a yükselmiş, daha sonra 2.5’a düşmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.6’da gösterilmiştir.

Asit maden drenajı içerisindeki en yüksek konsantrasyonlara sahip olan Fe, Zn ve Mn iyonlarının giderimi kolon adsorpsiyonu deneylerinde takip edilmiştir. Buna göre Zn ve Mn çok az hacimdeki bir suyun muamele edilmesine rağmen kısa sürede kolondaki kapasitesini doldurmuştur. Demir gideriminde ise çeşitli mekanizmalar mevcuttur. KÇ-UK adsorbentinin yüksek pH’sı nedeniyle ilk etapta Fe adsorpsiyonu olarak gözüken giderim çoğunlukla demirin çökmesinden ileri gelmektedir (Şekil 7.7

kolondaki turuncu çökeltiler). Adsorbentin alkaliliğın azalmasına rağmen (çıkan suyun pH'sı 2.5 olduğunda) demir gideriminin devam etmesi kolonun demir adsorpsiyonu yapmaya devam ettiğini göstermektedir.



Şekil 7.5 : KÇ-UK adsorbenti peletleri.



Şekil 7.6 : AMD suyunun kolonda KÇ-UK adsorbenti ile iyileştirilmesi.

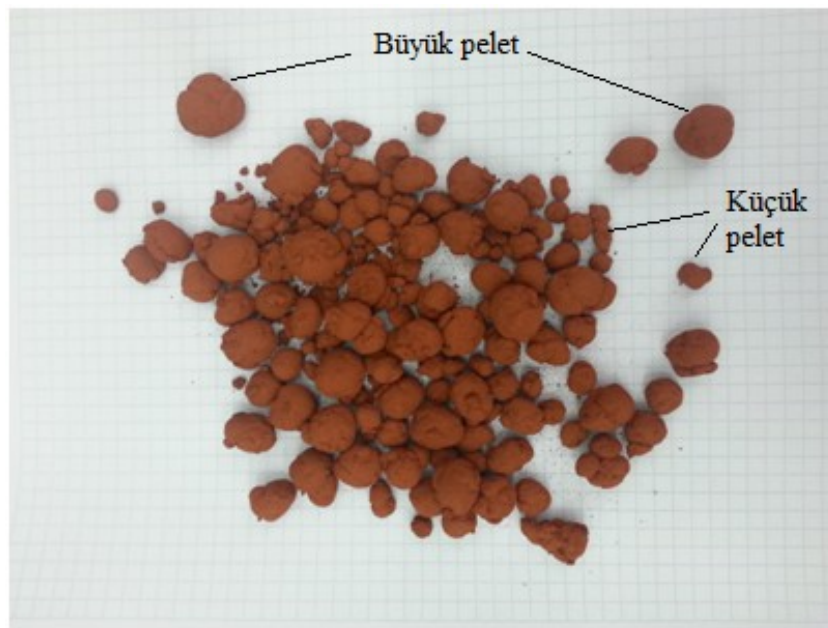


Şekil 7.7 : AMD suyu, kolonda sarı-turuncu demir çökeltileri.

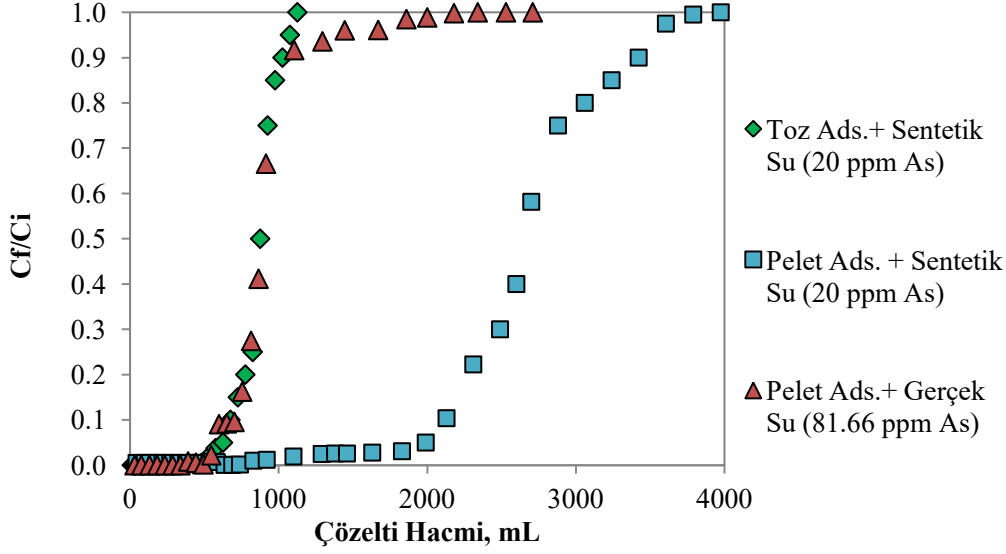
7.2.2 Bor konsantratörü proses suyu ile kolon deneyleri

Toz kırmızı çamur adsorbenti orjinal boyutunda (d_{80} 10 μm), 3 cm çaplı kolona 22.8 gr (yığın yoğunluğu 0.25 g/cm^3) beslenmiştir. Büyük adsorbent peletlerin boyutu ortalama 2 cm olup 4 cm çaplı kolona 47.8 gr miktarında (yığın yoğunluğu 0.36 g/cm^3), küçük adsorbent peletlerin boyutu ortalama 0.5 cm olup aynı boyuttaki kolona 46 gr miktarında (yığın yoğunluğu 0.43 g/cm^3) beslenmiştir. Peletlerin büyüklüğü Şekil 7.8’de gösterilmektedir. Toz adsorbent 20 ppm As içerikli sentetik atık su geçirilmiş, pelet adsorbentler ise bor konsantratör tesisi atık suyunun iyileştirilmesi amacıyla kullanılmıştır.

Adsorpsiyon neticesinde hacme bağlı alınan numunelerde yapılan As incelemesi sonucunda elde edile sonuçlar Şekil 7.9’da verilmektedir. Buna göre toz adsorbent düşük konsantrasyonlu sentetik su ile çalışıldığında pelet adsorbentlere göre kapasitesi daha çabuk dolmuştur. Pelet adsorbentler birbirleri ile karşılaştırıldığında ise, küçük peletlerin büyük peletlere göre arsenik gideriminde daha etkili olduğu görülmüştür. Adsorbentlerin toplam kapasiteleri, toz kırmızı çamurun 0.55 mg/g, büyük pelet adsorbentin 6.02 mg/g, küçük pelet adsorbentin ise 10.45 mg/g olarak hesaplanmıştır. Küçük peletlerin büyük peletlere karşı daha yüksek kapasiteli olduğu anlaşılmaktadır. Proses suyunda aynı zamanda bor giderimi de takip edilmiş, bor adsorpsiyonunun çok düşük verimle gerçekleştiği en düşük konsantrasyonun 419 ppm olduğu tespit edilmiştir (büyük pelet kırmızı çamur).

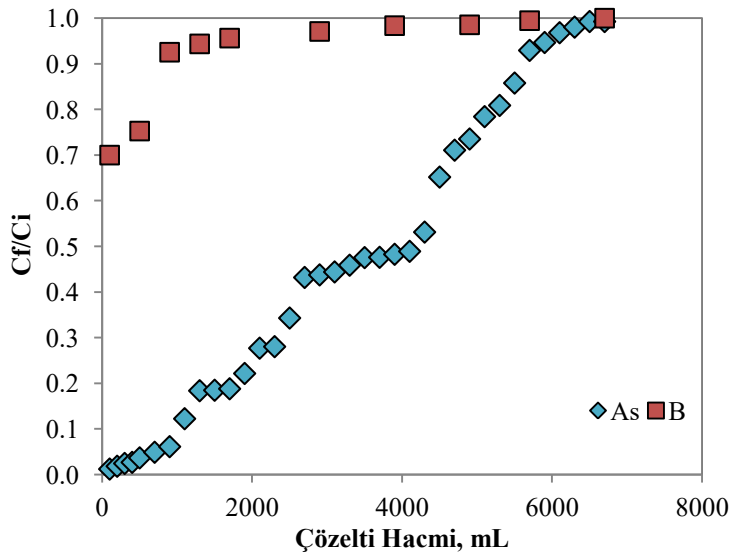


Şekil 7.8 : Kırmızı çamur peletleri.



Şekil 7.9 : Kırmızı çamur toz ve pelet adsorbentlerin kolonda bor proses suyu ile adsorpsiyonu.

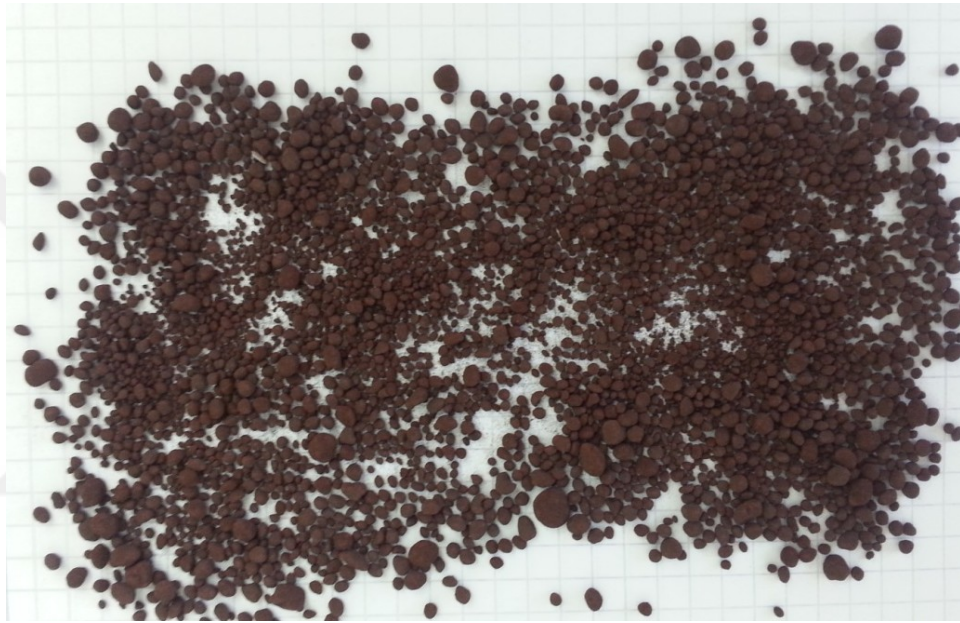
KÇ-UK hibrit adsorbentinden üretilen peletler ortalama 1-2 cm aralığında olup (Şekil 7.5) 4 cm çaplı kolona 40 gr miktarında (yığın yoğunluğu 0.37 g/cm^3) beslenmiştir. Bor konsantratörü atık suyundan arsenik ve bor giderimi için kullanılan pelet hibrit adsorbentlerle elde edilen sonuçlar Şekil 7.10'da verilmektedir. Bu kolonda yapılan deneylere göre pelet hibrit adsorbentin kolonda arsenik adsorplama kapasitesi 9.52 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bor giderme kapasitesi ise As'e göre daha düşük bulunmuştur. Atık su çözeltisinin kolondan ilk geçmeye başladığı anda dahi çıkış (Cf) ve giriş (Ci) konsantrasyonu oranı 0.7 olarak bulunmuş, dolayısıyla kolondaki kapasitesini arseniğe oranla çok hızlı tüketmiştir.



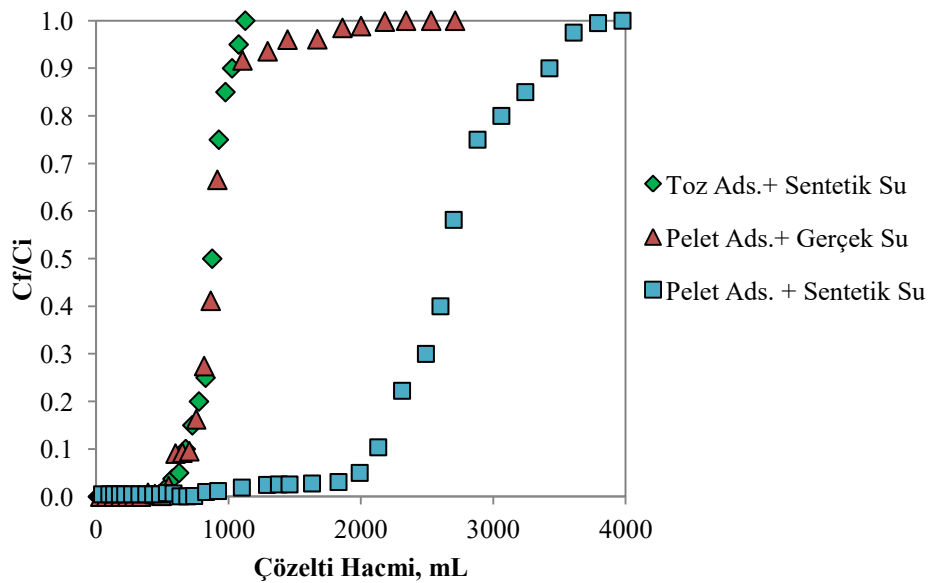
Şekil 7.10 : KÇ-UK adsorbenti ile bor proses suyunun iyileştirilmesi.

7.2.3 Krom banyosu atık suyu ile kolon deneyleri

Toz pirit külü adsorbenti 3 cm çaplı kolona 40 gr beslenmiştir (yığın yoğunluğu 0.71 g/cm³). Toz pelet külü pelet yapma makinasında ortalama boyutu 0.25 cm olacak şekilde (Şekil 7.11) pelet haline getirilmiş, fırında pişirildikten sonra 4 cm çaplı kolona 40 gr beslenmiştir (yığın yoğunluğu 0.64 g/cm³). Krom banyosu atık suyu kolonda pelet adsorbentler kullanılarak temizlenmeye çalışılmıştır. Pelet adsorbentlerin etkinliğini incelemek için benzer deneyler 20 ppm Cr içeren sentetik su ile de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.12’de verilmektedir.



Şekil 7.11 : Pelet pirit külü adsorbenti.



Şekil 7.12 : Krom atık suyunu kolon ile iyileştirilme deneyleri.

Toz pirit külünün sentetik atık suyuna karşı kolonda toplam adsorpsiyon kapasitesi 0.42 mg/g, pelet adsorbentin ise 1.29 mg/g olarak bulunmuştur. Pirit külü pelet adsorbentin gerçek krom atık suyuna karşı kapasitesi ise 0.79 mg/g olarak bulunmuştur. Gerçek su ile yapılan pelet pirit külü adsorbenti ile yapılan adsorpsiyonda toplam krom analizleri de yapılmış, Cr^{+3} 'ün adsorpsiyonu da araştırılmıştır. Buna göre kolondan geçirilen krom banyosu atık suyunun analizine göre 35.02 ppm Cr(VI) ve 1.98 ppm Cr^{+3} olduğu bulunmuştur (Başlangıç Cr^{+3} : 22.48 ppm). Dolayısıyla Cr(VI)'nın indirgenerek Cr^{+3} 'e, onun da doğrudan pirit külüne adsorbe olduğu yorumu yapılabilir.



