

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ★FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UÇUCU KÜLLERİN AĞIR METAL(Cu^{2+} , Pb^{2+})
GİDERİMİNDE KULLANIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Tuğba ULUBAŞ
(506981008)

101126

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 05/06/2000
Tezin Savunulduğu Tarih: 30/06/2000

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK-OSKAY
Diğer Jüri Üyeleri: Prof Dr. Nuran DEVECİ
Doç Dr. Cumali KINACI

[Signatures]

Haziran 2000

ÖNSÖZ

Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümün'de yapmış olduğum Yüksek Lisans eğitimim boyunca ve özellikle bu çalışmanın yürütülmesi aşamalarında her türlü fedakarlık ve yardımlarını esirgemeyen, değerli fikir ve tavsiyelerinden yararlandığım saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK-OSKAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan ve çoğu zaman birlikte çalıştığım Kim. Yük. Müh. Melek EROL'a ve yine çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım sevgili hocam Dr. Hanzade AÇMA' ya içtenlikle teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmamla ilgili birçok konudaki önemli fikir ve katkılarından dolayı Dr. Nilgün YAVUZ, Kim. Yük. Müh. Ayşe ARİFOĞLU ve tüm Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine teşekkürü borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında aynı laboratuvarı paylaştığım ve bir yıl boyunca birarada çalıştığım sevgili dönem arkadaşım İlbige-Çiğdem ARIK'a teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Son olarak tüm yaşamım boyunca maddi, manevi desteklerini esirgemeyen sevgili babam Ahmet N. ULUBAŞ ve annem Asuman ULUBAŞ'a, sevgili meslektaşım M. Fatih ŞEKERCİOĞLU'na ve tüm aileme sonsuz teşekkür ederim.

HAZİRAN-2000

Tuğba ULUBAŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. UÇUCU KÜLLER	2
2.1 Uçucu Küllerin Tanımı ve Sınıflandırılması	2
2.2 Uçucu Küllerin Oluşumu	4
2.3 Uçucu Küllerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	5
2.3.1 Uçucu Küllerin Kimyasal Özellikleri	5
2.3.2 Uçucu Küllerin Fiziksel Özellikleri	7
2.3.2.1 Görünüş	7
2.3.2.2. Tanecik Yapısı	8
2.3.2.3 Tanecik Boyutu	8
2.3.2.4 Özgül Ağırlık	9
2.3.2.5 Puzolanik Özellik	9
2.3.3 Uçucu Küllerin Kullanım Alanları	9
2.3.3.1 Çimento ve Beton Üretiminde Kullanımı	9
2.3.3.2 Tuğla Üretiminde Kullanımı	10
2.3.3.3 Seramik ve Cam Üretiminde Kullanımı	10
2.3.3.4 Hafif Agregat Üretiminde Kullanımı	10
2.3.3.5 Yol Yapımında ve Geoteknik Uygulamalarda Kullanımı	10
2.3.3.6 Diğer Kullanım Alanları	11
2.3.4 Uçucu Küllerin Çevreye Etkileri	11
3. AĞIR METALLER	14
3.1 Endüstriyel Kaynaklı Atık Sular	14
3.2 Ağır Metaller ve Başlıca Kullanım Alanları	15
3.2.1 Kadmiyum	16
3.2.2 Çinko	16
3.2.3 Nikel	18
3.2.4 Bakır	18
3.2.5 Kurşun	19
3.3 Ağır Metallerin Çevreye Etkileri	20
3.4 Ağır Metallerin Giderim Yöntemleri	22
3.4.1 Kimyasal Çöktürme	23
3.4.2 Adsorpsiyon	23
3.4.3 Flotasyon	24
3.4.4 Kimyasal Redüksiyon-Oksidasyon	24

3.4.5 İyon Değiştirme	25
3.4.6 Biyolojik Arıtım	25
3.4.7 Çimentolaştırma	26
4. DENEYSEL ÇALIşMALAR	27
4.1 Kullanılan Uçucu Kül Numunelerinin Tanıtımı	27
4.1.1 Uçucu Kül Numunelerine Uygulanan Kimyasal Analizler	27
4.1.2 Uçucu Kül Numunelerine Uygulanan Fiziksel Analizler	28
4.1.2.1 Uçucu Küllerin Morfolojilerinin Tespiti	28
4.1.2.2 Yüzey Alanı Ölçümleri	32
4.1.2.3 Gözenek Dağılımlarının Ölçümleri	32
4.1.2.4 Tane Boyutu Dağılımı	40
4.2 Deneysel Çalışma Koşulları	44
5. DENEYSEL ÇALIşMALARIN SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ	47
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	78
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİş	85

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 Uçucu Küllerin İçerdikleri Bileşiklerin Maksimum ve Minimum Miktarları.....	6
Tablo 2.2 TS 639 Uçucu Kül Standardı.....	6
Tablo 2.3 Türkiye Kaynaklı Uçucu Küllerin Kimyasal Bileşimi.....	7
Tablo 3.1 Çeşitli Endüstrilerin Atık Sularında Bulunan Ağır Metaller.....	15
Tablo 3.2 Çeşitli Ülkelerdeki Nikel, Bakır, Çinko ve Kurşun Üretim Değerleri, 1985.....	17
Tablo 3.3 Ağır Metal Giderim Teknolojileri ve Ulaşılabilir Seviyeler.....	20
Tablo 4.1 Uçucu Kül Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları.....	28
Tablo 4.2 Uçucu Kül Numunelerinin Yüzey Alanı ve Gözenek Yapıları.....	40
Tablo 4.3 Uçucu Kül Numunelerinin Ortalama Tanecik Çapları.....	44

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.1 Çatalağzı Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı.....	29
Şekil 4.2 Afşin-Elbistan Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı.....	30
Şekil 4.3 Çan Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı.....	31
Şekil 4.4 Çayırhan Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı.....	33
Şekil 4.5 Orhaneli Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı.....	34
Şekil 4.6 Seyitömer Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı.....	35
Şekil 4.7 Çayırhan Uçucu Kül Numunesinin X750 ve X2000 Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri.....	37
Şekil 4.8 Çan Uçucu Kül Numunesinin X750 ve X1500 Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri.....	38
Şekil 4.9 Orhaneli Uçucu Kül Numunesinin X1000 ve X3500 Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri.....	39
Şekil 4.10 Afşin-Elbistan Uçucu Kül Numunesinin X500 ve X5000 Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri.....	41
Şekil 4.11 Seyitömer Uçucu Kül Numunesinin X750 ve X3500 Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri.....	42
Şekil 4.12 Çatalağzı Uçucu Kül Numunesinin X1500 ve X3500 Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri.....	43
Şekil 4.13 Uçucu Kül Numunelerinin Tane Boyutu Dağılımları	45
Şekil 5.1 Çayırhan Uçucu Külünün pH Değerinin Zamanla Değişimi.....	49
Şekil 5.2 Çatalağzı Uçucu Külünün pH Değerinin Zamanla Değişimi.....	50
Şekil 5.3 Çan Uçucu Külünün pH Değerinin Zamanla Değişimi.....	51
Şekil 5.4 Afşin-Elbistan Uçucu Külünün pH Değerinin Zamanla Değişimi.....	53
Şekil 5.5 Orhaneli Uçucu Külünün pH Değerinin Zamanla Değişimi.....	54
Şekil 5.6 Seyitömer Uçucu Külünün pH Değerinin Zamanla Değişimi.....	55
Şekil 5.7 Çayırhan Uçucu Külünün Derişiminin Çözeltinin pH Değerine Etkisi(t=60 dak).....	57
Şekil 5.8 Çatalağzı Uçucu Külünün Derişiminin	

Çözeltinin pH Değerine Etkisi(t=60 dak).....	57
Şekil 5.9 Çan Uçucu Külünün Derişiminin	
Çözeltinin pH Değerine Etkisi(t=60 dak).....	58
Şekil 5.10 Afşin-Elbistan Uçucu Külünün Derişiminin	
Çözeltinin pH Değerine Etkisi(t=60 dak).....	58
Şekil 5.11 Orhaneli Uçucu Külünün Derişiminin	
Çözeltinin pH Değerine Etkisi(t=60 dak).....	59
Şekil 5.12 Seyitömer Uçucu Külünün Derişiminin	
Çözeltinin pH Değerine Etkisi(t=60 dak).....	59
Şekil 5.13 Uçucu Külün CaO İçeriğinin Çözeltinin	
pH Değerine Etkisi.....	61
Şekil 5.14 Uçucu Külün Toplam Alkali İçeriğinin Çözeltinin	
pH Değerine Etkisi.....	61
Şekil 5.15 Ağır Metal Hidroksit ve Sülfürlerin Çözünürlükleri.....	63
Şekil 5.16 Çayırhan Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi	
ile pH Değerinin Cu^{2+} Gidermeye Etkileri.....	65
Şekil 5.17 Çatalağzı Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi	
ile pH Değerinin Cu^{2+} Gidermeye Etkileri.....	65
Şekil 5.18 Çan Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi	
ile pH Değerinin Cu^{2+} Gidermeye Etkileri.....	66
Şekil 5.19 Afşin-Elbistan Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi	
ile pH Değerinin Cu^{2+} Gidermeye Etkileri.....	66
Şekil 5.20 Orhaneli Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi	
ile pH Değerinin Cu^{2+} Gidermeye Etkileri.....	67
Şekil 5.21 Seyitömer Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi	
ile pH Değerinin Cu^{2+} Gidermeye Etkileri.....	67
Şekil 5.22 Uçucu Kül Numunelerinin CaO İçeriklerinin	
Cu^{2+} Giderme Kapasitelerine Etkisi.....	68
Şekil 5.23 Çayırhan Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi	
ile pH Değerinin Pb^{2+} Gidermeye Etkileri.....	70
Şekil 5.24 Çatalağzı Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi	
ile pH Değerinin Pb^{2+} Gidermeye Etkileri.....	70
Şekil 5.25 Çan Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi	
ile pH Değerinin Pb^{2+} Gidermeye Etkileri.....	71
Şekil 5.26 Afşin-Elbistan Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi	
ile pH Değerinin Pb^{2+} Gidermeye Etkileri.....	71
Şekil 5.27 Orhaneli Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi	
ile pH Değerinin Pb^{2+} Gidermeye Etkileri.....	72
Şekil 5.28 Seyitömer Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi	
ile pH Değerinin Pb^{2+} Gidermeye Etkileri.....	72
Şekil 5.29 Uçucu Kül Numunelerinin CaO İçeriklerinin	
Pb^{2+} Giderme Kapasitelerine Etkisi.....	73
Şekil 5.30 Pb^{2+} Gidermede Kullanılan Seyitömer	
Uçucu Külünün X500 Büyütmedeki Görüntüsü.....	73
Şekil 5.31 Pb^{2+} ve Cu^{2+} Gidermede Kullanılan Çatalağzı	
Uçucu Külünün X200 ve X750 Büyütmelerdeki	
Görüntüsü.....	74

Şekil 5.32 Cu^{2+} Gidermede Kullanılan Orhaneli Uçucu Külünün X750 ve X7500 Büyütmelerdeki Görüntüsü.....	75
Şekil 5.33 Pb^{2+} Gidermede Kullanılmış Olan Seyitömer Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı.....	76
Şekil 5.33 Cu^{2+} Gidermede Kullanılmış Olan Orhaneli Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı.....	77



UÇUCU KÜLLERİN AĞIR METAL (Cu^{2+} , Pb^{2+}) GİDERİMİNDE KULLANIMI

ÖZET

Uçucu kül; termik santralde kömür yakılması sonucu oluşan, çok küçük tane boyutuna sahip bir artıktır.

Uçucu külün kimyasal ve fiziksel özellikleri, yakıt ve yakmanın gerçekleştirildiği şartlara bağlıdır. Uçucu külün özelliklerini belirleyen faktörler arasında tanecik yapısı, tanecik boyutu, özgül ağırlık, kimyasal bileşim ve uçucu külün adsorpsiyon kabiliyetini sayabiliriz. Uçucu külün tanecik boyut dağılımı 1-100 μm arasında olup, tanecikler ergime sonucu küresel yapıdadır. Uçucu kül içeriğinde yer alan elementler genelde oksitleri halinde bulunurlar: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO ve Fe_2O_3 .

Uçucu kül atıldığı ve kullanıldığı ortamlarda, su, toprak ve hava kirliliği yaratmaktadır. Dünyada üretilen külün tamamı değerlendirilemese de, birçok kullanım alanı alanı mevcuttur. Bunlar arasında; tuğla ve cam üretiminde, hafif agrega üretiminde, maden ocaklarında filtre olarak, ısı yalıtımında ve özellikle inşaat sektöründe betonun dayanımını artırması nedeniyle kullanımını sayabiliriz.

Çevre açısından önemli bir başka sorun da, çeşitli endüstriyel atık sularda yer alan ağır metallerdir. Su kirliliğinin önemli bir bölümünü teşkil eden bu atığın esas kaynağı madencilik endüstrisidir. Ağır metallerin yaşayan türlere zararlı olması nedeniyle, su ve atık sulardan elimine edilmeleri çok önemlidir. Ağır metallerle ilgili birçok giderim yöntemi geliştirilmiştir. Bunlardan en fazla uygulananları; kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, flotasyon, iyon değiştirme ve biyolojik arıttır.

Bu çalışmada, uçucu kül yardımıyla ağır metallerin sulardan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla; Çayırhan, Çatalağzı, Afşin-Elbistan, Seyitömer ve Orhaneli termik santral uçucu külleriyle, Çan linyitinin yakıldığı endüstriyel bir akışkan yataktan alınan uçucu kül kullanılmıştır.