8. SONUÇLAR

Adsorpsiyon atık suların temizlenmesinde veya çözültiden metal kazanımında kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Bugün madencilik ve endüstriyel atıklar birçok alanda kullanılmaktadır. Atıklar, üretildiği prosese ve işlenen ana cevherine göre değişik özellikler göstermektedir. Çeşitli atıklarla selektif veya kollektif adsorpsiyon yapılması, bilinen ticari ürünlerin yerine atıkların kullanılması, atık suların yine atıklarla temizlenmesi günümüzün önemli çevre problemlerine çözüm getirmeleri nedeniyle önemli araştırma konuları arasındadır. Bu çalışmanın amacı atık suların, madencilik proses atıkları ve bu atıklardan geliştirilen adsorbentlerle temizlenmesidir. Bu amaca yönelik olarak, tez kapsamında kırmızı çamur, uçucu kül, kömür yıkama atığı, bor zenginleştirme atığı, mermer tozu atığı, atık pirit ve pirit külleri olmak üzere yedi farklı mineral kökenli atık ile çalışılmıştır. Adsorbat olarak, kurşun, çinko, bakır, kadmiyum, arsenik ve krom iyonları ile incelemeler hem sentetik hem de gerçek sular üzerinde yürütülmüştür. Tez çalışmasında kullanılan atıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri çeşitli analiz yöntemleri ile incelenmiş ve sonuçlar toplu olarak Çizelge 8.1’de verilmiştir. Buna göre kırmızı çamur ve pirit külü demir oksitlerden, atık pirit demir sülfür ve silikatlardan, uçucu kül, kömür yıkama atıkları ve bor zenginleştirme atıkları silikat ve alüminyum oksitlerden meydana gelmektedir. Mermer tozu atığı ise kalsiyum ve magnezyum karbonatlardan oluşmaktadır. Kırmızı çamur kimyasal prosesler sonucunda oluşan bir atık malzemesi olması nedeniyle yüksek yüzey alanına sahiptir. Yüzey alanı büyüklüğü açısından içerdikleri kil mineralleri nedeniyle, bor zenginleştirme ve kömür yıkama atıkları, kırmızı çamurdan sonra gelmektedir. Mermer atıkları ve pirit külleri en düşük yüzey alanına sahiptir. Tane boyutu ölçümleri sonucunda, kırmızı çamur ve uçucu külün d_{80} boyutlarının 11 μm altında olduğu belirlenmiştir. Diğer atıkların orijinal boyutlarının iri olması nedeniyle boyut küçültme işlemlerine gerek duyulmuştur. Bu atıkların orijinal ve deneylerde kullanılan boyutları yine aynı çizelgede verilmektedir. Yapısal olarak kırmızı çamur, uçucu kül, pirit külleri kimyasal ve ısıl işlemler sonucu oluşmuş atık olmaları nedeniyle gözenekli bir

yapıya sahipken, mermer atıkları, bor zenginleştirme atıkları ve pirit atıkları masif bir yapı sergilemektedir. Kömür yıkama atıkları ise laminer tabaka görünümü halindedir. Yapılan XRD analizlerine göre; kırmızı çamur hematit, sodalit, gipsit, rutil, kuvars ve kalsit içerirken, uçucu kül ise anhidrit, kireç ve kalsit minerallerinden oluşmaktadır. Kömür yıkama atıkları kuvars, biotit, kaolin, muskovit minerallerini içermektedir. Bor zenginleştirme atıkları kalsit, dolomit, kolemanit, kuvars ve faujasit tipi zeolitden oluşmakta, mermer atıkları ise çoğunlukla kalsit ve az miktarda dolomit içermektedir. Pirit atıkları pirit, sfalerit kuvars ve kireçten, pirit külleri ise hematit, sfalerit, kuprospinel ve kuvarsdan meydana gelmektedir. TLCP testleri çalışmalarda kullanılan atık malzemelerin çevre açısından sakıncalı olabilecek iyon yayılımlarını ölçmek amacıyla yapılmıştır. Bu metoda göre; pH analizleri sonucunda en alkali karakterli atığın uçucu kül, en asidik karakterli atığın ise pirit külü olduğu belirlenmiştir. Kömür yıkama atığı, mermer atığı, bor zenginleştirme atığının pH'sı 8.8-9.5 aralığında ölçülmüştür. Atık piritler ise zayıf asidik malzemelerdir. TCLP testinde limiti verilen Ag, As, Ba, Cr, Cd, Pb, Hg ve Se elementlerin konsantrasyonlarının hiçbir atık numunesinde verilen limit konsantrasyonları üzerinde olmadığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu atıklar ticari bir ürün olarak kullanıldığında çevreye zararlı etkilerinin olmayacağı anlaşılmaktadır. Yapılan diğer liç testlerine göre (SPLP ve EN-12457-2) atıkların çoğunluğunda yüksek Ca, Na ve sülfat salınımı olmaktadır. Bor atığından ek olarak yüksek bor, pirit külleri ve atık piritten ise ilave olarak Cu, Zn, Co, Fe gibi metallerin salınımlarının da olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan iyonların adsorpsiyon mekanizmalarını açıklamak amacıyla tür diyagramları pH'ya ve sabit bir iyon konsantrasyonuna göre çizilmiştir. Bu tür diyagramlarına göre, yakın molar konsantrasyonlarda olan Cu ve Zn'nin, pH'ya bağlı tür dağılımları da benzerlik göstermektedir. Bakır 20 ppm konsantrasyonda, pH 6'ya kadar Cu^{+2} , çinko pH 7'ye kadar Zn^{+2} formunda, bu pH'ların üzerinde herikisi de oksitli formlarında (ZnO veya CuO) bulunmaktadır. 20 ppm konsantrasyonda kadmiyum pH 8.5'a kadar Cd^{+2} formunda, pH 8.5'dan sonra $\text{Cd}(\text{OH})_{2(k)}$ katı şeklindedir. 20 ppm konsantrasyonda kurşun pH 6.5'a kadar Pb^{+2} formunda, pH 6.5-13 arasında $\text{Pb}(\text{OH})_{2(k)}$ katı formda, pH 13 üzerinde ise $\text{Pb}(\text{OH})_4^{-2}$ formundadır. Arsenik pH 2.3 ile 6.8 arasında H_2AsO_4^- , pH 6.8 ile 11.6 arasında HAsO_2^{-2} , pH 11.8 üzerinde ise AsO_4^{-3} formundadır. 20 ppm konsantrasyondaki krom ise, pH 2'nin altında $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, pH 2'den 7'ye kadar HCrO_4^- , pH 7'nin üzerinde ise CrO_4^{-2} formundadır.

Çizelge 8.1 : Katı atıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Katı Atıklar/ Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	Kırmızı Çamur	Uçucu Kül	Kömür Yıkama Atığı	Mermer Atığı	Bor Zenginleştirme Atıkları	Atık pirit	Pirit Külü
Numunenin Alındığı Yer	Seydişehir Alüminyum Tesisi atığı	Soma Elektrik Üretim ve Tic. A.Ş.uçucu külleri	Zonguldak Deka firmasına ait kömür lavvarından çıkan tükener atığı	Tekmar Mermer ve Maden İşletmeleri A.Ş.'ye ait Muğla Yatağanocakları	Eti Bor Bigadiç İşletmesinden proses atığı	Cengiz Holding Siirt Madenköy tesisi, flotasyon proses atığı	Eti Bor Bandırma Sülfürik Asit Fabrikası
Kimyasal Analiz	%37.65 Fe ₂ O ₃ %19.99 Al ₂ O ₃ %15.77 SiO ₂ %5.71TiO ₂	%4.04 Fe ₂ O ₃ %19.71 Al ₂ O ₃ %39.3 SiO ₂ %23.3 CaO	%1.37 Fe ₂ O ₃ %10.86 Al ₂ O ₃ %23.05 SiO ₂ %49.83 C	%54.90 CaO %0.65 MgO %0.17 SiO ₂	%19.77 B ₂ O ₃ %0.093 Li %19.77 Al ₂ O ₃ %21.25 SiO ₂	%39.89 Fe ₂ O ₃ %6.88 Al ₂ O ₃ %17.56 SiO ₂ %17.75 SO ₃	%85.6 Fe ₂ O ₃ %2.74 SiO ₂ %25.8 SO ₃
Orijinal boyutu	d ₈₀ : 0.011 mm d ₅₀ : 0.003 mm	d ₈₀ : 0.011 mm d ₅₀ : 0.004 mm	d ₈₀ : 0.12 mm d ₅₀ : 0.038 mm	d ₈₀ : 0.85 mm d ₅₀ : 0.40 mm	d ₈₀ : 0.40 mm d ₅₀ : 0.12 mm	d ₈₀ : 0.11 mm d ₅₀ : 0.05 mm	d ₈₀ : 0.90 mm d ₅₀ : 0.05 mm
Deneylerde kullanılan boyutu	d ₈₀ : 0.011 mm d ₅₀ : 0.003 mm	d ₈₀ : 0.011 mm d ₅₀ : 0.004 mm	d ₈₀ : 0.12 mm d ₅₀ : 0.038 mm	d ₈₀ : 0.030 mm d ₅₀ : 0.011 mm	d ₈₀ : 0.026 mm d ₅₀ : 0.008 mm	d ₈₀ : 0.020 mm d ₅₀ : 0.006 mm	d ₈₀ : 0.032 mm d ₅₀ : 0.011 mm
Orijinal Nemi	<%1	<%1	%42 PKO	%1.3	%30.6	<%1	%7.1
XRD Analizi	Hematit, Sodalit, Rutil, Kuvars, Gibsit	Anhidrit, Kireç, Kalsit, Kuvars	Kuvars, Biotit, Muskovit, Kaolen	Kalsit ve Dolomit	Kalsit, Dolomit, Kolemanit, Kuvars, Faujasit	Pirit, Kuvars, Kireç, Sfalerit	Hematit, Kuprospinel, Sfalerit, Kuvars
SEM Analizi	10 µm altında amorf	Gözenekli, küresel tanecikler	Laminer yapraklı yapı	Masif, iri yapılı tanecikler 10 µm üstünde	Masif çubuksu yapılar, 2 µm altında	Masif, 2 µm altında dağılmış	Amorf, 10 µm altında dağılmış
FT-IR Analizi	H ₂ O, OH, Si-O, Si(Al)-O, Al-O bağları	H ₂ O, OH, Si-O, Si(Al)-O, Al-O bağları	H ₂ O, OH, Al-O bağları	H ₂ O, Ca-CO ₃ , Si-O bağları	d.y.	H ₂ O, OH, Al-O bağları, S-O, S-S bağları	d.y.
Yüzey Alanı, m ² /g	17.98	1.25	6.55	0.75	13.76	4.40	1.95
Por Çapı, nm	15.99	11.81	10.18	nd	9.60	14.81	nd
Doğal pH'sı	10.49	11.41	8.86	9.46	9.24	4.80	3.19
TCLP Analizi	Na> Ca= K	Ca>K =Na	Fe>K=Mg	Ca>Mg>Na	B>Na>Ca	Na>Ca>Zn	Na>Ca>Cu>Zn
SPLP Analizi	Na>Al>K>	Ca>SO ₄ > Mg	Ca>SO ₄	Ca>SO ₄	Ca>SO ₄ >B	SO ₄ >Ca>Mg>Fe	SO ₄ >Ca>Fe
EN-12457-2 Analizi	Na>SO ₄ >K>Al	SO ₄ >Ca>Na	Ca>SO ₄ >Na>K	Ca>SO ₄ >Mg	Ca>B>Na>Mg>SO ₄	SO ₄ >Ca>Mg>Fe	SO ₄ >Ca>Cu

nd.: data yok

Yapılan ilk çalışmalarda, tek tek metallerin pH'ya bağlı çökme ve adsorpsiyon deneyleri ile metal giderim verimleri belirlenmiştir. Böylece pH'ya bağlı olarak metal giderim mekanizmaları tür diyagramları da göz önüne alınarak açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.2'de verilmektedir.

Çizelge 8.2 : Metallerin pH'ya ve atık adsorbentlere bağlı giderim mekanizması.

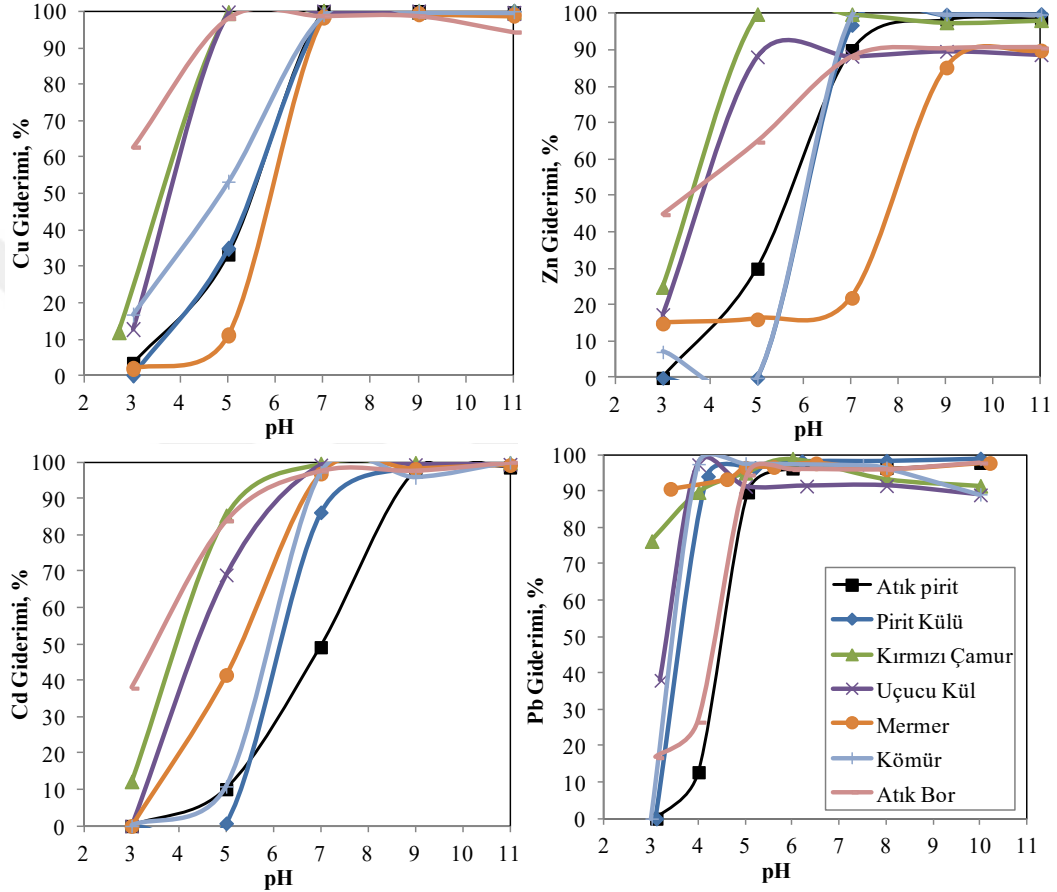
pH	Metal Türleri	Kırmızı Çamur	Uçucu Kül	Kömür Y.Atığı	Mermer Atığı	Bor Atıkları	Atık pirit	Pirit Külü
3	Pb ²⁺	Ads.	Ads.	Gid. yok	Ads.	Ads.	Gid. yok.	Gid. yok
	Zn ²⁺	Ads.	Ads.	Ads.	Ads.	Ads.	Gid. yok	Gid. yok
	Cu ²⁺	Ads.	Ads.	Ads.	Ads.	Ads.	Ads	Gid. yok
	Cd ²⁺	Ads.	Ads	Ads	Ads.	Ads.	Ads	Gid. yok
5	Pb ²⁺	Ads>Çök.	Ads>Çök	Ads>Çök.	Ads>Çök	Ads> Çök	Çök.	Ads> Çök
	Zn ²⁺	Ads>Çök	Ads>Çök	Çök.	Çök.	Ads>Çök	Çök.>Ads	Çök.
	Cu ²⁺	Ads.	Ads.	Ads.	Ads.	Ads.	Ads	Ads.
	Cd ²⁺	Ads.	Ads	Ads	Ads.	Ads.	Ads	Gid. yok
7	Pb(OH) ₂	Çök.>Ads	Çök.	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.	Çök.>Ads
	Zn(OH) ⁺	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads
	CuO	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads
	Cd ²⁺	Ads.	Ads	Ads	Ads	Ads.	Ads.	Ads.
9	Pb(OH) ₂	Çök.	Çök.	Çök.	Çök.	Çök.	Çök.	Çök.
	ZnO	Çök.>Ads	Çök.	Çök.>Ads	Çök.	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads
	CuO	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads
	Cd(OH) ₂	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads
11	Pb(OH) ₂	Çök.	Çök.	Çök.	Çök.	Çök.	Çök.	Çök.>Ads
	ZnO	Çök.>Ads	Çök.	Çök.>Ads	Çök.	Çök.	Çök.>Ads	Çök.>Ads
	CuO	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.>Ads	Çök.	Çök.>Ads	Çök.>Ads
	Cd(OH) ₂	Çök.	Çök.	Çök	Çök.	Çök.	Çök.>Ads	Çök.>Ads

(Ads: adsorpsiyon, Çök: çöktürme, Gid. yok: giderim yok).

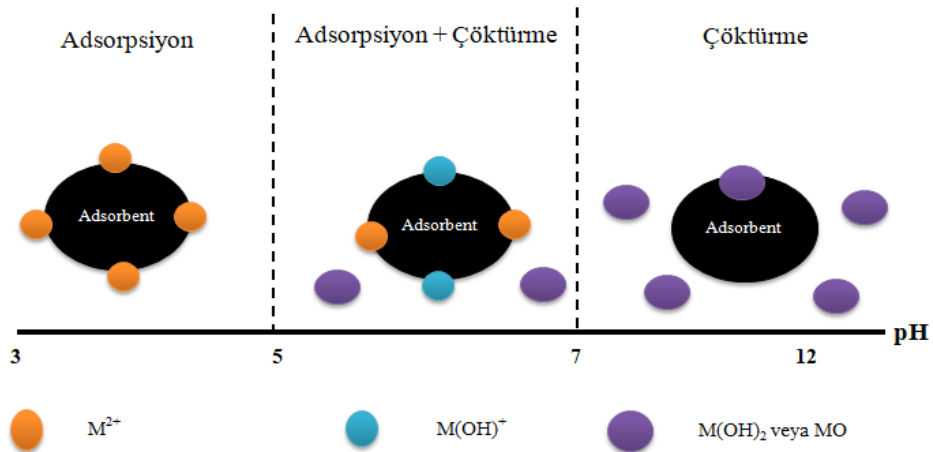
Bu sonuçlara göre; Çöktürme testlerine göre; pH 5'den itibaren Pb, Zn ve az miktarda Cu, pH 9'dan itibaren ise Cd çökmeye başlamaktadır. pH 3'de metallerin tamamı +2 değerliklidir ve hepsi kırmızı çamura, uçucu küle, mermer atığına ve bor zenginleştirme atığına adsorplanmaktadır. Pb dışındaki tüm iyonlar kömür yıkama atığına, Pb ve Zn dışındaki tüm iyonların ise atık piritte adsorplandığı anlaşılmaktadır. pH 3'de pirit küllerine hiçbir metal adsorplanmamaktadır. pH 5'e yükseldiğinde Pb ve Zn'nin gideriminde adsorpsiyon kadar çöktürme de etkilidir, ancak çoğu zaman adsorpsiyon baskın mekanizmadır. pH 7'ye gelindiğinde çöktürme adsorpsiyondan daha fazla etkili olmaya başlamıştır. pH 9'da Pb giderimi tüm adsorbentlerle çöktürme mekanizması ile gerçekleşirken, diğer iyonlarda adsorpsiyon da etkilidir. pH 11'de çoğunlukla çöktürme etkin metal giderim mekanizmasıdır. Ancak, pirit külünün ve atık piritin yüksek pH'da da adsorbe edici özelliği bulunmaktadır.

Şekil 8.1'de atık adsorbentlerle pH'ya bağlı metallerin giderimleri gösterilmektedir. Çok asidik pH'larda metal giderimi düşük olduğu gözlenmektedir. Bunun nedeni H⁺

iyonlarının metal iyonları ile yarışarak metallerin adsorpsiyonuna engel olmasıdır. pH yükseldikçe adsorpsiyonla beraber çöktürme de metal gideriminde etkili olmaktadır. Elde edilen sonuçları genelleştirdiğimizde; metallerin gideriminde pH 3-5 aralığında genellikle adsorpsiyon, pH 5-7 arasında adsorpsiyon ve çöktürme, pH 7'nin üzerinde genellikle çöktürmenin etkin mekanizmalar olduğu anlaşılmaktadır. Metal giderim mekanizması Şekil 8.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 8.1 : Atık adsorbentlerle pH'ya bağlı metal giderimi.

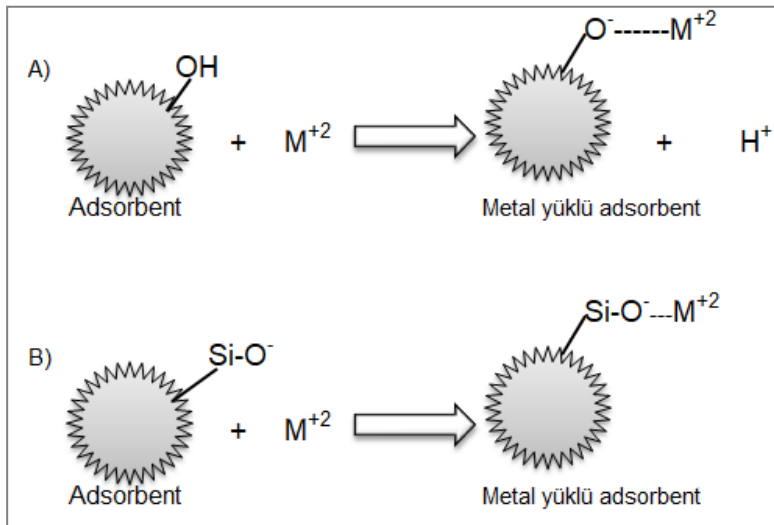
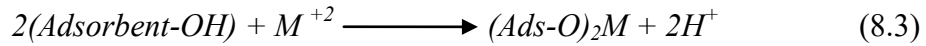
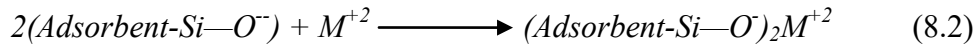


Şekil 8.2 : Metallerin giderim mekanizması.

Metallerin asidik pH'da adsorpsiyonu, iyon değişimi veya elektrostatik çekim sayesinde gerçekleşir. Asidik pH'larda adsorbentlerin yapılarındaki Ca, Na ve K iyonlarının metallerle yer değiştirmesi sayesinde adsorpsiyon olayının gerçekleştiği Sprynskyy ve diğ., (2006) tarafından da belirtilmiştir. Yapılan EN-12457-2 testi (su liçi) ile, saf suda adsorbentlerin ortama ne kadar Ca, Na ve K yaydığı saptanmıştır. Buna göre en yüksek Na salınımı 292 ppm kırmızı çamurda, en yüksek K salınımı 29.33 ppm uçucu külde ve en yüksek Ca salınımı da 1036.7 ppm ile bor zenginleştirme atığında bulunmuştur. Bu üç adsorbentte de metallerin asidik pH'larda adsorpsiyonlarının yüksek olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar iyon değişimi mekanizmasını desteklemektedir. Ayrıca yine asidik pH'da, eşitlik 8.1'de görüldüğü gibi H⁺ iyonu ile de yer değiştirme reaksiyonu oluşabilir.

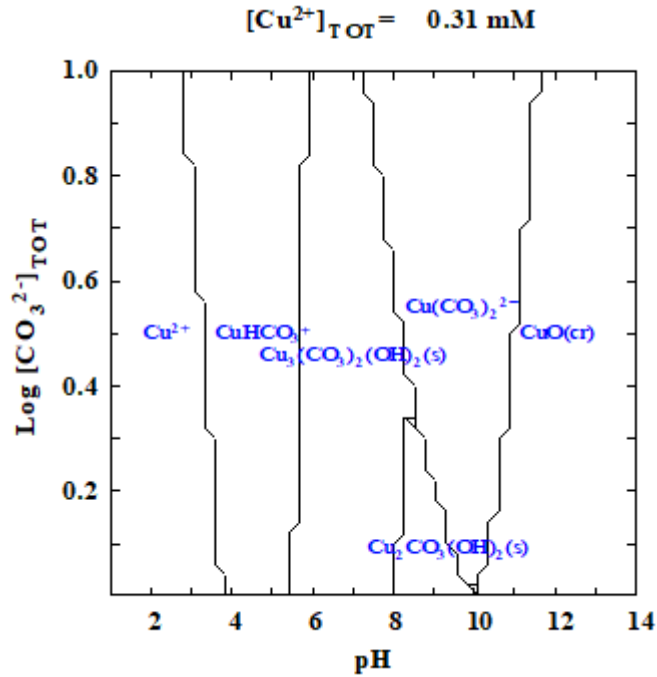


Diğer bir mekanizmaya göre; elektrostatik çekim sayesinde metal iyonları ve atık adsorbentlere yakınlaşarak adsorpsiyon meydana gelir. Adsorbentle metal iyonu arasındaki ilişki eşitlik 8.2 ve 8.3'de gösterildiği gibidir. Buna göre adsorbentin yapısındaki Si-O-Si bağları sayesinde kutuplaşma oluşur ve metal iyonu ile arasında elektrostatik çekim gerçekleşir (Sahu ve diğ., 2015). şekil 8.3'de metallerin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunun iyon değişimine veya elektrostatik çekim göre şematik gösterimi sunulmaktadır.



şekil 8.3 : Metallerin adsorbent yüzeyine adsorpsiyon mekanizması; A) iyon değişimi, B) elektrostatik çekim.

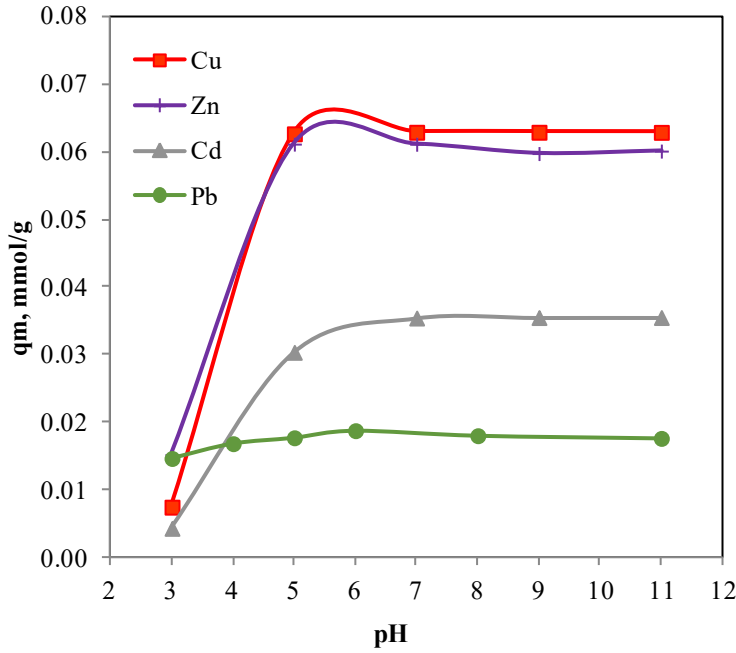
Metallerin gideriminde etkili olan bir diğer mekanizma ise metal-karbonat bileşikleri oluşmasıdır. Özellikle asidik pH'larda mermer ve bor zenginleştirme atığının yapılarında bulunan karbonatların çözünmesiyle, metal-karbonat bileşikleri oluşmaktadır. Şekil 8.4'de $0.31 \times 10^{-3} \text{M}$ (20 ppm) Cu'nun CO_3 'ün logaritmik konsantrasyonuna ve pH'ya bağlı olarak baskın türleri gösterilmektedir. Buna göre bakır pH 2-4 arasında Cu^{2+} , pH 4-5.5 arasında CuHCO_3^+ halinde iken, pH 5.5-8 arasında $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2(\text{k})$ hidroksitler halinde çökmektedir. pH 8-10 arasında düşük karbonat konsantrasyonlarında hidroksit olarak çöken bakır, yüksek karbonat konsantrasyonlarında $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ türüne dönüşmektedir. Yüksek karbonat konsantrasyonlarında pH 11.8'den sonra CuO kristalleri olarak çökmektedir. Dolayısıyla karbonat içeren malzemelerle yapılan deneylerde metal-hidroksit çökmelerinin yanısıra metal-karbonat çökmeleri de dikkate alınmalıdır.



Şekil 8.4 : 20 ppm Cu iyonunun CO_3 konsantrasyonuna bağlı tür dağılımı.

Metallerin kırmızı çamur üzerine adsorpsiyonunda benzer eğilim gösterdikleri bulunmuştur (Şekil 8.5). Buna göre molar konsantrasyonlarına göre adsorpsiyonları as $\text{Cu}=\text{Zn}>\text{Cd}>\text{Pb}$ olarak sıralanmaktadır. Metallerin adsorpsiyon eğilimleri iyonik bağlarla, en güçlü bağın ise en yüksek yük/çap oranına bağlı olarak açıklanmaktadır. 2 değerlikli metaller çapları küçüldükçe daha güçlü kompleksler oluşturmaktadırlar. Dolayısıyla da bunların adsorpsiyonu da iyon potansiyellerine bağlı olarak sıralanmaktadır. Literatürde de metal iyonlarının adsorpsiyonu potansiyellerine bağlı

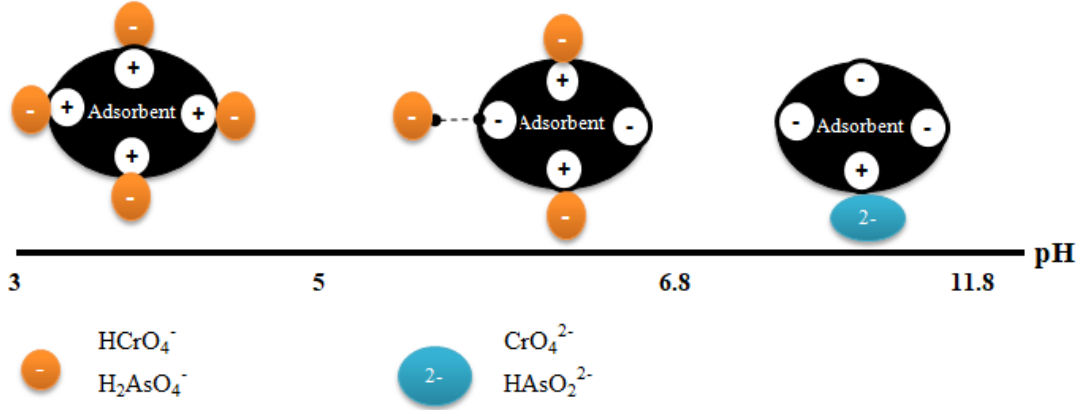
olarak açıklanmıştır. Metallerin potansiyelleri ise $Ni > Cu > Zn > Cd > Pb$ olarak sıralanmaktadır (McBride, 1994). Bu çalışmada da aynı sıralama bulunmuştur.



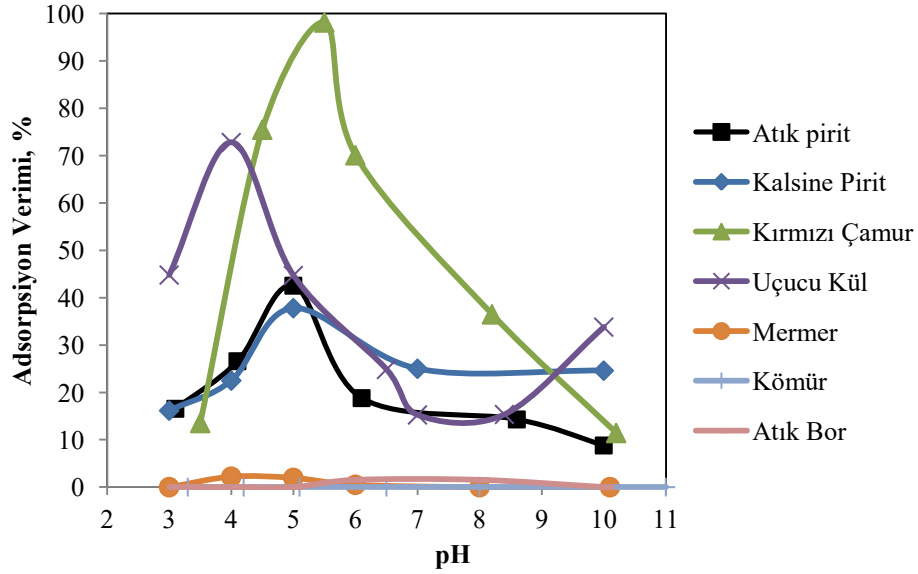
Şekil 8.5 : Metallerin kırmızı çamura adsorpsiyon sıralaması.

İlerleyen çalışmalarda anyonların (arsenik ve krom) adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiştir. pH 3-12 arasında arseniğin adsorplanma mekanizması Şekil 8.5’de gösterilmektedir. Buna göre asidik pH’larda aralarında elektrostatik çekimle veya kimyasal etkileşim sayesinde arsenik adsorbe olur. Yüksek pH’larda -2 değerliğe sahip arseniğin adsorpsiyonu ya çok düşüktür ya da kimyasal reaksiyonlar sebebiyle gerçekleşmektedir.