Önce uçucu küllerin kimyasal ve fiziksel karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, uçucu kül numunelerinin distile su ile farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanarak pH değerleri zamana bağlı olarak ölçülmüştür. 50 ppm'lik derişimlerde hazırlanan Cu^{2+} ve Pb^{2+} çözeltilerine çeşitli oranlarda uçucu kül ilave edilerek, bu iki ağır metali gidermedeki etkileri saptanmıştır.

Bu çalışmada yer alan altı uçucu kül numunesinin, sudaki Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının hemen hemen tamamını giderebildiği çalışma koşulları saptanmış ve sonuçlar numunelerin özellikleriyle ilişkilendirilerek tartışılmıştır.

UTILIZATION OF FLY ASHES IN HEAVY METAL(Cu^{2+} , Pb^{2+}) REMOVAL

SUMMARY

Fly ash; is a waste material with a very small particle size, which is formed as a result of coal burning in thermal power plants.

The physical and chemical properties of fly ash depends on the fuel used and the combustion conditions. The factors that determine the properties of fly ash are the particle structure, particle size, specific gravity, chemical composition and the adsorption ability. Fly ash has particle size distribution between 1-100 μm and the particles are spherical in shape as a result of melting. Fly ash comprises chemically a mixture of the following oxides in general; SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO and Fe_2O_3 .

Fly ash creates water, soil and air pollution in the media its used and disposed. Although not all of the amount produced in the world can be evaluated, there exist several utilization fields for fly ash. Some of these are; in brick and glass production, light weight aggregate, as filter in mining industry, in thermal insulation and especially in civil engineering due to the fact that it increases the concrete stability.

Another source of environmental pollution is the heavy metal content of industrial waste waters. The main source of this waste which is one of the most important factors in water pollution, is the mining industry. The removal of heavy metals from water and waste water because of their harmful effects on living species is seriously important. There are plenty of removal methods for heavy metals. Chemical precipitation, adsorption, flotation, ion exchange and biological treatment are mostly applied methods.

The aim of this study is to remove heavy metals from waste waters. For this purpose, the fly ashes of Çayırhan, Çatalağzı, Afşin-Elbistan, Seyitömer, Orhaneli Thermal power plants and the fly ash of Çan lignite taken from an industrial fluidized bed are used.

Initially the chemical and physical characterization of fly ashes are completed. Then, solution of fly ash samples in water with different concentrations are prepared and their pH values are measured depending on time. Fly ashes are added to the Cu^{2+} and Pb^{2+} solutions both of which were prepared in 50 ppm and their efficiency in removal of these two heavy metals are detected.

In this study, the experimental conditions in which Cu^{2+} and Pb^{2+} ions could be removed by six of the fly ashes are determined and the results are discussed.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Uçucu kül, kömür yakan termik santrallerde, kömürün içerdiği mineral maddelerin tam yanma sonucu bazı değişikliklere uğramasıyla oluşan ve çıkan gazlarla birlikte yukarıya sürüklenen çok ince partikül halinde bir atıktır. Ülkemizdeki termik santrallerde elektrik enerjisi üretimi sırasında büyük miktarlarda uçucu kül ortaya çıkmaktadır. Bu külleri depolamak veya atmak büyük güçlükler doğurmakta ve çevre açısından sorun kaynağı olmaktadır. Çevre kirliliğini önlemek ve aynı zamanda ekonomik bir hammadde olarak değerlendirilmek amacıyla, termik santral uçucu küllerinin çeşitli alanlarda değerlendirilmesine çalışılmaktadır. Yapılan araştırmalar bu küllerin başta inşaat sektörü olmak üzere, endüstride birçok alanda kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Diğer taraftan, çevre kirliliğinin önemli bir bölümünü oluşturan ve özellikle endüstriyel kaynaklı atık sularda yer alan ağır metaller, kirlenmede taşıdıkları önem ve arıtılma yöntemlerinde karşılaşılan sorunlar açısından dikkatle değerlendirilmesi gereken bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Uygulanması gereken arıtma teknolojileri, atık suların kalitatif ve kantitatif özellikleri göz önünde bulundurularak belirlenmektedir. Ağır metalleri atık sulardan uzaklaştırmak amacıyla birçok yöntem uygulanmaktadır. Bunlardan en yaygın olanları arasında; kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, flotasyon, iyon değiştirme ve biyolojik arıtım sayılabilir. Arıtılacak atık suyun özellikleri, içerdiği ağır metallerin cinsi ve miktarları belirlendikten sonra, çeşitli parametreler incelenerek mevcut şartlara en uygun yöntem belirlenmektedir.

Bu çalışmanın amacı; çeşitli Türkiye Termik Santrali atık uçucu küllerinin, atık sulardan ağır metal gidermede kullanılabilirliği ile çalışma koşullarını araştırmak ve giderme verimleri ile uçucu kül numunelerinin özellikleri arasındaki ilişkileri saptamaktır.

2. UÇUCU KÜLLER

2.1 Uçucu Küllerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Uçucu kül, kömür yakan termik santrallerde, kömürün içerdiği mineral maddelerin tam yanma sonucu bazı değişikliklere uğramasıyla oluşan ve bacadan çıkan gazlarla birlikte yukarıya sürüklenen çok ince partikül halinde bir artıktır [1]. Çok hafif olan uçucu küller, bacanın üst kısmında elektrofiltre veya siklon adı verilen toz tutucularda biriktirilir ve periyodik olarak santral dışına alınır [2]. Baca gazları ile sürüklenen ve hava ile temas sonucu ani soğuma ile puzolanik özellik kazanan uçucu küllerin tanecik boyutları, yaklaşık 1-100 µm arasında değişim gösterir. Genel olarak tanecikler, ergime sonucu oluşan küresel bir yapıya sahiptirler [3].

Kömürün külünün bileşimi ve rengi geniş bir aralıkta değişir. Külün kökeni, kömürün içerdiği mineral maddeler olduğundan, özellikleri de mineral maddenin bileşimine ve oksidasyonun gerçekleştirildiği şartlara bağlıdır. Kül, kömürün istenmeyen bir bileşeni olup, yakma alanına taşınır ve işlem sonunda atılır. Kömür külünün içerdiği bazı bileşenler çeşitli amaçlarla kullanılabilirse de, külün ekonomik değeri düşüktür. Bu nedenle endüstride birçok alanda kullanım olasılıkları araştırılmaktadır [4].

Bir termik santralden üç çeşit atık madde elde edilmektedir;

1. Baca gazları ile taşınmayan, yanarak tabana düşen ve aglomere olan küller (taban külü)
2. Siklon tipi ocaklarda, yanan kömür külünün ergimesi ve suda soğutularak uzaklaştırılmasıyla elde edilen küller (ergimiş kül veya cüruf),
3. Baca gazları ile taşınan, mekanik veya elektrostatik toz tutucularda tutulan çok ince küller (uçucu kül).

4. Sınıflandırılmayan Uçucu Külür

Termik santralde yakılan kömürün özelliklerinin değişken olması nedeniyle belli bir kimyasal yapıya sahip olmayan küllerdir. Kimyasal yapıları sürekli olarak değişebilir [2].

2.2 Uçucu Külürin Oluşumu

Termik santrallerde, ince öğütülmüş toz halindeki kömür kazanlarda havada süspansiyon halinde yakılır. Yanma işlemi sonucu oluşan külün büyük bir kısmı baca gazları ile birlikte sürüklenir. Külün sürüklenmesini azaltmak için yanma havası ve toz kömürün kazana teğetsel olarak üflenmesi tercih edilir. Bu durumda külün iri kısmı kazanda kalır ve kazanın alt kısmından kaba kül olarak alınır. Oluşan külün %20'si taban külü olarak kazan altında toplanırken, %80'i uçucu kül halinde baca gazlarıyla birlikte taşınır [6].

Termik santrallerde en çok kullanılan kül tutma sistemleri "siklonlar" ve "elektrofiltreler"dir. Uçucu külün tane boyutunun büyük olduğu durumlarda mekanik tutucular (siklon ve benzeri üniteler), küçük olduğu durumlarda ise en ekonomik yöntem olan elektrofiltreler kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, uçucu külürin su ile ıslatılması suretiyle toplandığı "nemlendirme" yöntemi, yüksek maliyeti ve en önemlisi toplanan külürin değerlendirilememesi nedeniyle pek tercih edilmemektedir [7]. Yanma sonucu bacadan çıkan gazların toz ve diğer kirleticileri içermemesi gerekir.

Termik santrallerde üretilen uçucu külürin, genellikle santralden oldukça uzağa taşınması ve atılması gerekmektedir. Bu nedenle, atıkların nerede toplanacağı sorunu, onların kullanım olanaklarının araştırılması kadar önemlidir. Uçucu külür santral içinde; bantlar, silolar, helezonlar, cüruf kırıcılar ve tutma havuzları ile taşınmaktadır. Uçucu külürin düşük kütle yoğunluğu, silolarda toplanmasında sorunlar çıkarabilmektedir. Cüruf ve kazanaltı külürleri iri taneli olup, kazan dışına taşınırken yanmayı durdurma ve sıcaklığı düşürme amacıyla ıslatılırlar [5]. 100 MW gücündeki bir santralde, yılda yaklaşık 2.6 milyon ton kömür yakıldığı kabul edilerek yapılan bir hesaplamada yaklaşık 338000 ton/yıl kuru külün ortaya çıkacağı görülmüştür. Manz'ın [8], 1992 yılını esas alan bir araştırmasında dünyada en fazla

Tablo 2.1 Uçucu Küllerin İçerdikleri Bileşiklerin Maksimum ve Minimum Miktarları [12]

Kimyasal Bileşik	% (Ağırlıkça max.)	% (Ağırlıkça min.)
SiO ₂	51	45
Al ₂ O ₃	32	24
Fe ₂ O ₃	11	7
CaO	5.4	1.1
MgO	4.4	1.5
K ₂ O	4.5	2.8
Na ₂ O	1.7	0.9
TiO ₂	1.1	0.8
SO ₃	1.3	0.3
Cl	0.15	0.05

Tablo 2.2 TS 639 Uçucu Kül Standardı [13]

SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ (%)	>70.0
MgO (%)	<5.0
SO ₃ (%)	<5.0
Rutubet (%)	<3.0
Kızdırma Kaybı (%)	<10.3
Tane Büyüklüğü	200 µ elekte maksimum %0.3 90 µ elekte maksimum %8 kalıntı kalmalı
Özgül Yüzey	En az 3000 cm ² /gr olmalı.

SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ > %70 : F-Sınıfı

%50 < SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ < %70 : C-Sınıfı

küllerin bir kısmı SiO_2 ve Al_2O_3 'den meydana gelirken, diğer bir kısmı alkali ve toprak alkali elementlerin, özellikle SiO_2 ve Al_2O_3 ile yaptıkları camlı fazlardan oluşmaktadır [12].

“C” sınıfı küllerde kızdırma kaybı değerleri genelde %1'den azdır, fakat %1'den 10'a kadar çeşitli değerler alabilir. Betonda kullanılan küllerdeki tipik kızdırma kaybı %6'dır. “F” sınıfı küllerin esas aktif bileşeni silisli veya alümina-silikatlı camdır. “C” sınıfı küllerde ise kalsiyum alümina-silikattır [14].

Türkiye'deki bazı termik santral uçucu küllerinin kimyasal bileşimleri Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.3 Türkiye Kaynaklı Uçucu Küllerin Kimyasal Bileşimi [14]

	Afşin Elbistan	Çatalağzı	Seyitömer	Soma-B	Tunçbilek	Yatağan	Orhaneli	TS 639 Sınırları	ASTM C 618 sınırları	
									F	C
SiO_2	27.4	56.8	40.6	39.8	56.4	51.2	48.8	-	-	-
Al_2O_3	12.8	6.8	9.1	22.3	23.0	22.9	19.6	-	-	-
Fe_2O_3	5.5	24.1	7.7	4.4	10.1	7.8	6.5	-	-	-
S+A+F	45.7	87.7	57.4	66.5	89.5	81.9	68.4	>70	>70	>50
CaO	47	1.4	19.9	25.4	2.1	13.0	10.1	-	-	-
MgO	2.5	24	8.1	1.9	3.3	2.8	4.0	<5	<5	<5
SO_3	6.2	2.9	10.6	4.8	0.4	0.3	4.2	<5	<5	<5
K.Kayı	1.6	0.6	1.4	0.4	1.1	0.4	-	<10	<12	<6

$$S + A + F = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$$

2.3.2 Uçucu Küllerin Fiziksel Özellikleri

2.3.2.1 Görünüş

Uçucu küllerin renkleri açık ve koyu gri ile siyah arasında değişmektedir. Tam yanmış bir kömürün uçucu külü, iyi yanmamış kömürün uçucu külünden daha açık

renktedir. Uçucu kül siyah rengini veren içindeki yanmamış karbondur. Uçucu küldeki yanmamış karbon miktarı, kızdırma kaybı değerinden az olmaktadır [15]. Uçucu kül rengi; kömür kaynağının, kızdırma kaybının, demir içeriğinin ve yakma şartlarının değişmesinin bir göstergesi olması dışında, genellikle bir mühendislik verisi değildir.

2.3.2.2 Tanecik Yapısı

Bir uçucu külün tanecik şekli ve özellikleri, kömürün kaynak ve üniformluğuna, yanmadan önceki öğütülme derecesine, yanma ortamına (sıcaklık seviyesi ve oksijen derişimi), yanmanın üniformluğuna ve kullanılan kül toplama sisteminin tipine (mekanik ayırıcılı, biriktirici filtreli veya elektrostatik çöktirici) bağlıdır. Uçucu kül taneciklerinin şekli aynı zamanda, yakılan kömür tanecik büyüklüğünün bir fonksiyonudur. Uçucu küller, genellikle gözenekli veya dolu camsı küresel taneler ile süngerimsi ve köşeli aglomera tanelerden oluşmuştur.