Arseniğin adsorplanmasında adsorbentlerin sıfır yük noktası (pH_{zpc}) önemli bir etmendir. Literatürde demir oksitli minerallerin genel olarak sıfır yük noktalarının pH 6-8 aralığında, kil ve karbon yapılı olanların pH 4’ün altında olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla arseniğin kil ve karbon yapılı adsorbentlere (atık bor, kömür yıkama atığı) hiçbir pH’da adsorplanmaması aralarında herhangi bir fiziksel çekim veya kimyasal bağ oluşmadığını göstermektedir. Demir oksit içeren minerallerde elde edilen adsorpsiyon sonuçlarına bakıldığında ise en iyi arsenik adsorpsiyonu pH 5.5’da kırmızı çamurla, pH 5’de pirit külü ve atık pirit ile elde edilmiştir (Şekil 8.6). Sonuç olarak, pH düştükçe adsorpsiyonun artmaması adsorbentler ile arsenik arasında elektrostatik çekim kadar kimyasal bağların da etkili olduğunu göstermektedir.

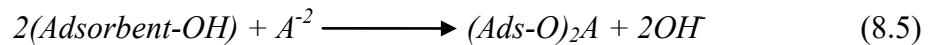


Şekil 8.6 : Anyonların adsorplanmasında pH'ya bağlı baskın türlerin ve mekanizmasının gösterimi



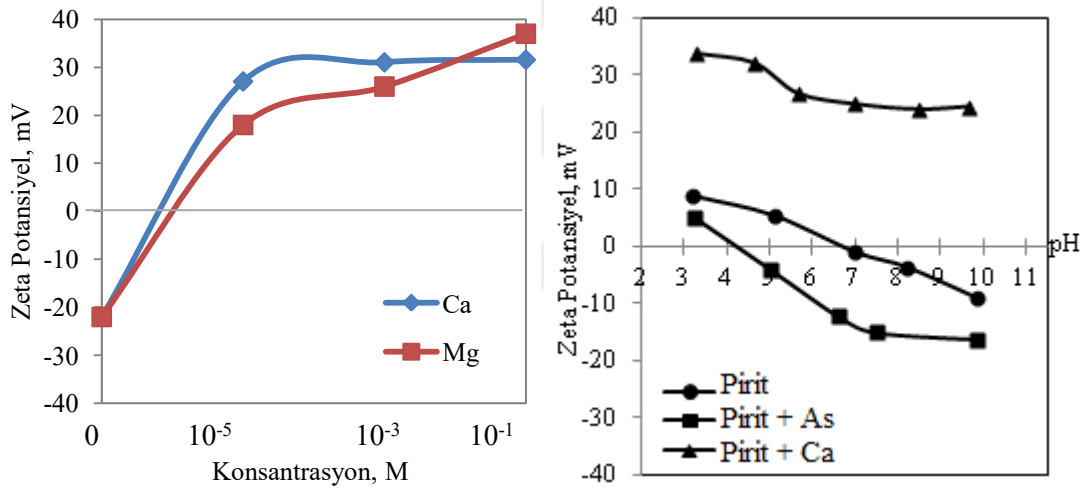
Şekil 8.7 : Arseniğin çeşitli atık adsorbentlere adsorpsiyonu.

Anyonlarla (A^{-2}) adsorbentler arasında iç küresel bağlarla meydana gelen reaksiyon eşitlik 8.4 ve 8.5'de gösterilmektedir. Adsorbentin yüzeyindeki OH grupları ile anyonlar yer değiştirme reaksiyonu yapmaktadır. Buna göre anyonların adsorpsiyonu pH düşüğe artmaktadır

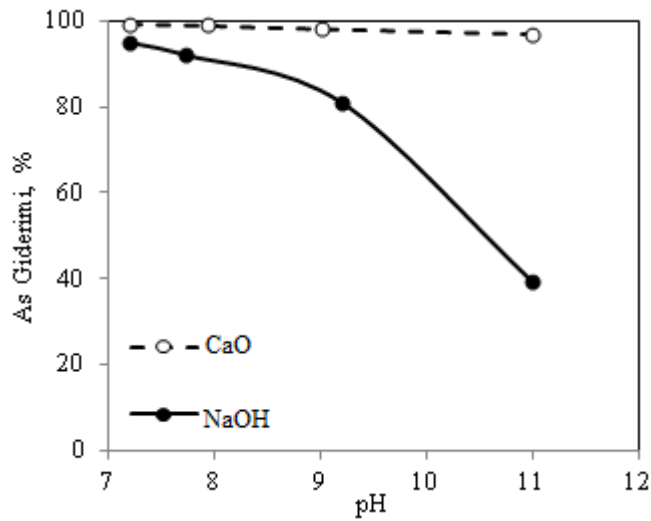


Atık adsorbentlerin yapılarından ortama yayılan Ca, Mg ve Al gibi iyonlar yüksek pH'larda $M^{+n}(\text{OH})_n$ (M= Ca, Mg veya Al) hidroksitleri oluşturarak adsorbentlerin yüzeyini kaplamaktadır. Adsorbentin yüzeyinin hidroksitlerle kaplanmasından dolayı adsorpsiyon özellikleri değişebilir. Yapılan bir çalışmada pH 10'da saf piritin yüzey

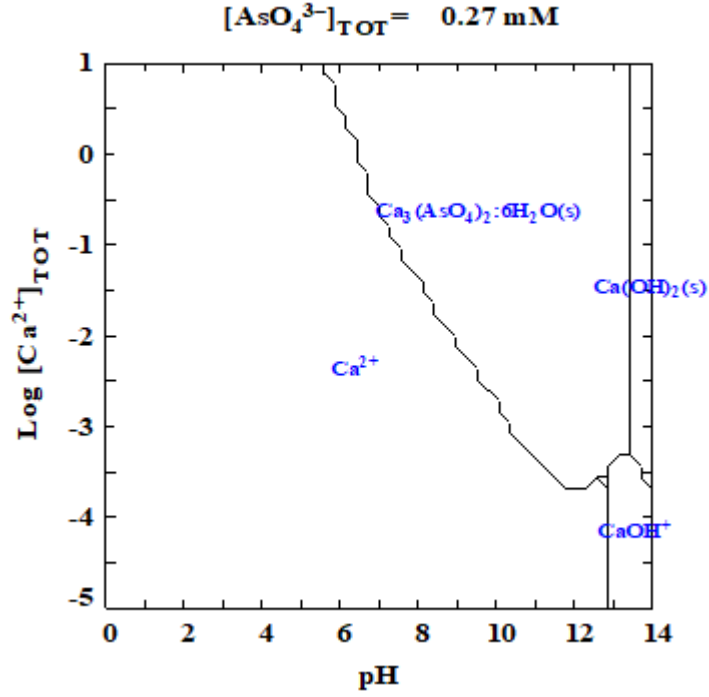
yükü negatif bulunurken (-20 mV), Şekil 8.8 görüldüğü üzere ortamda Ca ve Mg iyonlarının varlığı pirit yüzeyini pozitif hale getirmiştir (Bulut ve diğ., 2014; Bulut ve Yenial, 2016). Bu nedenle de Şekil 8.9'da ((Bulut ve diğ., 2014) görüldüğü gibi alkali pH'da arseniğin piritte adsorpsiyonu kalsiyum iyonları varlığında artmaktadır. Ayrıca alkali pH'da çözülmüş kalsiyum arsenikle birleşik yaparak $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(k)}$ şeklinde ya doğrudan çökelir ya da arseniğin adsorbent yüzeyine tutunmasını sağlar (Şekil 8.10). Örnek olarak; arsenik uçucu küle pH 4'de en yüksek verimle adsorplanmış, pH arttıkça adsorpsiyon verimi düşerken, pH 10'da tekrardan yükselerek %33.8 As giderimi elde edilmiştir. Literatürde de bulunan benzer sonuçlar Şekil 8.11'de bu çalışmadan elde edilen sonuçlarla karşılaştırmalı gösterilmiştir (Balsamo ve diğ., 2010).



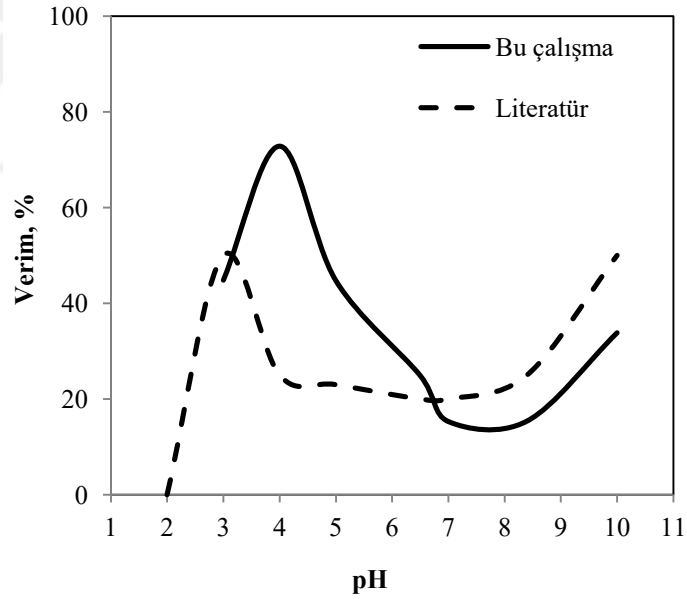
Şekil 8.8 : Piritin zeta potansiyelinin Ca, Mg, sülfat, As varlığında değişimi.



Şekil 8.9 : Piritin kireç varlığında arsenik adsorpsiyonu.



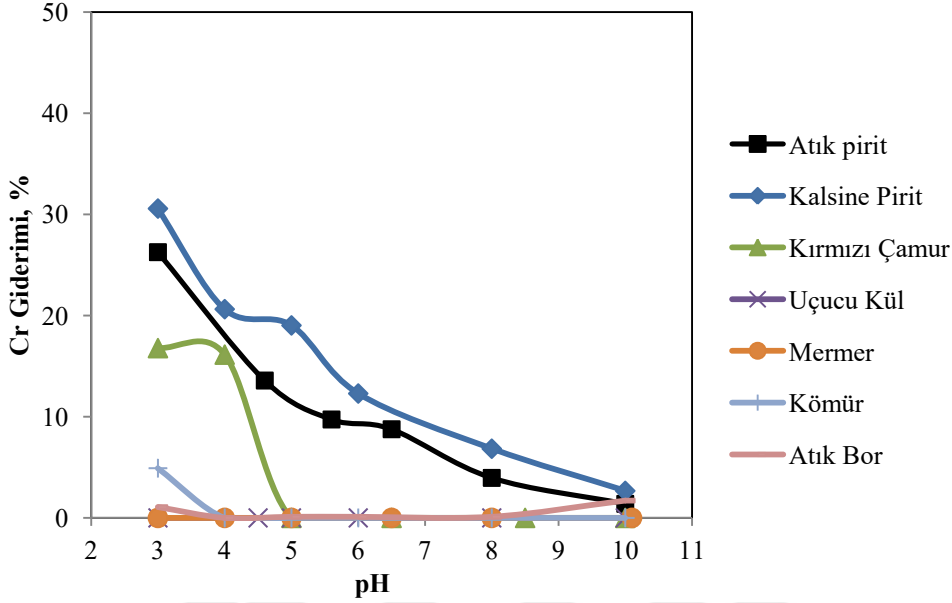
Şekil 8.10 : Arseniğin Ca konsantrasyonuna ve pH'ya bağlı tür dağılımı.



Şekil 8.11 : Uçucu külün arsenik adsorpsiyonu.

Kromun da arseniğe benzer şekilde demir oksit içeren minerallere adsorpsiyonu Şekil 8.12'de görüldüğü üzere yüksektir. Özellikle pH 3'de pirit külü, atık pirit ve kırmızı çamur ile krom (VI) gideriminin etkili olduğu görülmektedir. Asidik pH'larda krom gideriminin yüksek olması, ve etkili sonuçların demir oksitli adsorbentlerde elde edilmesi kromun çözünen demirle indirgenmesinin de rolü olduğunu göstermektedir. Demir oksitli minerallerin içeriğindeki demirin Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesinde etkili olduğu da bilinmektedir. pH düşüştükçe çözünen demir

içeriği arttığı için indirgenme reaksiyonu gerçekleşmesi nedeniyle, demirin Cr(VI) giderimine yardımcı olmaktadır. İndirgenmiş krom (III)'lerin de ayrıca mineral yüzeyine adsorbe olarak atık sudan uzaklaştırıldığı bulunmuştur.



Şekil 8.12 : Kromun çeşitli katı atıklarla giderimi.

Adsorpsiyon süresinin etkisi farklı iyonlarla denenmiştir. Atık adsorbentlerin kurşunu adsorplama süresinin incelendiği deney sonuçlarına göre, kurşunun kömür haricinde diğer atık adsorbentlere 30 dak gibi çok hızlı bir sürede adsorplandığı bulunmuştur. Kömür atıklarında karıştırma süresi arttıkça adsorpsiyon artarken, atık piritin adsorpsiyon süresi arttığında tekrar desorpsiyonun meydana geldiği anlaşılmaktadır.

Arsenik adsorpsiyonunun süreye bağlı sonuçları incelendiğinde, kırmızı çamur hariç diğer atık adsorbentlerde 12 saate kadar adsorpsiyon verimin arttığı, daha sonra sabitlendiği belirlenmiştir. Bu sonuçlardan arseniğin kurşuna oranla daha yavaş adsorbe olduğu anlaşılmaktadır.

Kromun kırmızı çamura adsorpsiyonu süreye bağlı incelendiğinde, adsorpsiyon verimi ilk önce yükselmiş, daha sonra düşmüştür. Bunun nedeni kırmızı çamurun alkali karakterde olması ve süre uzadıkça ortamın pH değerini arttırmasıdır. Yapılan pH'ya bağlı deneylerde de görüldüğü gibi pH yükseldikçe krom adsorpsiyonu azalmaktadır. Karıştırma süresi arttıkça kromun kömür yıkama atıklarına adsorpsiyonunun arttığı tespit edilmiştir. Kömür yıkama atıklarının uzun karıştırma süresi sonunda TCLP testine göre 17.41 ppm Fe açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan bu

çözünmüş demir Cr(VI)'u indirgemesine neden olmakta, bu da krom(VI) giderimini olumlu yönde etkilemektedir.

Süreye bağlı yapılan deneylerde kurşunun hemen hemen bütün atık adsorbentlere, arseniğin en fazla kırmızı çamura, kromun ise pirit külü ve atık piritte adsorplandığı bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için yapılan deneylerde kurşunun adsorpsiyonu sırasıyla kırmızı çamur (98.99 mg/g) > bor zenginleştirme atığı (97.42 mg/g) > mermer atığı (93.54 mg/g) > uçucu kül (92.16 mg/g) > kömür yıkama atığı (44.40 mg/g) > pirit külü (18.40 mg/g) olarak azalmaktadır. Kırmızı çamurun 40.52 mg/g arsenik adsorplama kapasitesi olduğu, pirit külünün 10.2 mg/g ve atık piritin ise 9.0 mg/g Cr adsorplama kapasitesi olduğu belirlenmiştir.

Desorpsiyon deneyleri yapılarak bir adsorbentin tekrar kaç kez kullanılabileceği belirlenmeye çalışılmıştır. 40.52 mg/g As adsorpsiyon kapasitesi olan kırmızı çamurdan arsenik desorpsiyonu %95 verimle gerçekleşmiştir. Tekrar arsenik desorpsiyonu yapıldığında ise (1. döngü) toplam kapasitesi %13.5 azalmaktadır. Toplamda 5 kez döngü yapıldığında kırmızı çamurun arsenik adsorplama kapasitesi 40.52'den 19.57 mg/g'a düşmüştür.