2.3.2.3 Tanecik Boyutu

Uçucu küldeki tek tanelerin boyutu, 1µm' den küçük değerlerden 1 mm' den büyük değerlere kadar değişmektedir. Mekanik ayırıcıların kullanıldığı eski santrallerden elde edilen uçucu kül, elektrostatik çöktiricilerin veya biriktirici filtrelerin kullanıldığı yeni santrallerden elde edilen uçucu küllerden daha iri tanelidir. Taş kömürü uçucu küllerinin tane boyutu, linyit kömürü uçucu küllerinin tane boyutundan daha küçüktür. Elektrofiltrelerde tutulan uçucu küllerin tane boyutu, siklonlarda tutulana kadar daha küçüktür [5, 10].

Uçucu külün yaklaşık %68'i, 53 µm' den daha küçük taneciklerden meydana gelmiştir. Bu incelik, bazı fiziksel parametreleri de etkiler. Örneğin; külün su geçirgenliği çok düşüktür. Bu da kül içeriğinin yeraltı sularına taşınmasını güçleştirir. Kül partiküllerinin içinin kısmen boş ve yüzeylerinin aktif olması adsorbsiyon özelliği göstermesini sağlar. Ayrıca, yine külün inceliği, özellikle toplam yüzey alanını, aktifliğini ve bazı zehirli metallerin yüzeydeki derişimini değiştirebilir. Bu nedenle, çevreyi kirletme potansiyelinin tespitinde ve tutma ve çöktürme sistemlerinin geliştirilmesinde bu faktör dikkate alınmalıdır [15].

2.3.2.4 Özgöl Ağırlık

Uçucu küllerin özgöl ağırlığı, bünyelerindeki kuvars, alümina, demir ve karbon miktarı ile değişmektedir. Küldeki demir miktarı arttıkça, özgöl ağırlık da artar. Oysa yüksek miktarda alümina, silis ve karbon düşük yoğunluğa neden olurlar. Ayrıca, içi dolu küresel tanelerden meydana gelen uçucu küllerin özgöl ağırlıkları yüksek olurken, süngerimsi tanelerden oluşanların daha düşüktür [7]. Uçucu küllerin ortalama özgöl ağırlıkları 2.15 gr/cm^3 'dür. Yüksek özgöl ağırlık çoğu zaman ince taneciklerin göstergesidir [9].

2.3.2.5 Puzolanik Özellik

Uçucu küller, kendi başlarına bağlayıcılık özelliği olmayan, ancak sulu ortamlarda kireç ile birleştirildiklerinde bağlayıcılık özelliği kazanan puzolanik malzemelerdir. Puzolanik aktivite, inceliği fazla ve karbon miktarı az olan küllerde daha da artmaktadır [2].

Ayrıca CaO miktarı yüksek uçucu küller, daha iyi puzolanik özellik göstermektedir. Uçucu küllerin puzolanik özellikleri, içindeki $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ miktarına da bağlıdır [16].

2.3.3 Uçucu Küllerin Kullanım Alanları

2.3.3.1 Çimento ve Beton Üretiminde Kullanımı

Çimento yapımında kullanılan hammaddeler CaO, SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 olmak üzere başlıca dört bileşiği içerirler. Uçucu küllerde de bu bileşiklerden değişik oranlarda mevcut olduğundan, çimento üretiminde kullanılmaktadırlar. Puzolanik özelliğe sahip olduğu bilinen uçucu küller, çimento ile birleştğinde çimentonun hidrotasyonu sırasında ortaya çıkan CaOH ile kimyasal reaksiyona girerek, bağlayıcılık özelliği kazanırlar. Ayrıca uçucu küller, betona uygun miktarda ilave edildiklerinde, boşlukları doldurabildiklerinden su geçirimsizliği azalır, kimyasal maddelere dayanım artar [14].

2.3.3.2 Tuğla Üretiminde Kullanımı

Uçucu küller çok ince taneli olmaları, sertleştiklerinde yüksek dayanım vermeleri ve kilin yapısındaki oksitleri içermeleri nedeniyle tuğla üretiminde kullanılabilirler. Uçucu küllerin bünyesindeki karbon, tuğlaların pişirilmesi sırasında enerji tasarrufu sağlamaktadır [8]. Uçucu küller tuğla imalinde, yardımcı ve düzeltme malzemesi ve esas malzeme olmak üzere iki şekilde kullanılmaktadırlar [17].

2.3.3.3 Seramik ve Cam Üretiminde Kullanımı

Uçucu küller, kil ve feldispat ilavesi yapılarak, geleneksel (tabak, fincan vs.) ve sanatsal (vazo, süs eşyaları vs.) seramiklerin üretiminde kullanılmaktadırlar. Bu alanda tercih edilmelerinin başlıca sebepleri; tane boyutunun küçüklüğü, öğütme masraflarının olmayışı, maliyetinin düşük olması ve içerdiği karbonun pişirme işlemleri sırasında enerji tasarrufuna katkıda bulunması olarak sıralanabilir. Ayrıca son zamanlarda, cam seramiklerin üretiminde de kullanılmaktadırlar [18,19].

2.3.3.4 Hafif Agrega Üretiminde Kullanımı

Uçucu kül taneleri ergime sıcaklığının bir miktar altına kadar ısıtılınca, tanelerin birbirine değdiği noktalarda kaynaşma olmaktadır. Taneler arasında kalan boşluk sayesinde hafif agregaya elde edilmektedir. Doğal agregaya oranla daha hafif olan bu agregaların kullanılması ile hafif beton üretilmektedir. Bu şekilde yapılan betonlar da, normal ağırlıkta betonlar kadar yüksek dayanıma sahip olmaktadır [17].

2.3.3.5 Yol Yapımında ve Geoteknik Uygulamalarda Kullanımı

Uçucu kül, yol yapımı ve geoteknik uygulamalarda genellikle iki şekilde kullanılmaktadırlar: dolgu malzemesi olarak ve toprak stabilizasyonunu sağlamak amacıyla temel malzemesi olarak. Diğer dolgu malzemelerine nazaran, sıkıştırıldıklarında daha düşük bir yoğunluğa sahip olmaları nedeniyle tercih edilirler. Ayrıca son zamanlarda, uçucu küllerin çevre geoteknolojisi uygulamalarında kullanım olanakları araştırılmaktadır. Örneğin; zararlı atık veya çöp depolanan

sahalarda sızdırmazlık sağlanması amacıyla, sıkıştırılmış kil yerine, sıkıştırılmış uçucu kül veya uçucu kül + kum karışımının kullanılması tasarlanmaktadır [7].

2.3.3.6 Diğer Kullanım Alanları

Belirtilen alanların dışında, uçucu küllerin kullanıldıkları diğer alanlar aşağıda sıralanmıştır [14];

- Maden ocaklarında filtre olarak,
- Cam üretiminde hammadde olarak,
- Gaz-beton üretiminde,
- Harç yapımında,
- Isı yalıtım malzemesi olarak,
- Bataklık kurutmada,
- Metal yüzeylerinin püskürtme ile temizlenmesinde ve
- Petrol kuyusu sondajlarında.

2.3.4 Uçucu Küllerin Çevreye Etkileri

Uçucu küller su, toprak ve havayı kirletmektedir. Külün atıldığı veya kullanıldığı ortamlarda bu olumsuz etki dikkate alınmalıdır. Kirletici potansiyeli, ortamın ve şartların özelliklerine bağlıdır. Kül partikülleri atmosferde toz kirliliğine, bulundukları ortama zehirli bileşiklerin geçmesine ve pH değişimlerine neden olmaktadır. Genellikle yakıttaki zehirli ve eser elementler yüksek sıcaklıkta kısmen buharlaşır ve soğuma sırasında kül tanecikleri üzerinde yoğunlaşır. Uçucu olmayan elementler ise daha çok kül yapısında kalır.

Kömür külü eser miktarda olmak üzere birçok zehirli element içermektedir. Bunlar topraktan bitkiler aracılığıyla taşınmakta veya süzülme yoluyla toprak ve yüzey sularına geçebilmektedirler. Termik santrallerden kaynaklanan uçucu küllerin içerdiği zehirli elementlerin su kaynaklarına sızması, küllerin bertaraf yöntemleriyle

ilgili çalışmalar açısından bk önem taşımaktadır. Ayrıca termik santrallerde, uçucu kül sularının alıcı ortamlarda termal etki yapması, su ekolojisini değiştirmekte ve çevreye zarar vermektedir.

Yanma artığı küller genellikle geniş hacimli havuzlarda ve düzenli depolama sahalarında bertaraf edilmektedir. Az olmakla birlikte, deniz deşarjı uygulamasına da rastlanmaktadır. Bütün kl uzaklaştırma yöntemlerinde, küllerin su ile teması söz konusudur. Uçucu küllerde bulunan zehirli eser elementler, külün suyla teması sonucu suya geçebilmektedir. Bu nedenle de çevresel etkileri olumsuz olmaktadır [20].

Havuzlama tekniği, külün pH değiştiren elementlerini ve metal içeriğini suya sızdırmasına olanak veren yaygın bir bertaraf yöntemidir. Havuzlar, düzenli depolamadan önce ara basamak olarak kullanılabileceği gibi, son uzaklaştırma alternatifi olarak da kullanılabilirler. Havuzlarda elementlerin tam olarak çözünebilmesi için asidik koşulların hüküm sürmesi gerekmektedir [21].

Linyite dayalı termik santrallerde kl ve cüruf miktarı, kullanılan yakıtın kl içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Yanma sonucu açığa çıkan külün kuru olarak depolandığı santrallerde oluşan kl tepelerinden vrenin olumsuz etkilenmesini engellemek amacıyla kl tepeleri, tarım toprağı ile kaplanmakta ve üzerine ağaç dikilerek yeşillendirme çalışmaları yapılmaktadır [22].

Uzun vadede incelendiğinde, kl bertarafının birçok olumsuz etkileri ortaya çıkmaktadır. Örneğin; halen kapasitesi 300 MW'a çıkarılmış olan ÇATES'den (Çatalağzı Termik Santrali) kaynaklanan uçucu küller, bir seri siklon ve elektrostatik ktrcden geçirildikten sonra Karadeniz'e deşarj edilmektedir. Ancak, yapılan saha çalışmaları ve balık biyodeney sonuçları, ÇATES külleri deşarjının, balık türlerine doğrudan zarar vermekle birlikte, deniz suyu kalitesi üzerinde de marjinal bir etkisi olacağını göstermiştir. Dolayısıyla küllerin denize deşarjı kuvvetli kamuoyu tepkisine yol amıştır [23].

Doğrudan bertaraf yöntemlerine bir alternatif olarak, uçucu küllerin çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanımı mümkündür. Bu sayede hem bertaraf

uygulamaları sonucu meydana gelebilecek çevresel etkiler azaltılacak, hem de çok ucuz bir madde olan uçucu külün kullanımıyla endüstride yeni ve ekonomik yöntemler saptanmış olacaktır. Bu nedenle, bu çalışmada esasında bir atık olan uçucu kül kullanmak suretiyle çevreye olan zararı azaltmak, aynı zamanda da yine zehirli atık olan ağır metallerin giderilmesi amaçlanmaktadır.



3. AĞIR METALLER

3.1 Endüstriyel Kaynaklı Atık Sular

İnsanoğlunun çeşitli aktiviteleri sonucu meydana gelen atıklar, çevrede hızla artmaları sonucu bazı önemli çevresel sorunlara neden olmaktadır. Çevre kirlenmesi ile ilgili sorunların büyük bir kısmı ise, insanların kırsal alanlardan şehirlere göçmeleri ile şehir nüfuslarındaki hızlı artış sonucu ortaya çıkmıştır.

Metal iyonları içeren atık sular, kirlenmede taşıdıkları önem ve arıtılma yöntemlerinde karşılaşılan sorunlar açısından dikkatle değerlendirilmesi gereken bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır [24].

Uygulanması gereken arıtma teknolojileri atık suların kalitatif ve kantitatif özellikleri göz önünde bulundurularak belirlenmektedir. Bu özellikler; organik madde miktarı, bakteriolojik kirlleticiler, askıda katı maddeler, renk ve bulanıklık, çözünmüş tuzlar, zehirli maddeler, yüzey aktif maddeler, radyoaktif maddeler, fenol ve fenol türevleri, sıcaklık, pH, asitler ve bazlar, tarım ilaçları, petrol ve petrol türevleri ve diğer bozunmayan atıklar olarak özetlenebilir.

Endüstrinin her dalında farklı üretim işlemleri uygulanmakta, çeşitli maddeler kullanılmakta ve bu kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı atıklara karışmaktadır. Her endüstri atığı kendine özgü bazı özellikler taşımakta ve doğayı farklı şekillerde etkileyip yaşam dengesini bozmaktadır. Bunda en büyük payı, su kirlenmesinde önemli bir yer tutan, kimyasal üretim ve elektrokaplama gibi proseslerin çevreye verdikleri ağır metaller oluşturmaktadır [25]. Çeşitli endüstrilerin atık sularında bulunan ağır metaller Tablo 3.1’de gösterilmiştir. Tablo 3.1’e göre diğerlerine oranla daha fazla ağır metal içeren endüstriler, metal kaplama, otomotiv ve petrol endüstrileridir.

Tablo 3.1 Çeşitli Endüstrilerin Atık Sularında Bulunan Ağır Metaller [26]

	Otomotiv	Azotlu Güb.	Fosforlu Güb.	Cam	Çimento	Deri	Metal	Petrol	Plastik Mad.	Kağıt	Termik Enj.	Çelik	Tekstil
Krom	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X
Siyanür	X						X	X	X			X	
Bakır	X			X			X	X			X		
Nikel	X						X						
Demir	X		X	X			X	X			X	X	
Çinko	X	X		X	X		X	X	X		X	X	
Kalay	X			X								X	
Kurşun	X						X	X					
Kadmiyum	X						X						

3.2 Ağır Metaller ve Başlıca Kullanım Alanları

Endüstriyel atık suların çoğu istenmeyen oranlarda ağır metal iyonları içermektedir. Metallerin bazıları biyolojik yaşamda gereklidir. Örneğin; yeterli miktarlarda bulunmayışı alglerin çoğalmasını sınırlandırabilmektedir. Ancak, düşük konsantrasyonlarda gerekli olmalarının yanı sıra, eşik değerler aşıldığı zaman zehirli etkileri ortaya çıkmaktadır [27].

Ağır metallerin çoğu suda toplanmaktadır. Sularda toplanma, sularda çözünme şeklinde olabileceği gibi, çözünmeden suların dibinde birikme şeklinde de olabilmektedir. Bu şekilde bir kirlenme, şehir endüstriyel ve zırai atıklardan ileri gelebilmekle birlikte, herhangi bir yolla atmosfere verilen metalik maddelerden de kaynaklanabilmektedir. Atmosfere verilen bu metalik maddeler sonunda yeryüzüne dönerek akarsular vasıtasıyla su yataklarına sürüklenmektedirler. Metalik kirlilik, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle parçalanamamaktadır. Ancak metal bileşikleri bulundukları ortamlarda diğer metal bileşiklerine dönüşebilmektedirler [28]. Bu dönüşme esnasında ise, bazen bir metalin zehirli ve suda çözünen bileşiği de ortaya

çıkabilmektedir. Bunlara ilave olarak, metal kirliliği, rüzgar ve sular vasıtasıyla bir yerden başka bir yere taşınabilmektedir [29].

Su kirliliğinin önemli bir bölümünü oluşturan ve özellikle endüstriyel kaynaklı atık sularda yer alan ağır metallerin esas ve en önemli kaynağı madencilik endüstrisidir. Metallerin, cevherlerden kazanılması sırasında meydana gelen atıklar, birer kirlilik kaynağı haline gelmektedirler[30]. Tablo 3.2’de 1985 yılı itibariyle Dünya’nın çeşitli ülkelerindeki Madencilik sektöründe üretilen nikel, bakır, çinko ve kurşunun yıllık üretim değerleri görülmektedir [31].

3.2.1 Kadmiyum

Kadmiyum, metalurjik alaşımlar, seramikler, elektro kaplama, kumaş boyama, kimyasal endüstriler ve kurşun madenciliği deşarjlarında bulunan bir ağır metaldir [32]. Diğer metallere göre demir, pirinç ve çelik kaplamada daha fazla avantaja sahiptir. Korozyona karşı ince tabaka oluşturarak iyi bir koruma sağlamaktadır. Bunların yanı sıra, kadmiyumun en önemli kullanım alanlarından biri de Ni-Cd, Ag-Cd ve Hg-Cd pilleridir. Nikel-kadmiyum pilleri kurşun asit pillerden daha pahalı ve daha uzun ömürlüdür. Kullanımlarında ise %100’e yakın bir geri dönüşüm mümkün olmaktadır [33]. Kadmiyum düşük kaynama sıcaklığı olan alaşımlarda, örneğin floresan lambalardaki fosforda ve TV tüplerinde de kullanılmaktadır [34].

Kadmiyum atık sulardan genellikle çöktürme ve iyon değişim yöntemleriyle giderilmektedir. Çöktürücü olarak demir ve alüminyum tuzları kullanılıyor ise yüksek pH’da çökelme olmaktadır. Çamurun kontrolü düşünüldüğünde kadmiyumun karbonat çöktürmesi, hidroksit çöktürmesine oranla daha verimli sonuç vermektedir. (+2) değerlikli demir tuzları ile giderimde adsorpsiyonla birlikte verim artmaktadır [35].

3.2.2 Çinko

Günümüzde çinko, alüminyum ve bakırdan sonra yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması nedeniyle çinko, endüstride ana maddesi çinko olan alaşımların ve bileşiklerin üretiminde kullanılmakla birlikte, diğer bazı alaşımların da üretiminde yer almaktadır. Çinkonun başlıca kullanım alanları; korozyon önleme, kaplamalar, maden alaşımları ve plastiklerdir.

Tablo 3.2 Çeşitli Ülkelerdeki Nikel, Bakır, Çinko ve Kurşun Üretim Değerleri, 1985 [31].

Ülke	Üretim (ton/yıl)			
	Nikel	Bakır	Çinko	Kurşun
ABD	5558	1105758	226545	413955
Almanya	2000	12900	117600	20500
Avusturya	-	-	24259	7500
Brezilya	20300	50000	123811	18200
Bulgaristan	-	78000	68000	97000
Çin	190000	190000	200000	175000
Finlandiya	7920	26600	60600	2400
Güney Afrika Ülkeleri	29000	205052	96943	98425
Hindistan	-	48000	53000	26000
İngiltere	-	592	5043	3994
İsveç	-	91845	216400	76200
İsviçre	-	60960	234695	85636
Japonya	-	43208	253021	49951
Kanada	169971	738637	1206683	284595
Meksika	-	178904	275412	206732
Rusya	175000	1030000	1000000	508000
Türkiye	-	28700	37400	10000

Çinko atıklarının başlıca kaynağı elektrolitik kaplama banyolarıdır. Bu banyoların çoğunluğu çinko siyanür içeren bazik çözeltilerdir. Bu banyolardan ortaya çıkan atık suda, çinko genellikle çinko siyanür $[Zn(C_2N)_2]$ ve çinko ferrosiyanür $[Zn_2Fe(CN)_6]$ halinde bulunmakta ve pH değeri de genellikle 9'un üzerinde olmaktadır. Boya ve pigment üretiminde 0.2-10 mg/l'ye kadar çinko içeren atık sular oluşabilmektedir [33]. Diğer tüm metallerin arıtımında olduğu gibi çinkonun çöktürülmesi alkali şartlara ulaşmak için pH ayarı ve genellikle hidroksit şeklinde çöktürme ile mümkün

olmaktadır. Laboratuvar verilerine göre, optimum arıtım pH'sı 9-9.8 arasında değişmektedir [35]. Kireç eklenmesi, atık suda yüksek sülfat bulunması durumlarında, aynı anda kalsiyum sülfatın da çökmesi bakımından dezavantajlı olabilmektedir. Çıkışta 0.1 mg/l'den daha az çözünbilir çinko konsantrasyonu ancak pH=11'de sağlanabilmektedir [36].

3.2.3 Nikel

Nikel özellikle metal proses endüstrileri, çelik dökümhaneleri, motorlu taşıt ve uçak endüstrileri ve bazı durumlarda kimyasal endüstrilerin atık sularında bulunmaktadır. Siyanür gibi kompleks yapan ajanların varlığında, nikel iyonları çözünbilir kompleks formda olmaktadır. Atık suya kireç ilavesiyle nikel, pH=10-11'de 0.12 mg/l'lik minimum çözünürlükte olup, çözünmez nikel hidroksitlerini teşkil etmektedir. Nikel aynı zamanda geri kazanım proseslerinde, karbonat ya da sülfat olarak çöktürülmektedir. Nikelin önemli konsantrasyonlarda geri kazanımı için iyon değişimi ya da buharlaştırma prosesleri uygulanmaktadır [32]. Bunun yanı sıra nikel gideriminde, nötrale yakın arıtım şartlarında ters osmoz yöntemi giderek yaygınlaşmaktadır. Bu yöntem nispeten pahalı nikel kimyasalının geri kazanımı ve yeniden kullanımı bakımından avantajlıdır [35].

3.2.4 Bakır

Bakır, elektrik ve ısıyı iyi ileten metallere biri olduğu için çoğunlukla izole teller, telefon ve elektrik kabloları, boru, çubuk ve döküm ürünleri üretiminde kullanılmasının yanı sıra, renginin güzelliği nedeniyle süs eşyası olarak da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [25]. Bakırın çinko ile yapmış olduğu bir alaşım olan pirinç, çubuk, levha, şerit, boru ve pres döküm ürünleri olarak geniş kullanım alanı bulmaktadır. Bakırın birincil kaynakları metal ve madeni kaplama prosesleridir. Aynı zamanda bakır tuzları ve bakır katalizleri kullanan kimyasal üretim proseslerinin atık sularında da bakıra rastlanmaktadır. Bakır atık sulardan çöktürme, iyon değişimi, buharlaştırma ve elektrodializ proseslerinin de dahil olduğu geri kazanım ile giderilmektedir. İyon değişimi ve aktif karbon prosesleri bakır konsantrasyonu 200 mg/l'den daha az olan atık suların arıtımı için oldukça uygun yöntemlerdir. Genellikle atık sulardaki bakır konsantrasyonuna bağlı olarak: 1-1000 mg/l giriş seviyeleri için çöktürme, 10000 mg/l'den daha büyük bakır konsantrasyonları için ise

elektrolitik geri kazanım prosesleri uygulanmaktadır [35]. Bakır, sedimanlarda özellikle anaerobik ortamlarda sülürü halinde bulunmaktadır. İstanbul Haliç'inin yüzey sularının ortalama bakır içeriğı 0.02-0.7 ppm'dir. Sedimanlarda ise bu oran daha da büyümeğtedir [37].

3.2.5 Kurşun

Kurşun kullanılmakta olan en eski metallere biridir. Kurşun ve ürünlerinin başlıca kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir:

- a) Harp Sanayi: Mermi çekirdeğı ve muhtelif silah ve araç gereç üretimi için alaşım olarak,
- b) İnşaat Sektörü: Kaplama, kurşun boru ve tesisat malzemesi üretiminde,
- c) Haberleşme Sanayi: Kabloların kaplanması,
- d) Kimya Sanayi: Kurşun oksit, kurşun kromat, bazık kromat ve kurşun borosilikat üretiminde,
- e) Diğer: Aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşimi önleyici bloklar, X-ışınlarından korunmak için, lehim ve anot olarak kullanılmaktadır [33].

Kurşun özellikle akümülatör, benzin katkı maddeleri üretimi ve petrol endüstrisi atık sularında bulunmaktadır. Atık sulardan genellikle kimyasal çöktürme ile karbonat ya da hidroksitler halinde çöktürülmektedir. Kurşun karbonat çökeltisi, kurşun hidroksite oranla daha kristalimsi bir yapıda oluşmaktadır. Ayrıca, kurşun karbonat, kurşun hidroksite oranla daha güç çözüldüğünden, daha çok tercih edilmektedir. İyon değışimi ile organik ve inorganik kurşun, aktif karbon ve adsorpsiyon ile ise organik kurşun giderimi verimli olarak sağlanabilmektedir [32].

Buraya kadar değınilen ve sık kullanılan ağır metallerin atık sulardan giderimi ile ilgili olarak Tablo 3.3'de arıtım verimliliğı üzerine bir genelleme verilmiştir.

Tablo 3.3 Ağır Metal Giderim Teknolojileri ve Ulaşılabilir Seviyeler [38]

Metal	Çıkış Konsantrasyonu (mg/l)	Arıtma Teknolojisi
Arsenik	0.05	Sülfid Çöktürmesi-Filtrasyon
	0.06	Karbon Adsorpsiyonu
	0.005	Demir Hidroksitle Çöktürme
Kadmiyum	0.05	Hidroksit Çöktürmesi
	0.05	Demir Hidroksitle Çöktürme
	0.008	Sülfid Çöktürmesi
Bakır	0.02	Hidroksit Çöktürmesi
	0.01	Sülfid Çöktürmesi
Nikel	0.12	Hidroksit Çöktürmesi
Çinko	0.10	Hidroksit Çöktürmesi
Kurşun	0.01	Karbonat Çöktürmesi
	0.02	Hidroksit Çöktürmesi

3.3 Ağır Metallerin Çevreye Etkileri

Endüstri atıkları ile yüzey sularına ulaşan ağır metaller ve daha birçok kimyasal, suyun oksijen içeriğini azaltıp, sudaki canlılarda ciddi zararlara neden olmaktadır.

Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atık suların içinde bazen eser miktarlarda, bazen de yüksek konsantrasyonlarda metaller bulunmaktadır. Bu metallerin bir kısmı biyolojik yaşamda gerekli olmakla birlikte, belli sınır değerler aşıldığında canlı yaşam üzerinde zehirli etki yapmaktadırlar. Özellikle kadmiyum, civa, kurşun ve krom gibi ağır metaller, besin zincirleriyle girdikleri canlı bünyelerinden doğal fizyolojik mekanizmalarla atılamadıkları için birikime uğramakta ve bünyede belirli konsantrasyonların aşılması halinde çeşitli hastalıklara neden olmaktadır [27].