Anyon ve katyonların çözeltilere birlikte eklenerek yapılan deneylerde, tekli yapılan adsorpsiyon çalışmaları ile kıyaslandığında daha iyi sonuçlar elde edildiği ortaya konmuştur. Bunun nedeni pH 4-7.8 arasında arsenik ve kurşunun birlikte $Pb_3(AsO_4)_2(k)$ türü oluşturarak çökmesidir. Anyon ve katyonların beraber bulunduğu sistemlerde bileşik oluşturarak çökmesi gerçek atık su sistemleri için büyük bir avantaj sağlamaktadır.

Kırmızı çamurda kurşun ve arseniğin ayrı ayrı adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi incelendiğinde, sıcaklık arttıkça arsenik adsorpsiyonunun azaldığı, kurşun adsorpsiyonunun ise arttığı görülmüştür. Kırmızı çamur üzerine Pb ve As iyonu ile yapılan adsorpsiyon deneyleri Langmuir ve Freundlich ve izoterm modelleriyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; her iki iyonun da ayrı ayrı kırmızı çamura adsorpsiyonu Freundlich izotermi ile daha iyi uyum sağlamaktadır. Kırmızı çamur-Pb ve Kırmızı çamur-As adsorpsiyon kinetiği üç farklı model ile incelenmiştir. Buna göre her iki iyon da ikinci dereceden kinetik modele %99 korelasyon katsayısı ile uyum göstermektedir. Bu da kimyasal adsorpsiyon için bir göstergedir (Azizian, 2004). Partikül içi difüzyon modeline göre, sıcaklık arttıkça kurşunun difüzyonu

artarken, arseniğin azalmaktadır. Elde edilen bu sonuçlara göre adsorplanma mekanizmasının partikül yüzeyi ve partikül içi adsorpsiyonu olarak iki şekilde de olduğu söylenebilir. Yapılan termodinamik hesaplara göre arseniğin kırmızı çamura adsorpsiyonu kendiliğinden ekzotermik reaksiyon ile gerçekleşmektedir. Arsenik adsorpsiyonu sonucunda katı-sıvı ara yüzeyinde düzensizlik azalmaktadır. Kırmızı çamura kurşunun adsorpsiyonu ise kendiliğinden endotermik reaksiyon ile gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon iyon değişimi sayesinde meydana geldiği için entropi artışı (düzensizlik) olmaktadır. Her iki iyonun adsorplanmasında gereken aktivasyon enerjisi arsenik için 14.62 kJ/mol, kurşun için 84.45 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak her iki iyonun da kırmızı çamurla kimyasal adsorpsiyon yaptığı ve kurşunu adsorplanmasında aktivasyon enerjisinin arseniğe oranla altı kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi değerleri 8 kJ/mol'den büyük olduğundan, yine kimyasal adsorpsiyon olduğu kanıtlanmaktadır.

Atıklardan yeni adsorbent geliştirilmesi amacıyla seçilen kırmızı çamur, uçucu kül, atık pirit, kömür yıkama atığı çeşitli sıcaklıklarda aktive edilerek adsorpsiyon kapasitelerinin artması hedeflenmiştir. Yapılan deneylerde atık adsorbentlerin hepsinde 400°C'ye kadar adsorpsiyon kapasitesi artışı görülmüş, artan sıcaklıkla kapasite yeniden düşmüştür. Kırmızı çamur üzerine yapılan sıcaklığa bağlı olarak yüzey alanı değişimleri incelendiğinde orijinal halinde 17.98 m²/g olan yüzey alanı, sıcaklık 400°C olduğunda 25.02 m²/g'ye artmaktadır. TG-DTA-DTG analizlerine bakıldığında kırmızı çamurun 150°C'ye kadar serbest suyun buharlaşmasından kaynaklı kütle kaybı olmaktadır. 150-600°C arasında bünye nemini kaybeder ve bu da yapısında hidratlı minerallerin varlığını gösterir. 625°C'de görülen endotermik pik karbonatlardan karbondioksit çıkışını göstermektedir. Dolayısıyla 150-400°C arasında hidratlı minerallerin bünye suyunu kaybetmesi ile adsorbent yapısında yeni porlar meydana gelmektedir. Por hacmi analizine bakıldığında orijinalinde 0.068 cm³/g olan por hacmi 400°C'de 0.124 cm³/g'ye çıkmaktadır. 400°C'den sonra adsorbent amorf yapısını kaybederek oksitlenmeye ve hatta ilerleyen sıcaklıklarda camsı fazlara dönüşmeye başlamaktadır. Adsorpsiyon bilindiği üzere amorf malzemelerde oksitli malzemelere göre daha başarılıdır ve bu yüzden de deneysel olarak 600°C'de daha fazla por hacmi olmasına rağmen, yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi daha düşük bulunmaktadır.

Atık adsorbentler yüksek sıcaklık fırınında beraber ısıtılma sokulduklarında bir sinerji oluşturarak, orjinallerinden daha fazla adsorpsiyon kapasitesine ulaşabildikleri saptanmıştır. Özellikle kırmızı çamur-atık pirit ve daha sonra, kırmızı çamur-uçucu kül ikilisi tekli kullanımlarına göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Bundan yola çıkılarak iki veya üç atık adsorbent karıştırılarak birlikte ısıtılma işlem görmeleri, ilave katkıların ve optimum ısıtılma koşullarının bulunması amacıyla hibrit adsorbent üretimi yapılmıştır.

Hibrit adsorbentler sırasıyla kırmızı çamur-atık pirit-kömür yıkama atıkları (KÇ-AP-KA) ve kırmızı çamur-uçucu kül (KÇ-UK) atıklarından meydana gelmektedir. Elde edilen adsorbentlerin, tekli ve çoklu karışımlarının kapasiteleri ile karşılaştırması Çizelge 8.3’de gösterilmektedir. Buna göre 400°C’de ısıtılma işlem gören atık tekli adsorbentlerle, ikili ve üçlü karışımları karşılaştırıldığında, hibrit adsorbentlerin kendilerini oluşturan atık adsorbentlerden çok daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu anlaşılmaktadır. KÇ-AP-KA hibrit adsorbenti oluşturulurken ilave katkıların etkisi incelenmiş, su ilavesi ile ısıtılma işlem görmesinin kapasitesini arttırdığı bulunmuştur. KÇ-UK hibrit adsorbenti elde edilirken özellikle uçucu külden kaynaklı zeolitlenme meydana gelmiş, bu da kapasitesini oldukça arttırmıştır. Bu adsorbent de bu çalışmada incelenen en yüksek kapasiteli adsorbent olarak bulunmuştur.

Çizelge 8.3 : Atık adsorbentlerin ve karışımlarının adsorpsiyon kapasitesi..

Adsorbentler	qm As, mg/g	qm Pb, mg/g
Kırmızı çamur	100.28	199.55
Atık pirit	65.4	199.55
Kömür yıkama atığı	37.8	199.55
Uçucu kül	54.5	199.55
KÇ-AP	93.2	199.55
KÇ-KA	73.55	199.55
KÇ-UK	117.97	199.39
KÇ-AP-KA	111.07	199.90

Çizelge 8.4’te her iki hibrit adsorbent yapısal özellikleri karşılaştırılmaktadır. KÇ-AP-KA adsorbenti hematit, kuvars ve zeolitten oluşmaktadır. Zeolit daha evvel bu üç atık adsorbent de yapısında olmayan, ısıtılma işlemle beraber ortaya çıkmış bir mineraldir. SEM analizine göre, çubuk tipi köşeli ortalama 38 nm boyutunda taneciklerden meydana geldiği belirlenmiştir. 925°C’ye kadar uygulanan TG analizinde toplam kütle kaybı %20.7, BET analizi ile yüzey alanı 11.32 m²/g olarak

bulunmuştur. KÇ-UK adsorbenti de benzer mineralojiye sahiptir, yapısında orjinallerinde bulunmayan zeolit minerali gelişmiştir. SEM analizine göre eliptik, yeni adsorbent çentikli 80 nm boyutunda taneciklerden oluşmaktadır. TG analizine göre toplam kütle kaybı %6.2'dir. Yüzey alanı 32.51 m²/g'dır ve büyük çoğunluğu mikroalanlardan oluşmaktadır. KÇ-UK hibrit adsorbentinin yüzey alanı KÇ-AP-KA'dan daha büyük olduğu için adsorpsiyon kapasitesi de daha fazla olmaktadır.

Çizelge 8.4 : Hibrit adsorbentlerin yapısal özelliklerinin karşılaştırılması.

Analizler	KÇ-AP-KA	KÇ-UK
XRD	Zeolit-L, hematit, kuvars	Zeolit-L, hematit, kuvars, rutil, kalsit
SEM	Çubuk tipi, köşeli	Eliptik, çentikli
Boyut, nm	38	80
TG, %	20.7	6.2
Yüzey alanı m ² /g	11.32	32.51

Atıklardan nanoboyutlu ve manyetik özellikli adsorbentler üretilmiştir. Bu kapsamda manganez ferrit ve kalsiyum ferrit nanopartikülleri elde edilmiştir. Nanopartiküller, hidrotermal yöntemle organik madde ve ultrasonik titreşim eşliğinde çöktürme yapılarak sentezlenmiştir. MnFe₂O₄ nanopartiküllerinin üretiminde metal tuzlarının, ısı etkisinin, organik madde oranının ve çeşidinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen nanopartiküllerin morfolojisinin manyetizmaya etkisi incelenmiştir. MnFe₂O₄ nanopartiküllerinin üretiminde belirlenen koşullar doğrudan CaFe₂O₄ nanopartiküllerinin üretiminde uygulanmıştır. Elde edilen nanopartiküllerin As ve Cu adsorpsiyonu araştırılmıştır. MnFe₂O₄ ve CaFe₂O₄ nanopartiküllerinin yapısal özellikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 8.5'te verilmiştir.

Çizelge 8.5 : Nano adsorbentlerin yapısal özelliklerinin karşılaştırılması.

Analizler	MnFe ₂ O ₄	CaFe ₂ O ₄
XRD	Manganez ferrit, küpür	Kalsiyum ferrit, kalsit, hematit
SEM	oktahedron	kübik
Boyut, nm	24.3	214
Manyetizma, emu/g	38.6	9.65
Yüzey alanı, m ² /g	159	28
Ads. kapasitesi mg/g	As: 55.55 Cu: 78.31	As: 2.66 nd

nd: data yok

Üretilen nanopartiküllerin ayrıca antibakteriyel özellikleri incelenmiş, *lactobacillus* bakterisine karşı antibakteriyel özelliği olduğu keşfedilmiştir. Yine aynı

nanopartiküllerin varlığında alg gelişimi izlenmiş, alg gelişimine olumsuz bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Böylece nanopartiküllerin antibakteriyel olduğu ama canlı yaşamına zararlı olmadığı kanısına varılmıştır.

Tez çalışmasının son aşaması olan gerçek sularla yapılan deneylerde Balıkesir Balya bölgesinden alınmış olan asit maden drenaj suyu, ETİ Bor Hisarcık konsantratöründe kullanılan proses suyu, krom kaplaması yapılan banyodan alınan krom atık suyu kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan maden atıkları ve hibrit adsorbentlerle, gerçek suların içerisindeki zararlı iyonların uzaklaştırılması amacıyla, suni çözeltilerle elde edilen en iyi adsorpsiyon koşullarında çalışılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri karıştırılmalı ve kolon düzenekleri kullanılarak yapılmıştır.

Asit maden drenaj suyunda yüksek miktarda 1352 ppm Fe, 1423 ppm Zn ve 173.7 ppm Mn bulunmaktadır. Bu kısımda aktifleştirilmiş kırmızı çamur, pirit, kömür, uçucu kül, bor zenginleştirme atığı, mermer atığı, KÇ-UK ve KÇ-AP-KA hibrit adsorbentleri kullanılmıştır. Yapılan deneylerde adsorbent miktarı arttıkça Fe, Zn ve Mn gideriminin arttığı görülmüştür. Bu deneyler sonucunda çözeltide en düşük metal konsantrasyonları (0.17 ppm Fe, 639.1 ppm Zn, 158.8 ppm Mn) mermer atıkları ile elde edilmiştir. Bunun yanı sıra bor zenginleştirme atıkları (442 ppm Fe, 1294 ppm Zn, 170.8 ppm Mn) ve aktifleştirilmiş uçucu külün (335 ppm Fe, 1261 ppm Zn, 173 ppm Mn). asit maden drenaj suyunun iyileştirilmesinde çok etkili birer adsorbent olduğu belirlenmiştir. Atık adsorbentlerden üretilmiş olan KÇ-AP-KA ve KÇ-UK hibrit adsorbentleri de metal gideriminde etkindirler.

Asit maden drenaj suyunun iyileştirilmesi için kolon adsorpsiyonu deneylerinde KÇ-UK hibrit adsorbenti kullanılmıştır. Bu kapsamda atık adsorbentler 1-2 cm büyüklüğünde peletler haline getirilmiştir. AMD suyundaki Zn ve Mn çok az hacimdeki bir suyun kolondan geçirilmesine rağmen kısa sürede kapasitesini doldurmuştur. Demir ise ilk etapta adsorbentin yüksek pH'sı nedeniyle çökerek sudan uzaklaşmış, daha sonra adsorbe olarak giderilmiştir.

Bor konsantratöründen alınan proses suyunun içeriğinde ağırlıklı olarak arsenik (81.66 ppm) ve bor (550 ppm) bulunmuştur. Bu suyun iyileştirilmesinde aktifleştirilmiş kırmızı çamur, atık pirit, kömür, uçucu kül, KÇ-UK ve KÇ-AP-KA hibrit adsorbentleri kullanılmıştır. pH'nın arsenik gideriminde çok kritik olduğu, kırmızı çamur miktarı ve sürenin de diğer önemli parametrelerden olduğu

görülmüştür. Elde edilen sonuçlardan arsenik ve bor gideriminde KÇ-UK hibrit adsorbentinin diğer atık adsorbentlerden daha etkili olduğu görülmüştür (0.32 ppm As, 482 ppm B).

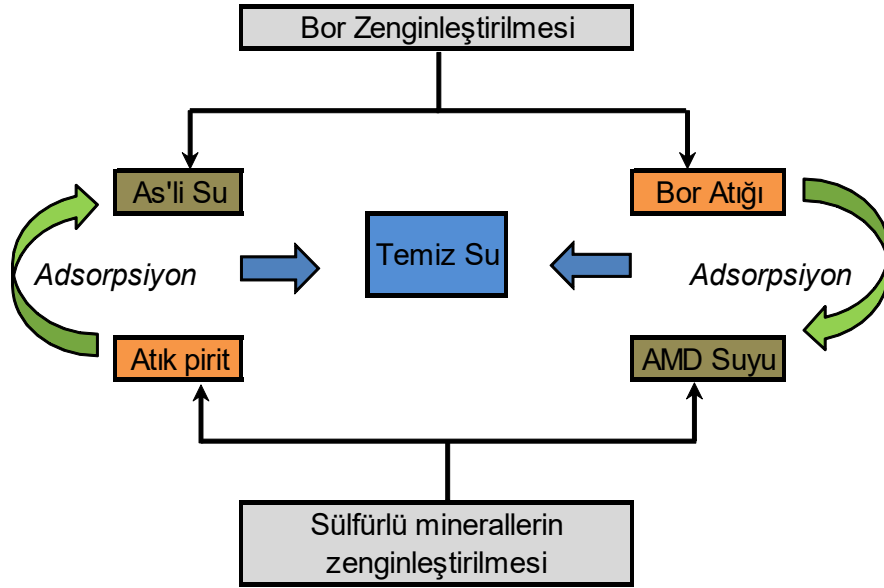
Bor konsantratöründen alınan proses suyunun iyileştirilmesi için kolon adsorpsiyonu deneylerinde aktifleştirilmiş kırmızı çamur ve KÇ-UK hibrit adsorbenti kullanılmıştır. Kırmızı çamur peletleri 2 ve 0.5 cm olmak üzere iki farklı boyutta üretilmiştir. Yapılan deneylerde küçük boyutlu kırmızı çamur peletlerinin adsorpsiyonda daha iyi cevap verdiği ortaya konmuştur. KÇ-UK hibrit adsorbentleri de 1-2 cm boyutunda pelet haline getirilmiş olmasına rağmen küçük boyutlu kırmızı çamur peletleri ile yakın sonuçlar elde edilmiştir.

Krom banyosu atık suyunun iyileştirilmesi için aktifleştirilmiş kırmızı çamur, aktifleştirilmiş atık pirit, kömür, pirit külü, KÇ-UK, KÇ-AP-KA hibrit adsorbentleri kullanılmıştır. Bu kapsamda yapılan deneylerde pirit külünün en yüksek krom giderme kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (7.27 mg/g). Pirit külleri 0.25 cm boyutunda pelet halinde kullanılmıştır. Pirit külü pelet adsorbentin gerçek atık suyuna karşı kapasitesi 0.79 mg/g olarak bulunmuştur.

Bu doktora tezinde hem sentetik hem de gerçek atık sularla ve farklı özellikte maden proses atıklarıyla çalışılmıştır. Elde edilen bütün sonuçlar değerlendirildiğinde, farklı yapılardaki adsorbentlerin adsorplayabildikleri iyonlar da birbirinden farklı olmaktadır. Bu yüzden de maden atıklarından geliştirilen adsorbentler, farklı karakterdeki atık suların temizlenmesinde daha etkili olarak kullanılabilir. Örnek olarak, bor zenginleştirilmesi sonucunda ortaya çıkan katı proses atıkları sülfürlü oluşumlar dolayısıyla oluşabilecek asit maden drenaj suyunu temizlemekte daha etkili olarak kullanılabilir. Aynı şekilde bor zenginleştirme tesisinden çıkan arsenikli proses suyu, sülfürlü cevherleri zenginleştiren tesislerin pirit atıklarıyla temizlenebilir. Bu durum aşağıdaki şemada (Şekil 8.13) verilmiştir. Bu da madencilik sektöründe atıkların değerlendirilmesi ve atık suların iyileştirilmesi açısından geniş bir döngü yaratacaktır.

Adsorpsiyondan sonra desorpsiyon yapılarak kullanılan veya geliştirilen malzemelerin tekrar kullanılabilmesi mümkündür. Tamamen kapasitesi dolan ve desorpsiyondan sonra bir daha kullanılamaz hale gelen adsorbentler ise içerisinde değerli metaller varsa (kırmızı çamur, pirit külü, atık pirit) zenginleştirme veya liç

prosesinde, özellikleri uygunsa (uçucu kül, bor zenginleştirme atıkları, mermer atıkları) çimento sektöründe değerlendirilebilir veya düzenli depolama bölgelerinde biriktirilebilir.



Şekil 8.13 : Atıkların su arıtımında değerlendirilme döngüsü.

Üretilen nanoadsorbentlerin metal gideriminin yanında antibakteriyel özellikleri olduğu için, bakterilerden arındırılmış sağlıklı sular elde edilerek insan sağlığı korunarak çevre kirliliği önlenir.

Bu doktora tezi madencilik prosesi sonucu oluşan atıkların değerlendirilerek farklı alanlarda kullanımının mümkün olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca bu çalışma ile elde edilen sonuçlar çevreyi tehdit eden endüstriyel atık malzemelerin faydalı ticari ürünler haline getirilmesine ve bu alanda yeni araştırmaların yapılmasına öncülük edecektir.



KAYNAKLAR

- Acarkan, N.** (2002). Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları, *1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı*, 1-3.
- Acarkan, N., Bulut, G., Kangal, O. & Önal, G.** (2005). A New Process for Upgrading Boron Content and Recovery of Borax Concentrate, *Minerals Engineering*, *18*, 739–741.
- Akıncı, A.** (2004). *Polimer matriksli kompozitlerle katkı malzemelerinin yapı ve özelliklere etkisi*, Doktora Tezi, SAÜ Fen bilimleri Enstitüsü, Sakarya
- Akın, D., Yakar A. & Gündüz U.** (2012). Nanoparçacıklar İle Sulu Ortamdan Bromtimol Mavisinin Adsorpsiyonu Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul
- Akçıl, A. & Koldas, S.** (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, *14*, 1139-1145.
- Alp, A. & Goral, M. S.** (2003). The Influence of Soda Additive in The Thermal Properties of Red Mud. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* *73*, 201–20.
- Alp, I., Deveci, H., Yazıcı, E. Y., Türk, T. & Süngün, Y. H.** (2009). Potential use of pyrite cinders as raw material in cement production: results of industrial scale trial operations, *Journal of Hazardous Materials*, *166*, 144-149.
- Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tümen, F. & Bildik, M.** (2002). Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud, *Waste Management*, *22*, 357–363.
- Alyüz, B. & Veli, S.** (2005). Low-Cost Adsorbans Used In Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, *3*, 94-105.
- Apak, R., Tütem, E., Hugül, M. & Hızal, J.** (1998). Heavy Metal Cation Retention by Unconventional Sorbents (Red muds and fly ashes), *Water Research*, *32* (2), 430-440.
- Arpa, Ç., Başyılmaz, E., Bektaş, S., Genç, Ö. & Yürüm Y.** (2000). Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water, *Fuel Processing Technology*, *68* (2), 111-120.
- Arslan, C. & Arslan, F.** (2002) Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags, *Hydrometallurgy*, *67*, 1-7.
- Aşkın, A., Tatar, İ., Kılınç, Ş. & Tezel, Ö.** (2017). The Utilization of Waste Magnesite in the Production of the Cordierite. *Ceramic Energy Procedia*, *107*, 137-143.
- Atak, S.** (2017). *Flotasyon Cevher Hazırlamada 100 Yıl*, İTÜ Vakfı Yayınları, 2-4.

- Atar, N., Olgun, A. & Wang, S.** (2012). Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: Batch and fixed-bed system studies, *Chemical Engineering Journal*, 192, 1–7.
- Ateşok, G.** (2004). *Kömür Hazırlama ve Teknolojisi*. Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı Yayınları, ISBN NO: 975-7946-22-2.
- Ateşok, G.** (2014). *KKTC Lefke bölgesinde bulunan eski bakır artıklarının değerlendirilmesinde doğal sülfatlardan su içini takiben tersip (semente) bakırın kazanılması araştırma projesi raporu*. İTÜ Döner Sermaye İşletmeleri Müdürlüğü.
- Aydın, B., Yenial, Ü., Baştürkçü, H. & Bulut, G.** (2014). Removal of cadmium from water with orange waste, *IWA 6th Eastern European Young Water Professionals Conference "East meets West"*, (pp.639-645) Turkey: Istanbul, May 28 – 30.
- Aytekin, V.** (1995). *Maden Mühendisliğine Giriş*. Dokuz Eylül Üni. Mühendislik Fak. Yayınları No: 167. İzmir; 271.
- Azizian S.** (2004). Kinetic models of sorption: A theoretical analysis, *Journal of Colloid Interface Science*, 276 (1), 47-52.
- Belviso, C., Agostinelli, E., Belviso, S., Cavalcante, F., Pascucci, S., Peddis, D., Varvaro, G. & Fiore, S.** (2015). Synthesis of magnetic zeolite at low temperature using a waste material mixture: Fly ash and red mud, *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 208–21.
- Bentli, I., Erdogan, N., Birici, B., Topal, U. & Şahbaz, O.** (2004). Manyezit Ara Ürünün Kalsinasyon Manyetik Ayırma Yöntemleriyle Zenginleştirilmesi, *Uluslararası 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu* (s.216–221), Türkiye : İzmir, Mayıs 13-14.
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E. & Teller, E.** (1940), On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *Journal of American Chemical Society*, 62 (7), 1723–1732.
- Bulut, G.** (2006). Recovery of copper and cobalt from ancient slag. *Waste Management & Research*, 24 (2), 118-24.
- Bulut, G., & Yenial, Ü.** (2016). Effects of major ions in recycled water on sulfide minerals flotation, *Minerals and Metallurgical Processing*, 33 (3), 137-143.
- Bulut, G., Yenial, Ü., Emiroğlu, E. & Sirkeci, A. A.** (2014). Arsenic Removal from Aqueous Solution Using Pyrite, *Journal of Cleaner Production*, 84, 526-532.
- Carabante, I., Grahn, M., Holmgren, A., Kumpiene, J. & Hedlund, J.** (2012). Influence of Zn(II) on the Adsorption of Arsenate onto Ferrihydrite, *Environmental Science and Technology*, 46, 13152–1315
- Ceylan, A., Yenial, Ü. & Bulut, G.** (2013). Effect of Recycling Water In Copper Flotation, *Proceedings of The XV Balkan Mineral Processing Congress*, (pp.497-501), Bulgaria : Sozopol, June 12-16.

- Chen, G., Wang, J., Zhou, L., Ma, W., Zhang, D., Ren, F., Yan, H., Qiu, G. & Liu, X. (2012). A facile solvothermal synthesis and magnetic properties of $MnFe_2O_4$ Spheres with tunable sizes, *Journal of American Ceramic Society*, 95, 3569–3576.
- Çalışkan, Ö., İlgün, A. D., Yılmaz, M., Yener, H. B., Özkan, S. F., & Helvacı Ş. Ş. (2013). Adsorption behavior of terephthalic acid on TiO_2 Nano particles synthesized by thermal hydrolysis method, *Proceeding of THE ICOES*, (pp.818-827), Türkiye : Kapadokya.
- Çelik, M. S., Uzunoglu, A. & Arslan, F. (1994). Decrepitation properties of some boron minerals, *Powder Technology*, 79, 167-172.
- Çelik, M. S., Batar T., Akın Y. & Arslan F. (1998). Upgrading schemes for boron minerals through calcination, *Mineral Metallurgy Processing*, 15 (1), 53-56.
- Çelik, M. S., Hançer M. & Miller J. D. (2002). Flotation chemistry of boron minerals, *Journal of Colloid Interface Science*, 256, 121- 131.
- Çelik, M. S. & Kara, M. (2003). Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Research*, 37 (1), 224-232.
- Çetin, K., (2012). *Alüminyum Tesis Artığı Kırmızı Çamurlarından Fe ve Ti Kazanımının Araştırılması*, Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Dabrowski, A. (2001). Adsorption from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science* 93, 135 -224.
- Dağlı, Ç. (2014). *Mermer Toz Atıklarının Derz Dolgu Malzemesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması*, (Yüksek Lisans Tezi). Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Danış, U. (2005). Chromate Removal from Water Using Red Mud and Crossflow Microfiltration, *Desalination*, 181, 135-143.
- Diouri, K., Chaqroune, A., Kherbeche, A., Bentama, J. & Lahrichi, A. (2015). Kinetics of yellow dye adsorption onto marble powder sorbents, *Journal of Material and Environment Science*, 6 (1), 79-92.
- Drever, J. I. (1997). *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater environments*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Duman, O. (2012). *Doğal nano killer ile atıksulardan Zn^{+2} ve Pb^{+2} ağır metallerinin giderilmesi*. Selçuk Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, Konya.
- Dubin, M. M. & Radushkevich, L. V. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, 331-337.
- Eckenfelder, W.W. Jr. (1989). *Industrial Water Pollution Control*, Second Edition, McGraw-Hill International Editions.
- Erkal F. & Girgin, İ. (1992). Etibank Emet kolemanit işletmesi kaba artıklarının konsantre üretimi amacıyla değerlendirilmesi, *4.Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, (s.599-608) Türkiye: Antalya, Ekim 20-22.

- Erkan Z. E. & Akar A.** (2003). Emet Bor İşletme Müdürlüğü Hisarcık Baraj Atıklarının Değerlendirilebilirliğinin Araştırılması, *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5 (1), 161-174.
- Erdogan, N. & Yıldız, R.** (1995). *Magnezit ve Bazik Refrakter Malzeme Teknolojisi*, Eskişehir: Lale Ofset.
- Euroslag**, (2012). Position Paper on the Status of Ferrous Slag, The European Slag Association, Germany.
- European Standard, EN 12457-2** (2002). *Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (with or without size reduction)*, EN 12457-2 European Standard, Brussels, Belgium
- Faure, G.** (1998). *Principles and Applications of Geochemistry*. 2nd edn, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 600.
- Freundlich, H. M. F.** (1906). Über die adsorption in losungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.
- Foo, K. Y. & Hameed, B. H.** (2012). Microwave-assisted preparation and adsorption performance of activated carbon from biodiesel industry solid residue: Influence of operational parameters, *Bioresource Technology*, 103, 398–404.
- Fleming, C. A. & Nicol, M. J.** (1984). The adsorption of gold cyanide onto activated carbon. III. Factors Influencing the Rate of Loading and the Equilibrium Capacity, *Journal South African Institute of Mining and Metallurgy*, 84 (4), 85-93.
- Fuhrman, H. G.** (2004). *Arsenic removal from water using seawater-neutralised red mud (Bauxsol)*, Doktora Tezi, Environment & Resources DTU Technical University of Denmark.
- Funing, L. & Daren, C.** (1982). Rapid spectrophotometric determination of arsenic and phosphorus after development of molybdenum blue complex at room temperature, *Analytical Abstracts*, 42, 130.
- Gelencsér, A., Kováts, N., Turóczy, B., Rostási, A., Hoffer, A., Imre, K., Nyiró-Kósa, I., Csákberényi-Malasics, D., Tóth, A., Czitrovsky, A. & Nagy, A.** (2011). The red mud accident in Ajka (Hungary): characterization and potential health effects of fugitive dust, *Environmental Science and Technology*, 45 (4), 1608–1615.
- Ghazy, S. E. & Gad, A. H.** (2008). Separation of Zn(II) by sorption onto powdered marble wastes. *Indian Journal of Chemical Technology*, 15, 433-442.
- Ghazy, S. E., Gabr, I. M. & Gad, A. H. M.** (2008). Cadmium(II) sorption from water samples by powdered marble wastes, *Chemical Speciation & Bioavailability*, 20 (4), 249-260.
- Ghazy, S. E. & Gad, A. H. M.** (2014). Lead separation by sorption onto powdered marble waste, *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 277–286.

- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N. & Smith, D.** (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of Chemical Society*, 3, 3973-3993.
- Gnanaprakash, G., Philip, J. & Raj, B.** (2007). Effect of divalent metal hydroxide solubility product on the size of ferrite nanoparticles, *Materials Letters*, 61 (23,24), 4545–4548.
- Granquist W. T. & Amero R. C.** (1948). Low temperature nitrogen adsorption studies on attapulgite (floridin), *Journal of American Chemistry Society*, 70 (10), 3265-3270.
- Grant, D. C., Skribi M. C. & Saha A. K.** (1987). Removal of radioactive contaminants from west valley waste streams using natural zeolites, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 6, 104-109.
- Granata, G., Pagnanelli, F., Moscardini, E., Takacova, Z., Havlik, T. & Toro, L.** (2012). Simultaneous recycling of nickel metal hydride, lithium ion and primary lithium batteries: Accomplishment of European Guidelines by optimizing mechanical pre-treatment and solvent extraction operations, *Journal of Power Sources*, 212, 205-211.
- Gregg, S. J. S. & Sing K. S. W.** (1982) *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2. Auflage, Academic Press, London.
- Grover, V. A., Hu, J., Engates, K. E. & Shipley, H. J.** (2012). Adsorption and desorption of bivalent metals to hematite nanoparticles, *Environmental Toxicology Chemistry*, 31 (1), 86-92.
- Gok, A., Omastova, M. & Prokes, J.** (2007). Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: electrical properties and thermal stability, *European Polymer Journal*, 43 (6), 2471-2480.
- Göktepe, F.** (2004). Bigadiç bor zenginleştirme atıklarının flotasyonla zenginleştirilebilirliğinin ön araştırması, *H. Uluslararası Bor Sempozyumu*, (s. 81-86), Türkiye: Eskişehir, Eylül 23-25.
- Guldi, D. M. & Martin, N.** (2010). *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co., Germany.
- Gupta, V. K., Gupta, M. & Sharma, S.** (2001). Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-An aluminium industry waste, *Water Research*, 35 (5), 1125–1134.
- Gupta, V. K., Pathania, D., Sharma, S. & Singh, P.** (2013). Preparation of bio-based porous carbon by microwave assisted phosphoric acid activation and its use for adsorption of Cr(VI), *Journal of Colloid and Interface Science*, 401, 125–132.
- Gül A., Kaytaz Y. & Önal G.** (2006). Beneficiation of colemanite tailings by attrition and flotation, *Minererals Engineering*, 19, 368- 369.
- Güler G., Güler E., İpekoğlu Ü. & Mordoğan H.** (2005). Uçucu Küllerin Özellikleri ve Kullanım Alanları, *Türkiye 19. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Fuarı*, (s. 419-423), Türkiye: İzmir, Haziran 9-12.