Doğal dolanım mekanizmalarına katılan metaller, insan faaliyetleri sonucu veya doğal kaynaklardan çevreye geçmektedir. Denizde yapılan araştırmalar Se, Fe, Mn,

Co gibi elementlerin doğal olarak yer kabuğundan sulara karıştığını; Mg, K ve Co elementlerinin deniz suyunun doğal bileşenleri olup, deniz kıyılarında dalgaların hava ile teması sonucu havaya geçtiğini ve buna karşılık Zn, Cu, Cd, Hg, As, Pb, Cr ve Se gibi kronik ve akut zehirliliği yüksek elementlerin atmosfere insan faaliyetleri sonucu karışıp, deniz ve yer kabuğuna bulaştığını ortaya koymaktadır [39].

Kadmiyum ağır metaller içerisinde en zehirli olanlardan bir tanesidir. Kadmiyumun zehir etkisi, karaciğerde, böbreklerde ve kemiklerde görülmektedir [40]. Kadmiyum ile zehirlenme solunum veya beslenme yolu ile olmaktadır. En fazla çalışma yerlerinde solunum yapılarak kadmiyuma maruz kalınmaktadır. Havadaki toplam kadmiyum seviyesi çalışma yerinin tipine ve endüstriyel alanda sağlık uygulamalarına göre değişmektedir. Ayrıca, günde ortalama bir paket sigara içmekte olan insanlar, vücutlarında daha ziyade karaciğer ve böbreklerde; içmeyenlere kıyasla %50 oranında daha fazla kadmiyum taşımaktadırlar [41]. Bunun yanı sıra, kadmiyum konsantrasyonu 200 µg/l olduğu takdirde bazı balıklar için tehlike teşkil etmektedir. Amerika'da içme suyunda kadmiyum konsantrasyonun 0.4-0.6 µg/l arasında değiştiği ve çoğu zaman 8.2 µg/l değerini bulduğu saptanmıştır. Endüstriyel atık suların karıştığı sulama sularıyla işlenmiş topraklarda yetiştirilen birçok yiyecek maddesinin de yüksek oranda ağır metal içerdiği yapılan araştırmalar sonucu saptanmıştır. Bu bağlamda, Japonya'da yapılan bir araştırmada, bir çinko maden işletmesinin atık sularıyla kirlenmiş sularla sulanan pirinç tarlalarından toplanan pirinçte, Japon pirincinin içerdiği ortalama kadmiyum düzeyinin 40 katı kadar kadmiyum bulunmuş ve bu pirincin yenmesi sonucu yaklaşık 100 ölüm vakasının ortaya çıktığı gözlenmiştir [37].

Çinko elementi 100 enzimin bileşiminde bulunan bir metaldir. Hayvan metabolizmasında bir seri enzimin yapısında yer almaktadır. Çinko eksikliği durumunda enzim aktivasyonu yavaşlamaktadır. Aynı şekilde, bitki gelişimi için de çinko gerekli olmakla birlikte, zehirlilik etkisi göstermeye başladığı konsantrasyon 400 mg/kg'dır. İnsanlarda ise günlük çinko ihtiyacı yaklaşık 8-20 mg arasındadır. Fazla alındığı takdirde, özellikle çinko oksit solunması durumunda boğaz tahrişi, öksürme, solunum güçlüğü, adale ve eklem ağrıları, peptik ülserler ve karaciğer bozukluğu görülmektedir [25].

Kurşun kirliliği olan atık sular, insan ve çevre sağlığı için oldukça büyük tehlike arz etmektedir. Kurşun hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemleri etkilemektedir. Özellikle havaya karışan kurşunun kandaki kurşun düzeyini artırdığı bilinmektedir [42].

Kurşun toprak ve bitkilerde eser miktarda bulunmaktadır. Topraktaki konsantrasyonu ortalama olarak 15 ppm'dir. Genel olarak yeryüzündeki kurşun konsantrasyonu, yer altındaki kurşun konsantrasyonundan daha yüksektir. Kurşunun insan sağlığı üzerinde de çok önemli etkileri vardır. Örneğin; zihinsel özürlü çocuklarda belirgin bir şekilde yüksek dozda ($>400 \mu\text{g/l}$ kanda) kurşuna rastlanmıştır. Ayrıca kanlarında $100-1000 \mu\text{g/l}$ arasında değişen miktarlarda kurşun olduğu saptanmış kimselerin kromozomlarında belli hasarlara rastlanmıştır [28].

Kurşunun kimyasal hali biyolojik etkisinde çok önemli rol oynamaktadır. Örneğin; kurşun tetraetil deri ve mukozadan kolaylıkla difüzlenerak vücuda girmektedir. Bu yoldan zehirlenme çoğunluğu olmasa da, kurşun tetraetil üretiminde çalışan insanları etkilemektedir. İnorganik kurşun bileşikleri insan vücuduna başlıca solunum ve sindirim yollarıyla girmektedir. Sindirim sistemine giren kurşunun ancak %5-10'u kana karışmakta, buna karşılık solunum yoluyla alınan kurşunun %30-40 kadarı kana karışmaktadır. Aynı zamanda kurşun, merkezi sinir sistemi ve karaciğer faaliyetlerini olumsuz etkilemektedir [43]. Yetişkin bir kimsenin kanının 100 ml'sinde $60-100 \mu\text{g}$ kurşun bulunması, zehirlenmenin önemli bir işaretidir. Bir kimsenin kanındaki kurşun seviyesiyle çalıştığı çevrenin kurşun konsantrasyonu arasında iyi bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir. Sigara içen kimsenin kanındaki kurşun konsantrasyonu, içmeyen birine kıyasla az da olsa yüksektir. Bundan başka tünel, garaj, trafik ve park yerlerindeki görevlilerin kanındaki kurşun seviyesi genellikle yüksek olup, 100 ml kanda $25-40 \mu\text{g}$ kadardır. Kırsal çevrelerde yaşayanların kanındaki kurşun seviyesi ise yaklaşık $10-20 \mu\text{g}$ arasında değişmektedir [44].

3.4 Ağır Metal Giderim Yöntemleri

örneğin

Ağır metallerin yaşayan türlere zararlı olması nedeniyle, su ve atık sulardan elimine edilmeleri çok önemlidir. Ağır metalleri atık sulardan, çözeltilerin konsantrasyonunu yükselterek çözünürlüğü düşük bileşik veya doğrudan doğruya element olarak

ayırmak için birçok yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında en yaygın olanları;

- Kimyasal çöktürme,
- Adsorpsiyon,
- Flotasyon,
- Kimyasal oksidasyon-redüksiyon,
- İyon değiştirme,
- Biyolojik arıtım (mikroorganizmalar) ve
- Çimentolaştırma sayılabilir [45].

3.4.1 Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme, atık sulardan fosfor ve ağır metal giderimi için en sık uygulanan yöntemlerden biridir. Bu yöntem, metal gideriminde ortak güç çözünen tuz kavramından ortaya çıkan bir işlemdir. Ağır metallerin kimyasal çöktürme ile gideriminde sülfür ve hidroksit çöktürmeleri en sık rastlanan iki yöntemdir. Sülfür çöktürmesi sağladığı avantajlar yanında, uygulama açısından bazı dezavantajlara da sahiptir. Bunun yanı sıra hidroksit çöktürmesi, işletim kolaylığı, ekonomik olması ve çamur uzaklaştırmasının kolaylığı açısından daha yaygın bir uygulamaya sahiptir [46]. Ağır metaller minimum çözünürlüğün gerçekleştiği bir pH'da kostik veya kireç ilavesiyle genellikle hidroksitleri halinde çöktürülmektedirler [26].

3.4.2 Adsorpsiyon

Katı-sıvı adsorpsiyonu, içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynamaktadır. Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında; alümina, silikajel, gözenekliliği yüksek reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir [47].

Aktif karbon, sudaki birçok organik maddenin uzaklaştırılmasında etkin olabilen bir adsorbanttır. Çeşitli aktif karbonlar kullanılarak yapılan çalışmalarda, krom (VI),

kobalt ve kadmiyum (II) metal iyonları ortamdaki uzaklaştırılmıştır [25]. Ağır metal gideriminde aktif karbon kullanımı ile çok düşük metal konsantrasyonlarının dahi arıtımı başarıyla sonuçlanmıştır [45].

Kirleticilerin, çözeltiden katı ve gözenekli adsorbantlar tarafından tutulması işleminde ardışık üç aşama önem kazanmaktadır. İlk aşamada kirletici, çözelti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) taşınmaktadır. Buna “film difüzyon” adı verilir. İkinci aşamada kirletici, yüzeyin gözenekleri içindeki bağlanma noktalarına sınır tabakasını difüzyon ile geçerek taşınmaktadır. Bu ise “gözenek difüzyonu”dur. Üçüncü ve son aşamada ise gözenek ve kapiler yüzeylerine bağlanma meydana gelmektedir. Adsorpsiyon hızı artırılmak istendiğinde çözelti karıştırılmak suretiyle sınır tabaka kalınlığı azaltılmaktadır [28]. Mevcut yöntemler içerisinde uygulama kolaylığı ve ekonomik adsorbant kullanımı gibi avantajlarından dolayı adsorpsiyon tercih edilen bir yöntemdir.

3.4.3 Flotasyon

Ağır metal gideriminde uygulanan bir başka yöntem de flotasyondur, bu prosesin avantajları şöyledir[48];

- İşlem kolaylığı,
- Sınırlı alan ihtiyacı,
- Az konsantre çamur üretimi,
- İşletme uygunluğu ve etkinliği,
- Enerji ve kimyasal madde açısından işletmede düşük maliyet ve
- Büyük ölçekli uygulamalarının olması .

3.4.4 Kimyasal Redüksiyon-Oksidasyon

Redüksiyon-oksidasyon reaksiyonları tehlikeli atıklar için önemli diğer bir kimyasal arıtım metodudur. Elektronlar atom, molekül veya iyondan ayrıldığında madde oksitlenmekte, elektronlar eklendiğinde ise madde indirgenmektedir. Oksidasyon

veya redüksiyonun her ikisi de aynı reaksiyonda meydana gelmektedir. En önemli redoks arıtım proseslerinden biri Cr^{+6} 'nın Cr^{+3} 'e indirgenmesidir. İndirgenme reaktifi olarak genellikle SO_2 kullanılmaktadır. Cr^{+3} , Cr^{+6} 'ya göre daha az zehirli olmakla birlikte Cr^{+6} 'dan daha da kolay çökmektedir.

Diğer önemli bir redoks arıtımı ise metal son işlem endüstrisinde kullanılan siyanür atıklarının oksidasyonunu içermektedir. İlk olarak siyanür, alkali klorlama uygulanması ($\text{pH} > 10$) ile daha az zehirli olan siyanata, daha sonra klorlama ile siyanat, CO_2 ve NO_2 'ye oksitlenmektedir [49].

3.4.5 İyon Değiştirme

İyon değiştiriciler ağır metal arıtımında oldukça etkin bir şekilde kullanılabilir. Çeşitli metallerin arıtımı için farklı reçineler geliştirilmiştir. Atık sulardan eser miktarda metallerin iyon değiştirici ile arıtımı en uygun yöntemlerden biri olmasına karşın, ekonomik açıdan uygulanması sınırlı kalmaktadır. Bu yöntemin dezavantajlarını şöyle sıralamak mümkündür: İyon değiştiricilerde (Fe, Mn, Cu, vs.) ile yağ, gres, kum, kil, kolloidal silika ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilik olabilmekte; ancak, uygun temizleme programı seçimi ile eski verim sağlanabilmektedir. Bunlara ilaveten, oldukça yüksek işletim maliyetine sahip bir yöntemdir.

3.4.6 Biyolojik Arıtım

Ağır metallerin giderilmesinde kullanılan diğer bir yöntem de mikroorganizmaların uygulanmasıdır. Suda yaşayan pek çok mikroorganizma çözünmüş ağır metalleri ve radyoaktif elementleri bünyelerine adsorplayabilmektedir. Mikroorganizmaların bu özelliklerinden yararlanarak deniz suyu, endüstriyel ve evsel atık sular ve radyoaktif sularda yer alan zararlı metal iyonlarının giderilmesi mümkün olmaktadır. Ağır metal iyonlarının adsorplanarak atık suyun temizlenmesinde çeşitli alg türleri, bakteri ve mayalar başarı ile kullanılabilir. Bu yöntem ağır metal kirliliğinin gideriminde kullanılan diğer yöntemlere göre bir takım avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Yöntemin avantajları: Maliyetin düşük olması; işlem süresinin kısa

olması;temiz ve kolay işletilebilir olmasıdır.Dezavantajı ise,bu yöntemle ağır metal gideriminin düşük olmasıdır[50].

3.4.7 Çimentolaştırma

Çimentolaştırma, kolay oksitlenebilir metalin uygun oksidasyonu ile elemental metal durumuna kendi kendine elektrokimyasal yolla indirgenerek, iyonize metalin çözeltiden geri alınması işlemidir. Bu prosesin avantajları:Düşük enerji ihtiyacı; kolay kontrol edilebilmesi ve değerli metallerin geri kazanılabilmesidir [25].