- Gündüz, S., Erbulut, C., Öznacar, B. & Baştaş, M.** (2016). Determination of consciousness and awareness of the public in Lefka about the Cyprus Mining Corporation (CMC). *Eurasia Journal of Mathematics, Science and Technology Education*, 12 (4), 783–792.
- Güney, A. & Önal, G.** (1990). Beneficiation of Etibank Üçköprü Chromite Tailings by Column Flotation, *III. International Mineral Processing Symposium*, (pp.217-229), Turkey: İstanbul, Ekim 21-24.
- Güney, A., Kangal, M. O., Özer, M. & Yenial, Ü.** (2016). Concentration Possibilities of Orhaneli Chromite Ore Dressing Plant Tailings, 15th International Mineral Processing Symposium, (pp.322-334), Turkey: İstanbul, September 19-21.
- Güyagüler, T.** (2001). Türkiye bor potansiyeli, *4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu* (s.18-27), Türkiye: İzmir, Ekim 18-19.
- Güzel, F., Yakut, H. & Topal, G.** (2008). Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota L.*) residues, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (3), 1275-1287
- Hongshao, Z. & Stanforth R.** (2001). Competitive Adsorption of Phosphate and Arsenate on Goethite, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (24), 4753–4757
- Ho, Y.S. & McKay, G.** (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Biochemistry*, 34, 451-465.
- Ishaq, K., Saka, A. A., Kamardeen, A.O., Ahmed, A., Alhassan, M. I. & Abdullahi, H.** (2017). Characterization and antibacterial activity of nickel ferrite doped α -alumina nanoparticle, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 20, 563–569
- Ji, G. B., Tang, S. L., Ren, S. K., Zhang, F. M., Gu, B. X. & Du, Y. W.** (2004) Simplified synthesis of single-crystalline magnetic CoFe_2O_4 nanorods by a surfactant-assisted hydrothermal process, *Journal of Crystal Growth*, 270, 156–161
- Jiang, W., Lv, J., Luo, L., Yang, K., Lin, Y., Hu, F., Zhang, J. & Zhang, S.** (2013). Arsenate and cadmium co-adsorption and co-precipitation on goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 55–63.
- Jiang, Z., Yang, J., Ma, H., Ma, Wang, L. & Ma, X.** (2015). Reaction behaviour of Al_2O_3 and SiO_2 in high alumina coal fly ash during alkali hydrothermal process, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25 (6), 2065–2072.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. & Timur, S.** (2003). Metallerin Çevresel Etkileri-I, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi*, 136, 47-53.
- Karadeniz, M.** (1996). *Cevher Zenginleştirme Tesit Artıkları Çevreye Ekileri-Önlemleri*. MTA Daire Başkanlığı, Ankara, 332.
- Karadeniz, M.** (2005). Asit Maden (Kaya) Drenajında Aktif ve Pasif Çözüm Yöntemleri, *Madencilik ve Çevre Sempozyumu*, (s.91-97), Türkiye: Ankara, Mayıs 5-6.

- Kalkan, E., Nadaroglu, H., Dikbaş, N., Taşgın, E. & Çelebi, N.** (2013). Bacteria-modified red mud for adsorption of cadmium ions from aqueous solutions, *Polish Journal of Environmental Studies*, 22 (2), 417-429.
- Kayacan, S.** (2007). *Kömür ve koklarla sulu çözelilerden boyar Maddelerin uzaklaştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kumbasar, R.**, (1997). *Atıksulardan Ağır Metallerin Elektrokimyasal Metotla Giderilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Kurama, S., Kara A. & Kurama, H.** (2006). The effect of boron enrichment waste in phase and microstructural development of a terracotta bond during firing, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 755–760.
- Kuyucak, N.** (2002). Review role of microorganisms in mining: Generation of acid rock drainage and its mitigation and treatment, *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 2 (3), 179-196.
- Krauskopf, K. B. & Bird, D. K.** (1995). *Introduction to Geochemistry*. 2nd ed. McGraw Hill, Boston.
- Kobiraj, R., Gupta N., Kushwaha, A. K. & Chattopadhyaya, M.C.** (2012). Determination of equilibrium, kinetic, and thermodynamic parameters for the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solutions onto eggshell powder, *Indian Journal of Chemical Technology*, 19, 26-31.
- Lagergren, S. Y.** (1898). *Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe*, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, Band 24, No. 4, 1-39
- Langmuir I.** (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemistry Society*, 40 (9) 1361–1403.
- Langmuir, D.** (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Liao, P., Ismael, Z. M., Zhang, W., Yuan, S., Tong, M., Wang, K. & Bao, J.** (2012). Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modified bamboo charcoal, *Chemical Engineering Journal*, 195–196, 339-346.
- Lin, X.L., Lv, X., Wang, F. & Zhang, L.** (2013). Preparation and characterization of MnFe₂O₄ in the solvothermal process: Their magnetism and electrochemical properties, *Materials Research Bulletin*, 48, 2511–2516.
- Liu, Y., Zhao B., Tang, Y., Wan, P., Chen, Y. & Lv, Z.** (2014). Recycling of iron from red mud by magnetic separation after co-roasting with pyrite, *Thermochemica Acta*, 588, 11-15.
- Liu, J, Zhu, R., Xu, T., Xu, Y., Ge, F., Xi, Y., Zhu, J. & He, H.** (2016). Co-adsorption of phosphate and zinc(II) on the surface of ferrihydrite. *Chemosphere*, 144, 1148-1155.

- Liu, W., Moran C.J. & Wink, Su.** (2013). A Review of the effect of water quality on flotation, *Minerals Engineering*, 53, 91-100.
- Lottermoser, B. G.** (2010). *Mine Wastes Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, Third Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-642-12418-1.
- Lu, Z. & Cai, M.** (2012). Disposal methods on solid wastes from mines in transition from open-pit to underground mining, *Procedia Environmental Sciences*, 16, 715-721.
- Luo, L., Ma, C., Ma, Y., Zhang, S., Lv, J. & Cui, M.** (2011). New insights into the sorption mechanism of cadmium on red mud, *Environmental Pollution*, 159, 1108-1113.
- Ma, Y., Lin, C., Jiang, Y., Lu, W., Si, C. & Liu, Y.** (2009). Competitive removal of water-borne copper, zinc and cadmium by a CaCO₃-dominated red mud, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1288–1296.
- Matis, K. A. & Lazaridis, N. K.** (2002). Flotation techniques in water technology for metals recovery: dispersed-air vs. dissolved air flotation, *Journal of Mining and Metallurgy*, 38 (1–4 A), 1–27.
- Mathew, D. S. & Juang, R. S.** (2007). An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chemical Engineering Journal*, 129, 51-65.
- McBride M. B.** (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. New York, Oxford University Press.
- Midnda, S., Layek, A., Dey, A. & Ray, P. P.** (2014). Synthesis of nanocrystalline Fe₂O₃ with increased band gap for solar energy harvesting, *Journal of Material Science and Technology*, 30 (8), 770-775.
- Miller, C.T. & Weber, W.J., Jr.** (1986). Sorption of hydrophobic organic pollutants in saturated soil systems, *Journal of Contaminant Hydrology*, 1 (1-2), 243-261.
- Mon, J., Deng, Y., Flury, M. & Harsh, J. B.** (2005). Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite and allophone, *Microporous and Mesoporous Materials*, 86, 277-286.
- Nadaroglu, H., Kalkan, E. & Demir, N.** (2010). Removal of copper from aqueous solution using red mud, *Desalination* 251, 90–95.
- Naseri, M. G., Saion, E. B., Ahangar, H. A., Hashim, M. & Shaar, A. H.** (2011). Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323, 1745–1749.
- Oruç, F., Sabah, E. & Erkan Z. E.** (2004). Türkiye’de Bor zenginleştirme atıklarını Sektörel Bazda Değerlendirme Stratejileri, *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, (s.385-393), Türkiye: Eskişehir, Eylül 23-25.
- Olgun, A. & Atar, N.** (2012). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of lead (II) and nickel (II) onto clay mixture containing boron impurity, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1751–1757.

- Olgun, A., Atar, N. & Wang, S.** (2013). Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity, *Chemical Engineering Journal*, 222, 108–119.
- Ozkan S. G. & Gungoren C.** (2012). Enhancement of colemanite flotation by ultrasonic pre-treatment, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 48 (2), 455-462
- Papandreou, A., Stournaras, C. J. & Panias, D.** (2007). Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials* 148, 538–547.
- Patrick, P. J.** (1995). *Porosity in Carbons*, Edward Arnold, ISBN: 0340544732, 209-253, London.
- Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T. & Chularuengoksorn, P.** (2008). Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution, *Fuel*, 87 (12), 2469-2476.
- Reig, F. B., Adelantado, J. V. G. & Moreno, M. C. M. M.** (2002). FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method, Application to geological samples, *Talanta*, 58, 811-821.
- Resmi Gazete,** (2015). Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik
<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/04/20150415-18.html>
- Romero, M. & Rincon, J. M.** (1997). Microstructural characterization of a goethite waste from zinc hydrometallurgical process, *Material Letters*, 31, 67-73.
- Rorrer, G.L. & Way, J. D.** (2002). Chitosan beads to remove heavy metal from wastewater, Dalwoo-ChitoSan.
- Sabah, E. & Yeşilkaya, L.** (2000). Farklı tipte polimerlerle kırka boraks işletmesi tinal konsantratörü atıklarının çökeltme davranışlarının incelenmesi, *Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Derneği Yayını*, 3, İzmir.
- Sahu, R. C., Patel, R. & Ray, B. C.** (2010). Utilization of Activated CO₂-neutralized red mud for removal of arsenate from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 1007-1013.
- Samsunlu, A.** (2006). *Atık Suların Arıtılması*, Birsen Yayınevi.
- Schumann, R., Levay, G. & Ametov, I.** (2009). The impact of recycling on process water quality in mineral processing, in *Proceedings Water in Mining Conference*, (pp.79-86) Australia: Perth.
- Schouten, N., Van Der Ham, L. G. J., Enverink, G. J. W. & De Haan, A.B.,** (2007). Selection and evaluation of adsorbents for the removal of anionic surfactants from laundry rinsing water, *Water Research*, 41, 4233-4241.
- Shen, H. & Forssberg, E.** (2003). An overview of recovery of metals from slags, *Waste Management*, 23, 933–949.

- Singh, G.** (2013). Environmental Aspects of Coal Combustion Residues from Thermal Power Plants, *Thermal Power Plants - Advanced Applications*, ISBN 978-953-51-1095-8, 161.
- Sirkeci, A. A., Gül, A., Bulut, G., Arslan, F., Onal, G. & Yuce A. E.** (2006). Recovery of Co, Ni, and Cu from the Tailings of Divriği iron ore concentrator, *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, 27, 131–141.
- SKKY, 2004.** Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği 31.12.2004 Resmi Gazete Sayısı: 25687
- Smiljanic, S., Smiciklas, I., Peric-Grujic, A., Loncar B. & Mitric, M.** (2010). Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni²⁺ ions, *Chemical Engineering Journal*, 162 (1), 73-85.
- Smiciklas, I., Smiljanic, S., Peric-Grujic, A., Sljivic-Ivanovic, M., Mitric, M. & Antonovic, D.** (2014). Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability, *Chemical Engineering Journal*, 242, 27–35.
- Sozen, S., Orhon, D., Dinçer, H., Ateşok, G., Baştürkcü, H., Yalçın T., Öznesil, H., Karaca C., Allı, B., Dulkadiroğlu, H. & Yagcı, N.** (2017). Resource recovery as a sustainable perspective for the remediation of mining wastes: rehabilitation of the CMC mining waste site in Northern Cyprus, *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 76, 1535–1547.
- Sönmez, S.** (2006). *Metal kaplama sanayi atık sularından perlit minerali ile toplam krom gideriminin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A. P. & Namiesnik, J.** (2006). Stund of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science* 304, 21–28.
- Stumm, W.** (1995). The inner-sphere surface complex, A key to understanding surface reactivity aquatic chemistry, *Advances in Chemistry*, 244 (1), 1–32.
- Sutar, H., Mishra, S. C., Sahoo, S. K., Chakraverty, A. P. & Maharan H. S.** (2014). Progress of Red Mud Utilization: An Overview, *American Chemical Science Journal*, 4 (3), 255-279.
- Şahinkaya-Uçbeyiay, H.** (2010). *Kolemanit içeren ince boyutlu bor cevheri ve artığının zenginleştirilmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Şengül, F. & Küçükgül, E.** (1997). *Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir.
- Şimşek, B. E., Duranoğlu, D. & Beker, U.** (2012). Heavy metal adsorption by magnetic hybrid sorbent: An experimental and theoretical approach, *Separation Science and Technology*, 47 (9), 1334-1340.

- Taşpınar, O. O., Yesilyaprak, T., Yavas, I., Yenial, Ü. & Bulut, G.** (2014). Arsenic Removal from Aqueous Solutions Using Nano-structured Calcium Silicate, *TMS 143rd Annual Meeting and Exhibition*, USA: California, San Diego, February 16-20.
- Temkin, M. & Pyzhev, V.** (1940) Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts, *Acta Physicochimica URSS*, 12, 217-222.
- Thompson, A. & Goyne, K.W.** (2012). Introduction to the sorption of chemical constituents in soils. *Nature Education Knowledge* 4 (4), 7.
- Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği.** (2003). Resmi Gazete, Ankara.
- TSE-266.** (2005). İnsani Tüketim Amaçlı Sular, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Türk, T., Alp, İ. & Boyraz, T.** (2016). Removal of arsenic from borous water by processed pyrite ash, *15th International Mineral Processing Symposium*, (pp.304-312), Turkey: Istanbul, October 19-21.
- Uçurum, M.** (2008). Lavvar Tesisi Besleme Malı, Ara Ürün Ve Atığının Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında Adsorbent Olarak Kullanımı, *Madencilik*, 47, 3, 43-48
- Url-1** <<http://www.turkishminerals.org>> erişim tarihi 28.11.2017
- Url-2** <<http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-rezervleri>> erişim tarihi 29.11.2017
- Url-3** <<http://www.etialuminyum.com>> erişim tarihi 29.11.2017
- Url-4** <<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Komur>> erişim tarihi 11.08.2017
- Url-5** <<http://www.enerjiatlası.com/komur/>> erişim tarihi 29.11.2017
- Url-6** <<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Dogal-Taslar>> erişim tarihi 12.08.2017
- Url-7** <http://celik.org.tr/wp-content/uploads/2016/12/4-TCUD-Cüruf_Rapor.pdf> erişim tarihi 28.11.2017
- USEPA,** (1992). SW-846 Test Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington, <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-1311-toxicity-characteristic-leaching-procedure>
- USEPA,** (1994). SW-846 Test Method 1312: Synthetic Precipitation Leaching Procedure. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1312.pdf>
- Vaca-Escobar, K., Villalobos, M. & Cenicerros-Gómez, A. E.** (2012). Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: III. Adsorption versus precipitation in clean As(V)/goethite/Pb(II)/carbonate systems, *Applied Geochemistry*, 27, 2251–2259.
- Vaca-Escobar, K. & Villalobos, M.** (2015). Modeling the additive effects of Pb(II) and Cu(II) on the competitive attenuation of As(V) through solid precipitation versus adsorption to goethite, *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 67 (3), 1-9.

- Vernekar, A. A., Das, T., Ghosh, S. & Mugesh, G.A.** (2016). Remarkably efficient MnFe₂O₄-based oxidase nanozyme, *Chemistry an Asian Journal*, 11 (1), 72 – 76.
- Vijaya, J. J., Sekaran, G. & Bououdina, M.** (2015). Effect of Cu²⁺ doping on structural, morphological, optical and magnetic properties of MnFe₂O₄ particles/sheets/flakes-like nanostructures, *Ceramic International*, 41, 15–26.
- Virta, R.** (2002). USGS Minerals Information, *US Geological Survey Mineral Commodity Summary*.
- Volesky, B.** (2003). *Sorption and biosorption*, BV Sorbex, Inc. Montreal-St. Lambert, Quebec, Canada.
- Wang, X. Forssberg, K. S. E. & Bolin, N. J.** (1989). Adsorption of copper(II) by pyrite in acidic to neutral pH media, *Scandinavian journal of metallurgy* 18 (6), 262-270.
- Wang, Y., Li, H., Gu, L., Gan, Q., Li, Y. & Calzaferri, G.** (2009). Thermally stable luminescent lanthanide complexes in zeolite L, *Microporous and Mesoporous Materials*, 121, 1–6.
- Weber, W. J.** (1972). *Physicochemical processes: for water quality control*, Wiley Interscience.
- Weber, W. J. & Morris, J. C.** (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89 (2), 31-59
- Weisener, C. & Gerson, A.** (2000a). Cu(II) adsorption mechanism on pyrite: an XAFS and XPS study, *Surface and Interface Analysis*, 30, 454–458.
- Weisener, C. & Gerson, A.** (2000b). An Investigation of the Cu (II) adsorption mechanism on pyrite by ARXPS and SIMS, *Minerals Engineering*, 13 (13), 1329-1340.
- Worch, E.** (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston.
- Yaman, C.** (1997) Bor minerali atıklarının seramik endüstrisinde kullanılabilirliği, *VIII. Ulusal Kil Sempozyumu*, (s.345-352), Türkiye: Kütahya, Dumlupınar Üniversitesi.
- Yang, W., Kan, A. T., Chen, W. & Tomson M. B.** (2010). pH-dependent effect of zinc on arsenic adsorption to magnetite nanoparticles, *Water Research*, 44, 5693-5701.
- Yarar, B.** (1973). Düşük tenörlü kolemanü cevherinin flotasyon yolu ile zenginleştirilmesi, *Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik IH. Kongresi*, (s.571-588), Türkiye: Ankara.
- Yenial, Ü.** (2012). *Sulardan Arseniğin Giderilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yenial, Ü., Çetin, K., Güney, A. & Kangal, O.** (2013). Enrichment of Iron from Red Mud, *Conference in Minerals Engineering*, (pp.169-178). Sweden: Lulea, February 5-6.

- Yeşilkaya, L.** (1989). *Kırka boraks işletmesi tinkal konsantratörü atıklarındaki kilin flokülasyon ile ayrıştırılması ve kullanılabilirliğinin araştırılması.* (Yüksek lisans tezi). Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yılmaz, A.** (2002). *Antalya Ferrookrom İşletmesinin Elektrik Ark Fırını Cüruflarının ve Baca Tozu Atıklarının Asfalt Betonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması.* (Yüksek Lisans Tezi). Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- Yıldız, A. H.** (2008). *Mermer Toz Atıklarının Yol İnşaatında Değerlendirilmesi.* (Doktora Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S. & Dorris, K. L.** (2000). The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of copper, *Journal of Hazardous Materials*, 80, 33-42.
- Yurtseven, R., Tarakçılar, A. R. & Topçu, M.,** (2013). Dolgu maddesi olarak kullanılan farklı uçucu küllerin sert poliüretan köpük malzemelerin mekanik özellikleri ile ısıl ve yanma davranışları üzerine etkileri, *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28 (4), 841-853.
- Yücel, D.Ş. & Baba, A.** (2013). Türkiye’de asit maden göllerine Çan (Çanakkale) Havzası’ndan Güncel birkaç örnek, *Mavi Gezegen*, 18, 1-6.
- Zhang, Z., Wang, H. & Provis, J. L.** (2012). Quantitative stund of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 1 (4), 154–166.
- Zhu, C., Luan, Z., Wang, Y. & Shan, X.** (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on granular red mud (GRM), *Separation and Purification Technology*, 57, 161–169.
- Zhang, N., Liu, X., Sun, H. & Li, L.** (2011). Pozzolanic behaviour of compound-activated red mud-coal gangue mixture, *Cement and Concrete Research*, 41, 270–278.
- Zouboulis, A. I., Kydros, K. A. & Matis, K. A.** (1993). Arsenic (III) and arsenic (V) removal from solutions by pyrite fines, *Separation Science and Technology*, 28 (15-16), 2449-2463.
- Zouboulis, A. I., Kydros, K. A. & Matis, K. A.** (1995). Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines, *Water Research*, 29 (7), 1755-1760.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Ünzile YENİAL
Doğum Tarihi ve Yeri : 04.07.1986 Beyoğlu
E-posta : yenial@itu.edu.tr; uyenial@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2009, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2012, İstanbul Teknik Üniversitesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

2010 yılında Öğrenci Projesi Dalında “PET ve PVC Artıklarının Kolon Flotasyonu İle Ayrılmasında Değişik Plastikleştirici Reaktiflerin Etkisinin İncelenmesi” Türk Plastik Sanayicileri Araştırma, Geliştirme ve Eğitim Vakfı (PAGEV) Plastik Teknoloji Ödülleri Mansiyon Ödülü

2015 yılında “Sulardan zararlı ve değerli metallerin uzaklaştırılması için manyetik nanopartikül üretimi” konusunda TÜBİTAK BİDEB 2214A Doktora Sırası Yurtdışı Araştırma Bursu

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Yenial, Ü. & Bulut, G.** 2018. Investigation of arsenic removal parameters by a new nano-hybrid adsorbent produced from red mud and fly ash, *Journal of Mining and Environment*, 9 (2), 319-330.

- **Yenial, Ü.** & Bulut, G. 2015. Utilization of mineral wastes for wastewater treatment, *Proceedings of XVI Balkan Mineral Processing Congress*, (pp.979-986), Serbia: Belgrade June 17-19.
- **Yenial, Ü.**, Abo Atia, T., Bulut, G. Pagnanelli, F. 2016. Synthesis of Magnetic Nanoparticles from Mining Wastes. *International Mineral Processing Symposium (IMPS XV.)*, (pp.1293-1307), Turkey: Istanbul, October 19-21.
- **Yenial, Ü.** Bulut, G., 2017. Assessment of Marble Dusts in Turkey for Waste Water Treatment, *The Third International Symposium on Mineral Industry and Environment (3SIMINE)*, Algeria: Annaba, , October 11-13.
- **Yenial, Ü.** Pagnanelli, F., Bulut, G. 2017. Calcium ferrite nanoparticle production from Mining Wastes: Marble Dust And Pyrite Ash. *Proceedings of the XVII. Balkan Mineral Processing Congress*, (pp.587-595), Turkey: Antalya, November 1-3.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

SCI Makaleler

- **Yenial, Ü.**, Burat, F., Yüce, A. E., Güney, A., Kangal, M. O. 2013. Separation of PET and PVC by Flotation Technique Without Using Alkaline Treatment, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 34 (6), 412-421.
- **Ü.**, **Yenial**, Kangal, M. O., Güney, A. 2013. Selective Flotation of PVC Using Gelatin and Lignin Alkali, *Waste Management and Research*, 31 (6), 613-617
- Bulut, G., **Yenial, Ü.**, Emiroğlu, E., Sirkeci, A. A. 2014. Arsenic Removal from Aqueous Solution Using Pyrite, *Journal of Cleaner Production*, 84, 526-532.
- **Yenial, Ü.**, Bulut, G., Sirkeci, A. A. 2014. Arsenic Removal by Adsorptive Flotation Methods” *Clean Air Soil and Water*, 42 (11), 1567-1572.
- Bulut, G., **Yenial, Ü.**, 2016. Effects of major ions in recycled water on sulfide minerals flotation, *Minerals and Metallurgical Processing* 33(3), 137-143.
- **Yenial, Ü.**, Bulut, G., 2017. Examination of flotation behavior of metal ions for process water remediation, *Journal of Molecular Liquids*, 241, 130–135

Diğer-Makaleler

- Kangal, M. O., **Yenial, Ü.**, Güney, A., Yüce, A. E., Burat, F. 2010. PET ve PVC Artıklarının Kolon Flotasyonu ile Geri Kazanılması, *PAGEV Plastik Dergisi*, 108, 112-118.

Bildiriler

- Kangal, O., **Yenial, Ü.**, Güney, A., Yüce, A.E., Burat, F., 2010. The effects of Different Plasticizers on PET-PVC Flotation, *Proceedings of XIIth International Mineral Processing Symposium (IMPS)*, (pp.1217-1225), Turkey: Nevşehir, Cappadocia, October 6-10.
- **Yenial, Ü.**, Ozer, M., Akın, S., Kangal, O. 2011. Dewatering of Fine Coals and Performance Stund of Coal Preperation Plant, *Proceedings of The XIV Balkan Mineral Processing Congress*, (pp.497-501), Bosna Herzigova: Tuzla.

- Aydoğan, M. K. **Yenial, Ü.**, Bulut, G., Sirkeci, A.A 2012. Adsorbing Colloid Flotation of Arsenic in The Presence of Aluminum Sulfates, *XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC)*, (pp.302-309), India: New Delhi, September 24-28.
- Baştırkcü, H., **Yenial, Ü.**, Kökkılıç, O., Yüce, A. E., Erdoğan, E. B. 2012. Beneficiation of Copper, Lead and Zinc Concentrates From Complex Ore By Using Environmentally Friend Reagents, *Proceedings of XIIIth International Mineral Processing Symposium (IMPS)*, (pp.349-355), Turkey: Bodrum, October 10-12.
- **Yenial, Ü.**, Aydoğan, M. K., Bulut, G., Sirkeci, A. A. 2012. Arsenic Removal with Ferric Sulphate by Precipitation and Flotation, *Proceedings of XIIIth International Mineral Processing Symposium (IMPS)*, (pp.807-813), Turkey: Bodrum, October 10-12.
- **Yenial, Ü.**, Kangal, O. Güney, A. 2012. Purification of Post Consumed PVC by Flotation, *Recycling and Reuse, Cd Proceeding*, Turkey: İstanbul.
- Gürlen B., **Yenial, Ü.**, Kangal, O. 2012. Gözlü Gnayslardan Feldspat Kazanımında Manyetik Ayırma ve Flotasyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması, 8. *Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, (s.333-339), Türkiye: İstanbul.
- **Yenial, Ü.**, Çetin, K., Güney, A., Kangal, O. 2013. Enrichment of Iron from Red Mud, Conference in Minerals Engineering 2013, (pp.169-178), Sweden: Lulea .
- Ceylan, A., **Yenial, Ü.**, Bulut, G. 2013. Effect of Recycling Water In Copper Flotation, *Proceedings of The XV Balkan Mineral Processing Congress*, (pp.497-501), Bulgaria: Sozopol, June 12-16.
- Bulut, G., **Yenial, Ü.**, Göktepe, F., Albayrak, E. 2013. Removal of Copper from Waters by Ion Flotation Method, *MEI Flotation South Africa: CapeTown, Cd Proceeding*.
- Göktepe, F., Bulut, G., Ceylan, A., **Yenial, Ü.** 2013. Presence of inorganic electrolytes valence state for electrochemical potential and pure chalcopyrite flotation and complex sulphur ore flotation, *MEI Flotation 2013 South Africa: CapeTown, Cd Proceeding*.
- Taşpınar, O. O., Yesilyaprak, T., Yavas, I., **Yenial, Ü.**, Bulut, G. 2014. Arsenic Removal from Aqueous Solutions Using Nano-structured Calcium Silicate, *TMS 143rd Annual Meeting and Exhibition*, USA: California, San Diego, February 16-20.
- Aydın, B., **Yenial, Ü.**, Baştırkcü, H., Bulut, G., 2014. Removal of cadmium from water with orange waste, *IWA 6th Eastern European Young Water Professionals Conference "East Meets West"* (pp.639-645), Turkey: İstanbul, May 28 – 30.
- Namlı, S., **Yenial, Ü.**, Bulut, G., 2014. Arsenic Removal by Aluminium Industry Waste, *IWA 6th Eastern European Young Water Professionals Conference "East meets West"*, (pp. 926-933), Turkey: İstanbul, May 28 – 30.
- **Yenial, Ü.**, Bulut, G., 2014. Effect of Water Composition on Flotation of Lead and Zinc Sulphide Ore, *IMPC Chile, CD Proceeding*.

- Burcu Taşköprü, Ali Güney, **Yenial, Ü.**, 2014. Preconcentration of very Fine Epithermal Gold Ores by Column Flotation, *14th International Mineral Processing Symposium (IMPS)*, (pp.729-735), Turkey: Kuşadası, October 15-17.
- Çebi, S., **Yenial, Ü.**, Bulut, G., 2014. Ion Flotation of Heavy Metals, *14th International Mineral Processing Symposium (IMPS)*, (pp.353-359), Turkey: Kuşadası, October 15-17.
- Gültaş, O., **Yenial, Ü.**, Benli B., Arslan, F., 2014. Solvent extraction of Zinc from iron bearing zinc sulfate solution, *14th International Mineral Processing Symposium (IMPS)*, (pp.553-559), Turkey: Kuşadası, October 15-17.
- Cüce, N. E., Yüce, A. E., **Yenial, Ü.**, 2014. Cyanide Removal with Sepiolite From Aqueous Water, *14th International Mineral Processing Symposium (IMPS)*, (pp.883-889), Turkey: Kuşadası, October 15-17.
- Artar, Ş., **Yenial, Ü.**, Bulut, G., 2014. Effect of Sea Water in Flotation, *14th International Mineral Processing Symposium (IMPS)*, (pp.281-287), Turkey: Kuşadası, October 15-17.
- Kangal, O., Güney, A., Kutlu, Z. S., **Yenial, Ü.**, Burat, F., 2014. Investigation of Selective Separation of Post-Consumer Plastics, Greece: Crete, *CD Proceeding*.
- **Yenial, Ü.**, Gül, A., Yılmaz, Ü., 2015. Effect of Different Depressants on Galena Flotation, *Proceedings of the 24th International Mining Congress of Turkey*, (pp.1236-1240), Turkey: Antalya, April 14-17.
- Kangal, O., Edeoğlu, A., **Yenial, Ü.**, Burat, F., Güney, A., Yeşilyurt, Z., 2016. Alkaline modification effect on triple polymer system prior to flotation, 2016, *The 3rd International Congress on Water, Waste and Energy Management (EWWM)*, Italy: Roma, July 18-20.
- Güven, Z. B., **Yenial, Ü.**, Benli B., Arslan, F., 2016. Extraction of nickel from iron and cobalt bearing sulfate solutions by solvent extraction, *6th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management In Energy and Mineral Production*, Turkey: Istanbul, October 5-7.
- Güney, A., Kangal, M. O., Özer, M., **Yenial, Ü.**, 2016. Concentration Possibilities of Orhaneli Chromite Ore Dressing Plant Tailings, *International Mineral Processing Symposium (IMPS XV.)*, (pp.322-334), Turkey: Istanbul, October 19-21.
- **Yenial, Ü.**, B. Aydın, G. Bulut, N. Acarkan, M. Canbazoğlu, A. E. Yüce, H. Baştürkcü, 2016. Benefication of Lahanos Flotation Wastes by Flotation, *International Mineral Processing Symposium (IMPS XV.)*, (pp.1308-1321), Turkey: Istanbul, October 19-21.
- Aydın, B., **Yenial, Ü.**, Bulut, G., Acarkan, N., Burat, F., Önal, G., Özer, M., 2016. Investigation of Depression of Zinc Minerals in the Copper Concentrate *International Mineral Processing Symposium (IMPS XV.)*, (pp.569-578), Turkey, Istanbul, October 19-21,
- Güney, A., Kangal, M. O., Özer, M., **Yenial, Ü.** 2017. Re-Evaluation Of Chromite Ore Dressing Plant Tailings, *ISME 2017 Uluslararası Madencilik ve Çevre Sempozyumu/International Symposium on Mining and Environment*, (pp. 617-625) Turkey: Bodrum, September 27-29.

- Ari, B., Bulut, G., **Yenial, Ü.**, The Effects of Different Reagents on Pyrite Flotation, *Proceedings of the XVII. Balkan Mineral Processing Congress*, (pp. 317-321), (pp.261-265), Turkey: Antalya, November 1-3.
- Çirci, A., **Yenial, Ü.**, Bulut, G. 2017. Investigation of Recycling Water Impact On Chalcopyrite Flotation, *Proceedings of the XVII. Balkan Mineral Processing Congress*, (pp. 317-321), Turkey: Antalya, November 1-3.