Tüm bu sayılan teknikler içersinden hangisinin uygulanacağı: metalin cinsi, suda bulunma şekli ve konsantrasyonuna bağlıdır. Sonuç olarak bu yöntemlerden biri veya birkaçı uygulanarak atık sulardaki metal konsantrasyonları, alıcı ortama verilecek seviyelere düşürülmektedir. Uygulanacak yöntemin verimlilik ve ekonomikliği için kullanılan yöntemin parametrelerinin etkilerinin bilinmesi oldukça önemlidir [51].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Uçucu Kül Numunelerinin Tanıtımı

Bu çalışmada; uçucu külün, bakır (Cu^{2+}) ve kurşunun (Pb^{2+}) sudan uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, beş değişik termik santral kaynaklı uçucu kül numuneleri toplanmıştır: Çayırhan, Çatalağzı, Afşin-Elbistan, Orhaneli ve Seyitömer. Ayrıca, Çan linyitinin yakıldığı endüstriyel bir akışkan yataktan kaynaklanan uçucu kül de bu çalışmada kullanılmıştır. Türkiye genelinde toplam rezervi en yüksek linyit kömürlerinin yakıldığı termik santrallerin uçucu külleri bu çalışmada yer almıştır. En büyük linyit yatakları Afşin-Elbistan, Muğla, Soma, Tunçbilek, Seyitömer, Konya, Beypazarı, Adana ve Sivas havzalarında bulunmakta olup, kurulu termik santraller de bu bölgelerde yer almaktadır. Ülkemizde 117 adet sahadaki görünür 7.3 milyar ton linyit rezervinin 3.4 milyarını Afşin-Elbistan linyitleri oluşturmaktadır. Bunu 300 milyon ton ile Çayırhan-Ankara, 253.104 milyon ton ile Tunçbilek-Kütahya, 227.202 milyon ton ile Seyitömer-Kütahya, 207 milyon ton ile Karakaya-Tekirdağ, 108.7 milyon ton ile Soma-Manisa ve 30 milyon ton ile Yatağan-Muğla linyitleri takip etmektedir [52,53].

4.1.1 Uçucu Kül Numunelerine Uygulanan Kimyasal Analizler

Uçucu kül numunelerinin kimyasal analizleri ASTM standartları uygulanarak gerçekleştirilmiştir [54-56]. Numunelerin analiz sonuçları CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 bileşikleri olarak belirtilmiştir (Tablo 4.1). Uçucu kül numuneleri, standartlarda belirtildiği gibi eritiş işlemine uğratıldıktan sonra asitlendirilerek çözeltiye alınmıştır. Daha sonra CaO , MgO , Fe_2O_3 ve Al_2O_3 bileşikleri titrimetrik yöntemle; SiO_2 bileşiği gravimetrik yöntemle; Na_2O ve K_2O bileşikleri ise alev fotometresi yardımıyla saptanmıştır. Uçucu kül numunelerinde bulunan bileşiklerin tanınmasında x-ışınları difraksiyon yöntemi uygulanmıştır.

Tablo 4.1 Uçucu Kül Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları(% Ağırlık)

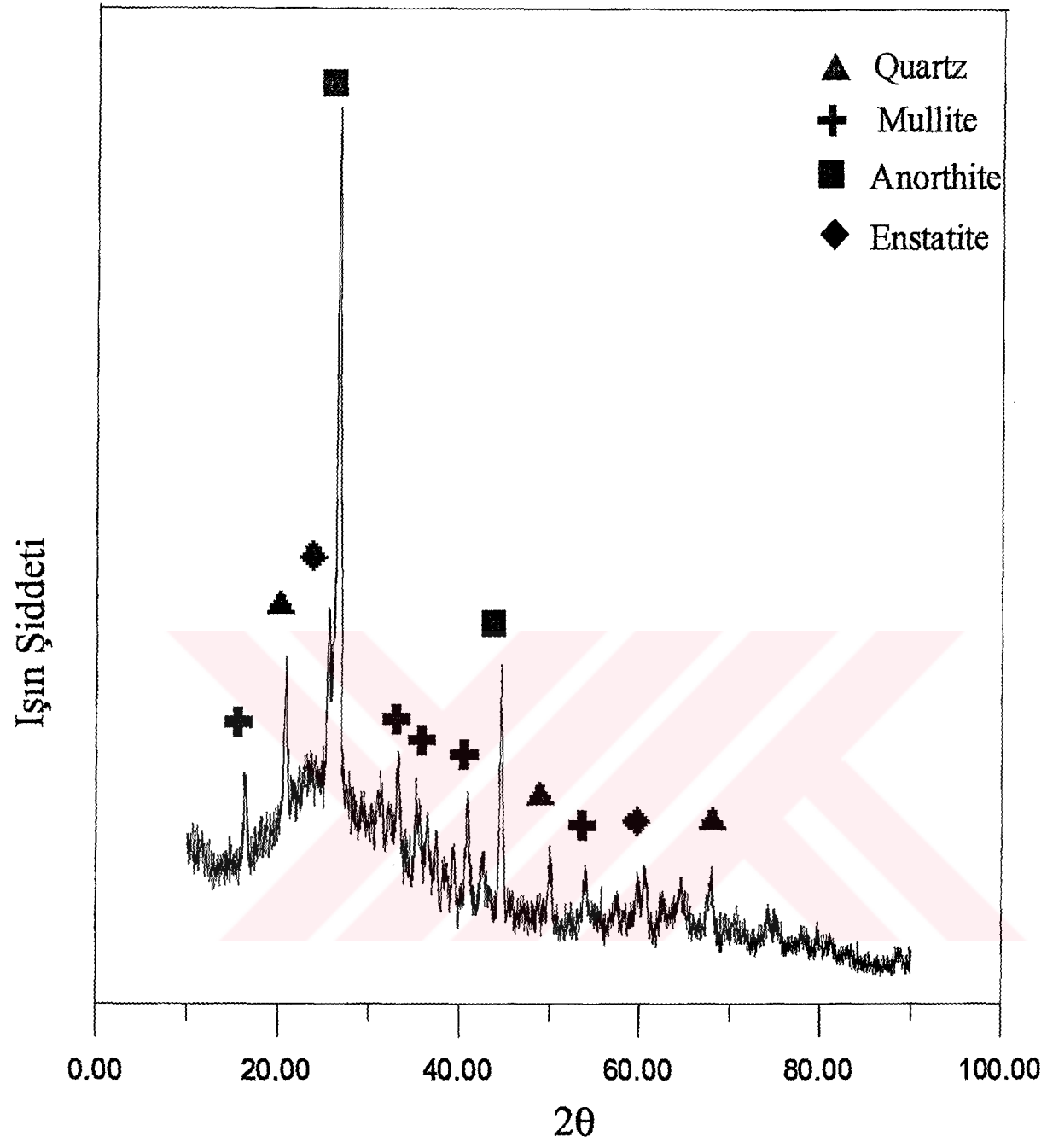
Numune Adı	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	K.Kayıbı (%)
Çayırhan Uçucu Külü	41.53	12.52	4.26	9.93	17.77	2.57	2.43	0.68
Çatalağzı Uçucu Külü	48.88	6.16	2.71	6.68	27.63	0.45	2.39	1.41
Çan Uçucu Külü	49.07	1.46	2.46	6.13	30.80	0.63	3.86	0.83
Afşin-Elbistan Uçucu Külü	18.11	37.80	3.50	5.23	7.63	0.22	0.60	8.4
Orhaneli Uçucu Külü	32.83	30.35	4.51	5.61	13.34	2.15	1.37	3.67
Seyitömer Uçucu Külü	44.58	6.76	8.98	9.85	22.54	0.22	0.60	3.83

Bu yöntemde, herhangi bir madde veya mineralin kristal yapısının incelenmesi ile minerolojik bileşimi saptanabilmektedir. X-ışınları difraksiyon analizinde, genellikle Cu veya Co gibi hedef bir elementten elde edilen K α karakteristik x-ışını demeti, analiz edilecek madde üzerine gönderilir. Işın demeti maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar ve bu maddeye has difraksiyon paterni elde edilir. Bunun incelenmesi ve bileşimi belirli standart mineraller için elde edilen paternler ile karşılaştırılması sonucunda, maddenin kristal yapısı saptanmış olur. Bu çalışmada standart olarak ASTM kartlarından yararlanılmıştır [57]. Numunelerin x-ışınları difraksiyon diyagramları Şekil 4.1-4.6’da görülmektedir.

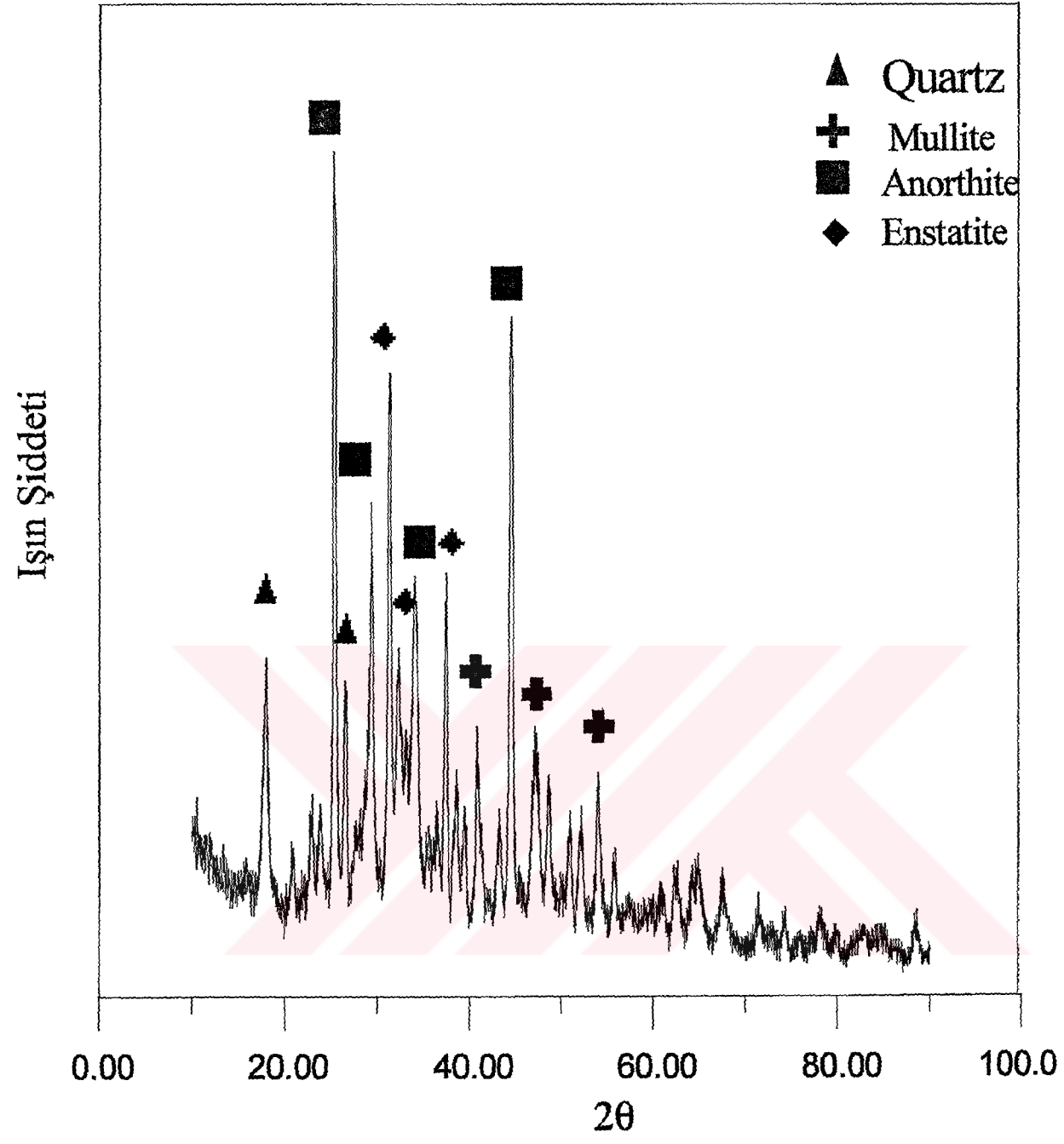
4.1.2 Uçucu Kül Numunelerine Uygulanan Fiziksel Analizler

4.1.2.1 Uçucu Küllerin Morfolojilerinin Tespiti

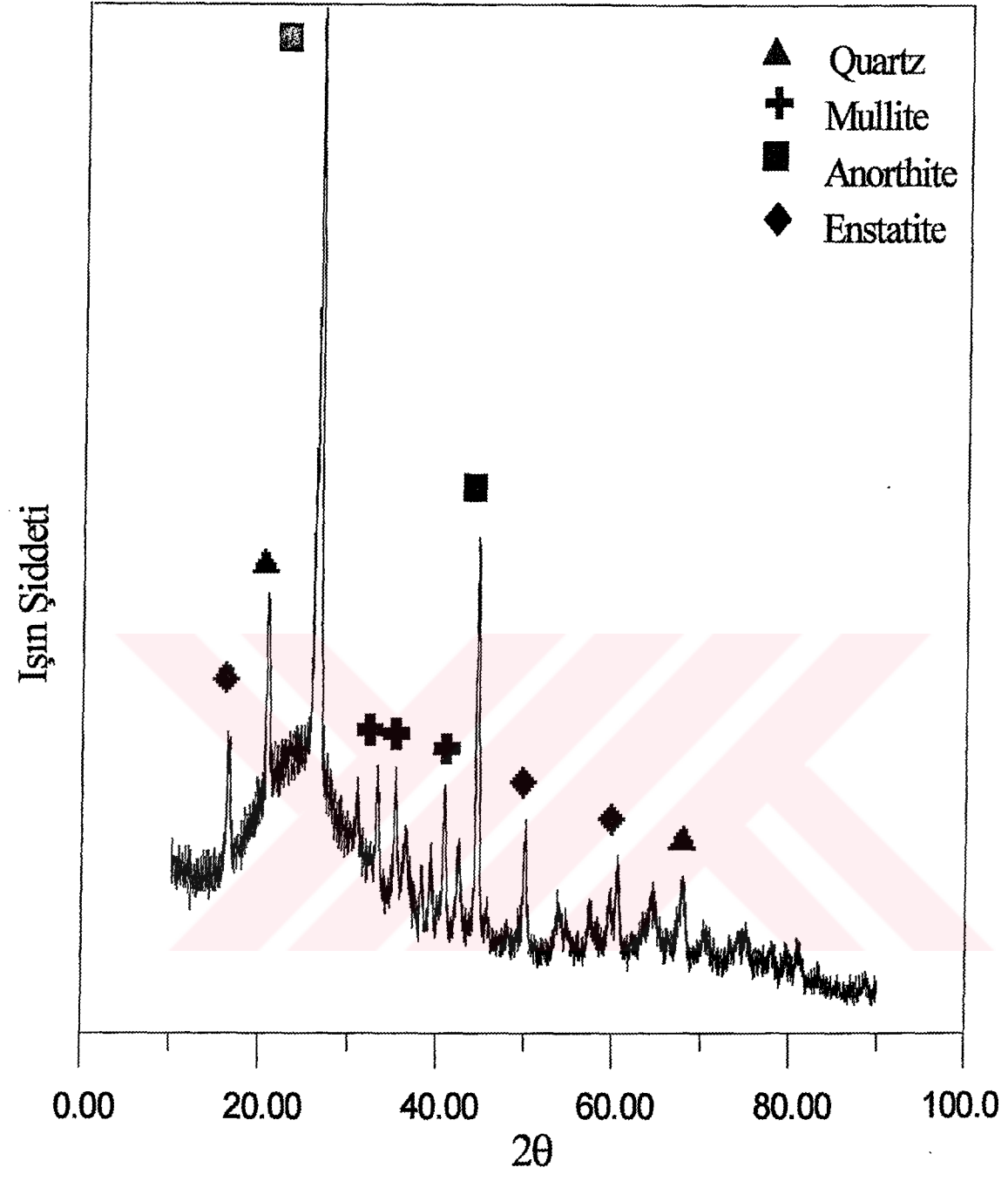
Uçucu kül numunelerinin morfolojilerinin incelenmesi, taramalı elektron mikroskobu(SEM) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. SEM çalışmaları, uçucu kül nu-



Şekil 4.1 Çatalağzı Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı



Şekil 4.2 Afşin-Elbistan Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı



Şekil 4.3 Çan Uçucu Külünün X-Işınları Diffraksiyon Diyagramı

munelerinin farklı büyütme oranlarında mikroyapı incelemelerini kapsamaktadır. SEM çalışmaları öncesinde, kül numuneleri yalıtkan olmaları sebebiyle 30 µm kalınlığındaki altın tabakası ile kaplanmıştır. JEOL Marka, JSM T330 Model bir SEM cihazından yararlanılmıştır. Şekil 4.7-4.12’de numunelerin farklı büyütme oranlarındaki SEM fotoğrafları görülmektedir.

4.1.2.2 Yüzey Alanı Ölçümleri

Granül veya toz halindeki gözenekli katıların yüzey alanı, numunenin üzerinde tek tabaka moleküller halinde adsorplanan gaz miktarı ölçülerek saptanmaktadır. Gaz faz ile katı yüzeyi arasında adsorbat moleküllerinin denge dağılımlarının, basınç, sıcaklık, adsorban alanının karakteristiği ile adsorbatın cinsine bağlı olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır. Sabit sıcaklıkta, denge basıncı ile adsorplanan madde miktarı arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denmektedir. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) çok katlı adsorpsiyon için basit bir model izoterm geliştirmiş ve bu modeli tek tabaka kapasitesinin ve yüzey alanının elde edilmesinde kullanmışlardır [58].

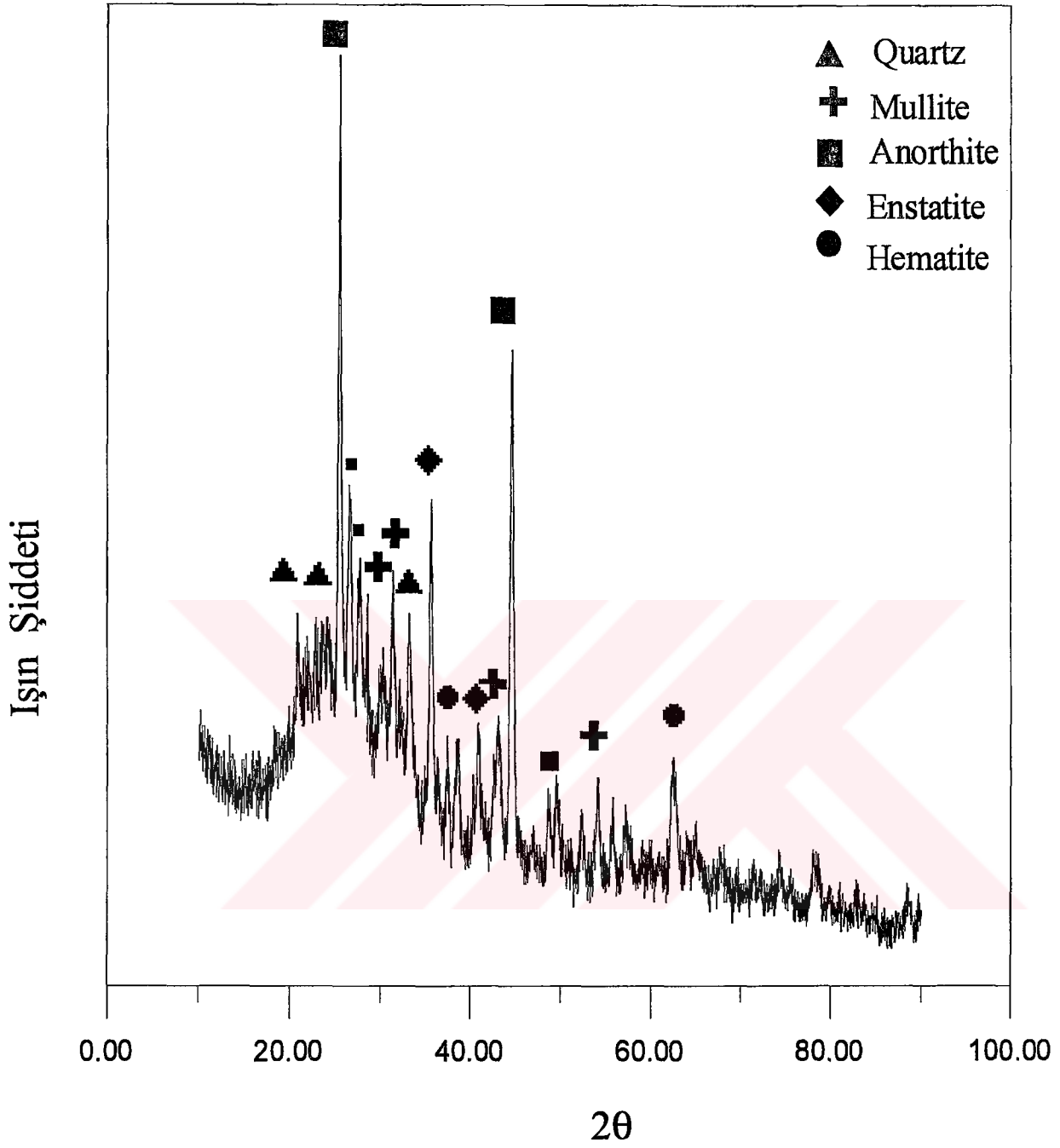
Bu çalışmada, uçucu küllerin BET yüzey alanları Micromeritics Marka FlowSorb 2300 model yüzey alan ölçer kullanılarak belirlenmiştir. Uçucu kül numunelerinin yüzey alanı ölçüm sonuçları Tablo 4.2’de verilmiştir.

4.1.2.3 Gözenek Dağılımlarının Ölçümü

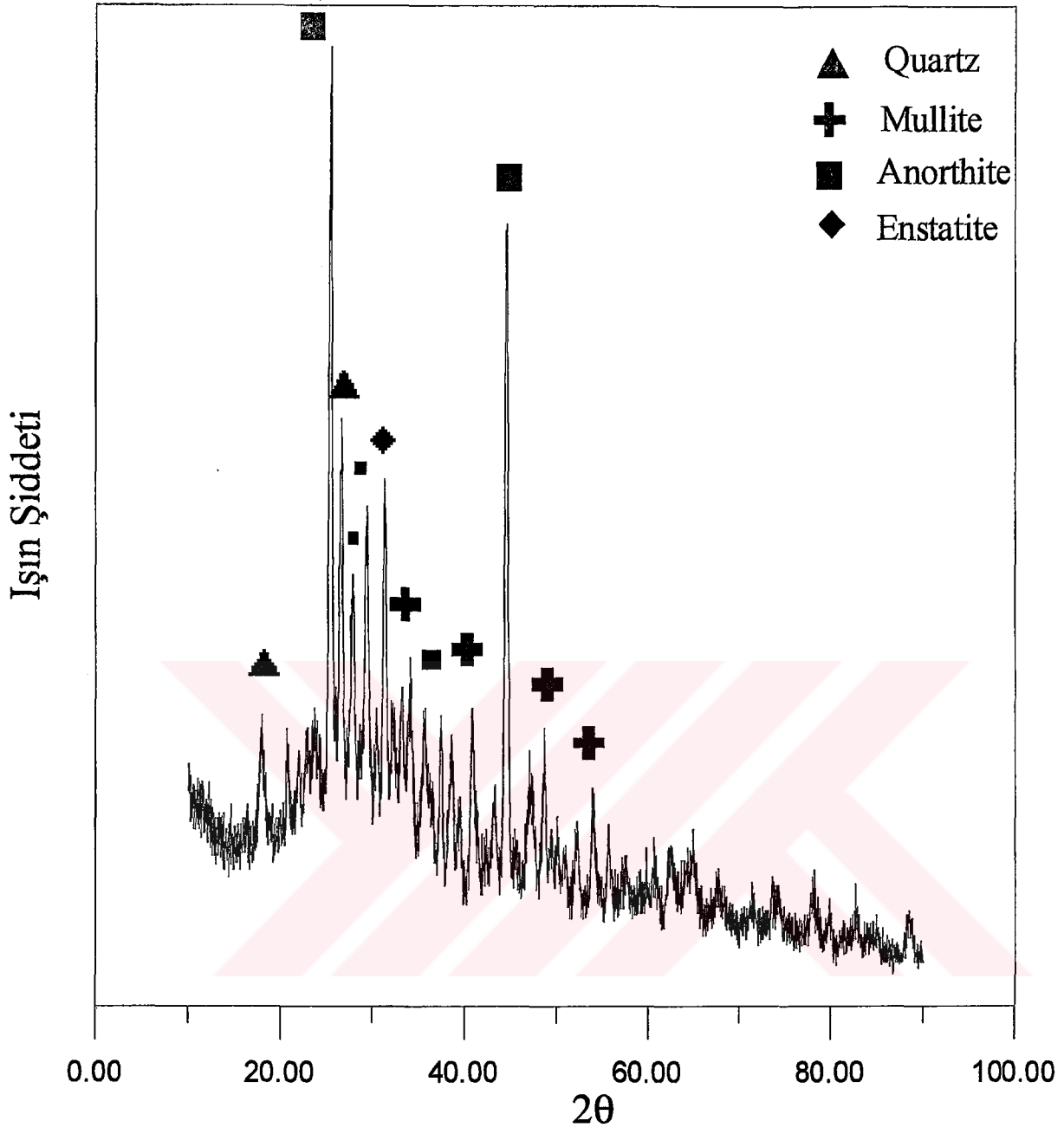
Katıların gözenekliliğinin ve gözenek çap dağılımlarının civa porozimetresi kullanılarak ölçülmesi, civanın yüksek yüzey gerilimi nedeniyle katı yüzeylerini ıslatmaması prensibine dayanmaktadır. Islatma açısı 90°’den büyük olan bir sıvı, küçük gözeneklere yüzey gerilimi nedeniyle kendiliğinden giremez; sıvının gözenegin içine girmesi ancak bir dış basınç etkisi ile gerçekleştirilebilmekte ve uygulanması gereken basıncın büyüklüğü gözenek çapına bağlı olmaktadır. Gözenek çapı küçüldükçe, uygulanması gereken basınç artmaktadır.

Bir civa porozimetresi genel olarak;

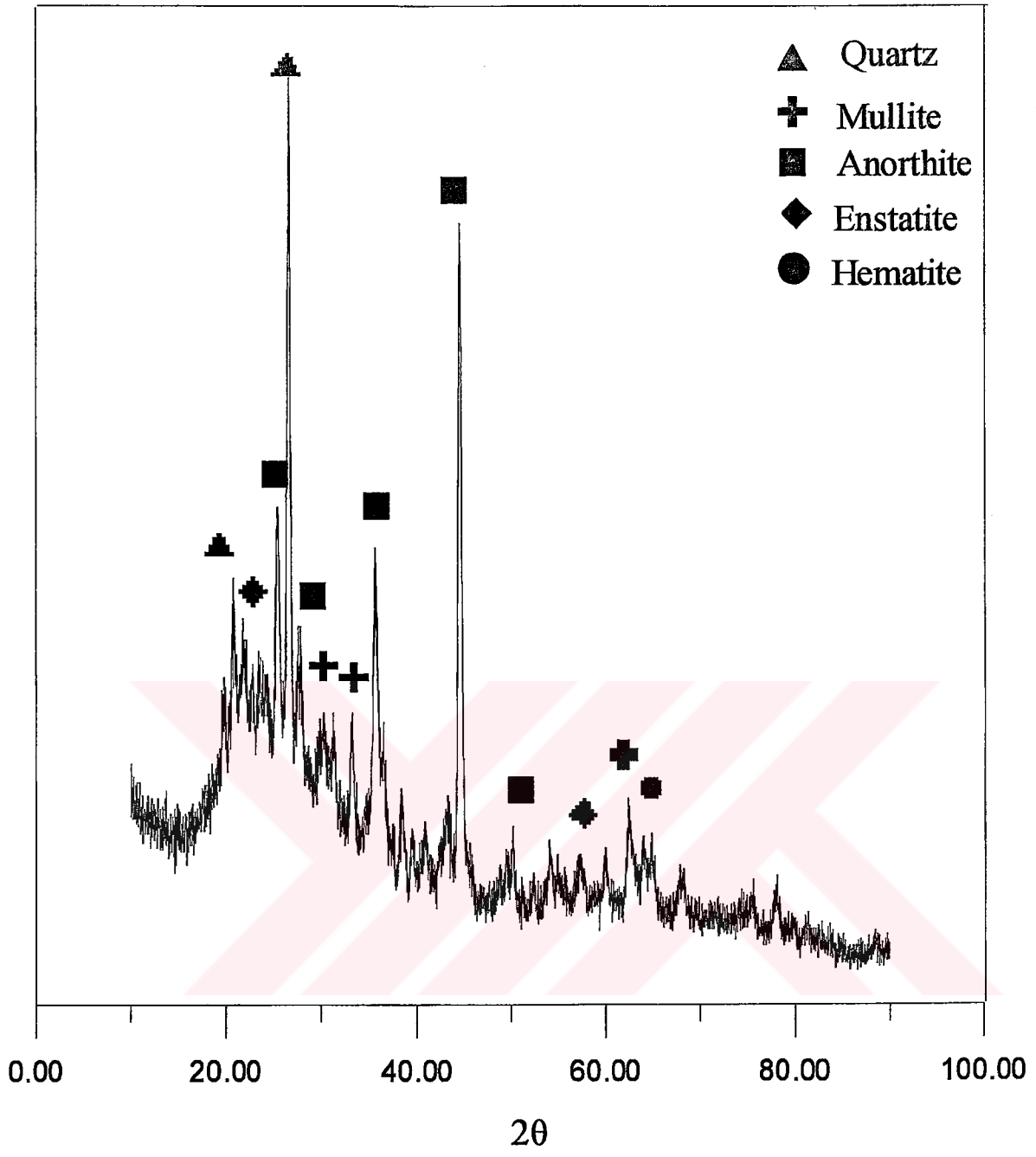
- Gözeneklerde tutulan havanın vakum uygulanarak alındığı ve civanın numune kabına dolmasının sağlandığı “civa doldurma hücresi” ve



Şekil 4.4 Çayırhan Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı



Şekil 4.5 Orhaneli Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı



Şekil 4.6 Seyitömer Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı

- Basınç uygulanarak civanın katı gözeneklerine girmesinin sağlandığı “basınç hücresi” olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan civa porozimetresi de,

- Quantachrome FILLING APPARATUS (Doldurma Hücresi) ve
- Quantachrome AUTOSCAN-33 (Basınç Hücresi)

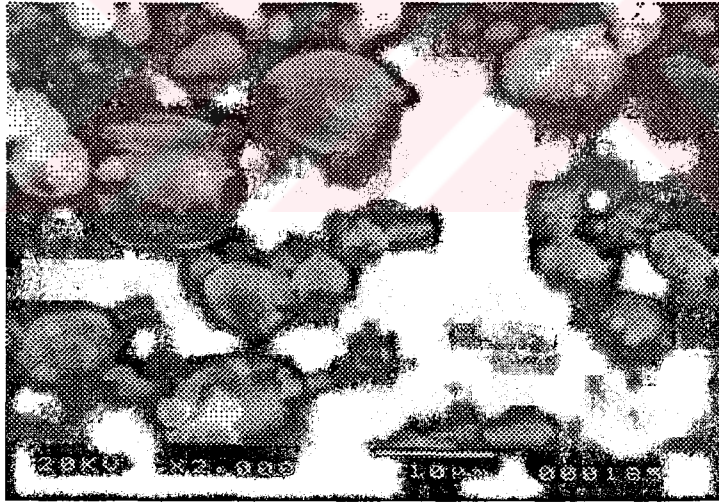
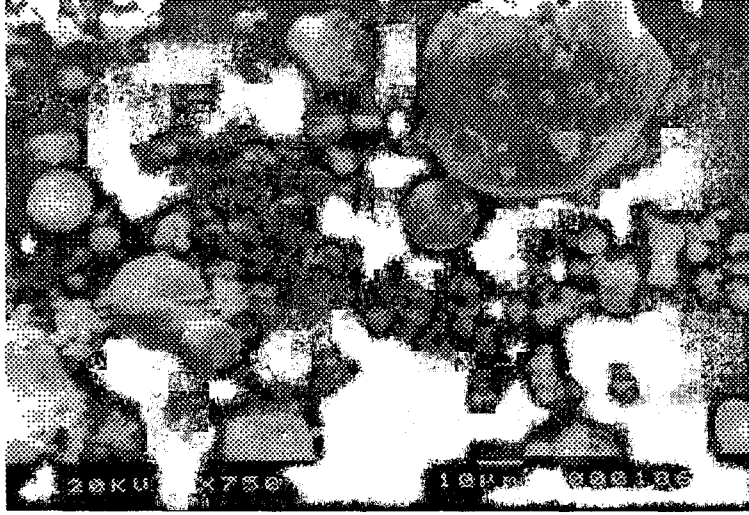
olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır.

Gözenekliliği ölçülecek numune, tartımı alındıktan sonra cam ölçüm kabına (penatrometre) konulmakta ve ölçüm kabı doldurma hücresine yerleştirilmektedir; burada numuneyi içeren ölçüm kabına vakum uygulanmakta ve mutlak basınç yaklaşık 6.7 Pa değerine düşürüldükten sonra, seçici vananın konumu değiştirilerek ve basınç yavaş yavaş 10.4-13.8 kPa’a kadar artırılarak ölçüm kabının civa ile dolması sağlanmaktadır; doldurma hücresinin basıncı atmosfer basıncına kadar yükseltirilerek yarıçapı 200-7 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ölçülmektedir.

Numune alınarak AUTOSCAN-33’deki basınç hücresine yerleştirildikten sonra bir piston kullanılarak oluşturulan ve sabit hızla 227.7 MPa’a çıkarılan basınç, hidrolik bir yağ vasıtasıyla basınç hücresine iletilmektedir. Bu şekilde, yarıçapları 0.032-7 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ve boyut dağılımları ölçülebilmektedir. Basınç, 227.7 MPa değerine ulaştıktan sonra seçilen bir hızla otomatik olarak ortam basıncına düşürülmekte ve gözeneklere giren civanın bir kısmının dışarı çıkması sağlanmaktadır.

Civanın, uygulanan basıncın etkisiyle girdiği gözenek hacmi ham veri olarak ölçülmektedir. Her iki hücrede de civanın numune gözeneklerine girmesi sonucu, civa seviyesi azalmakta ve fark bir kapasitans yardımıyla ölçülmektedir. Ölçülen seviye farkı ile ölçüm kabının kesit alanı çarpılmak suretiyle gözenek hacim değerleri elde edilmektedir.

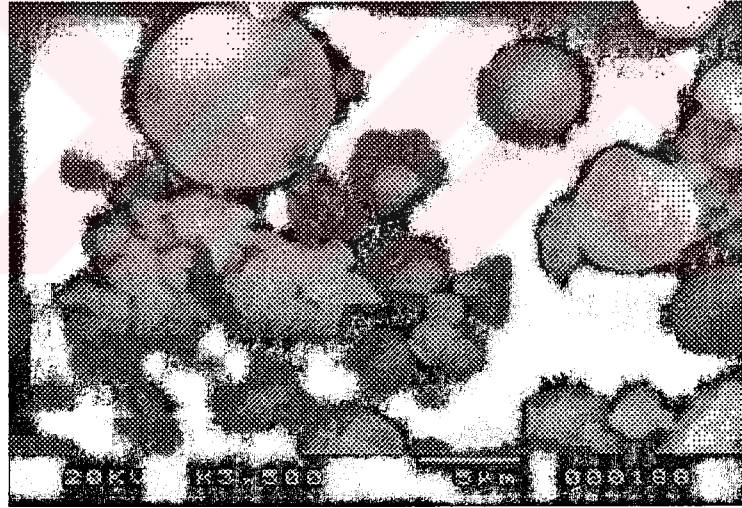
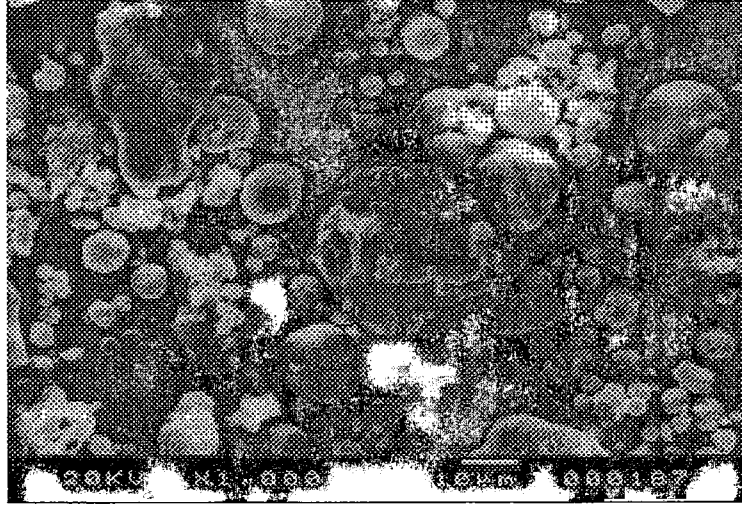
Deneyisel olarak ölçülen bu ham veriler, bir bilgisayar paket programı ile, gözeneklerin silindirik olduğu varsayımı yapılarak değerlendirilmekte ve numunenin gözenek çap dağılımı saptanabilmektedir. Uçucu kül numunelerinin gözeneklilikleri ile ortalama gözenek çapları Tablo 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.7 Çayırhan Uçucu Kül Numunesinin x750 ve x2000 Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri



Şekil 4.8 Çan Uçucu Kül Numunesinin x750 ve x1500 Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri



Şekil 4.9 Orhaneli Uçucu Kül Numunesinin x1000 ve x3500 Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri

4.1.2.4 Tane Boyutu Dağılımı

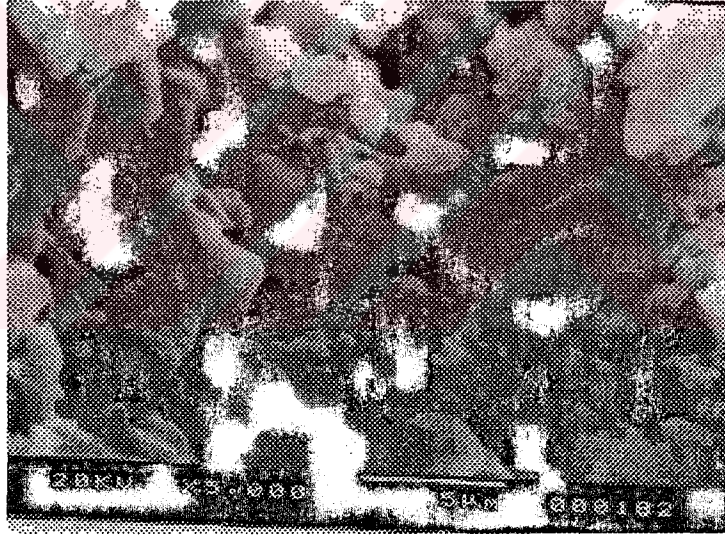
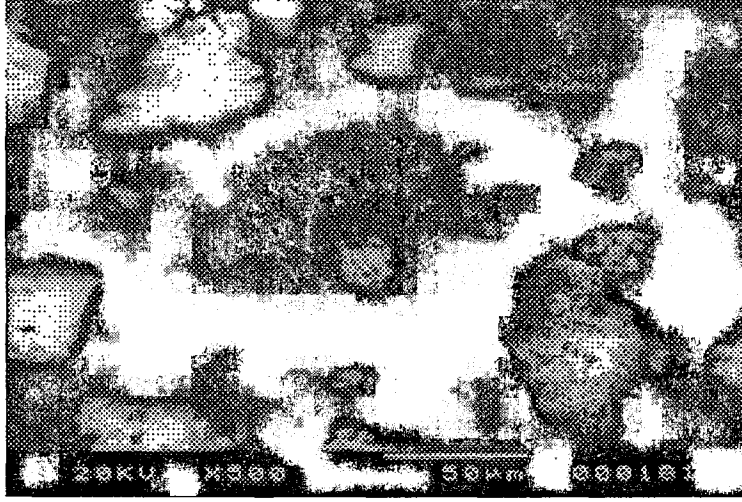
Uçucu kül numunelerinin tane boyutu analizi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada elek analizi yapılmıştır; Bu amaçla kullanılan elekler, elek açıklıklarına göre üst üste sıralanmış ve uçucu küller bu eleklerden yukarıdan aşağıya doğru geçirilmiştir. Her bir elek üzerinde biriken kalıntılar ayrı ayrı numune kaplarına alınmış ve miktarları tartılarak kaydedilmiştir. Her bir numunenin 3-0.053 mm arasındaki elek analizi sonuçları kullanılarak diferansiyel elek analizleri yapılmıştır.

Tablo 4.2 Uçucu Kül Numunelerinin Yüzey Alanı ve Gözenek Yapıları

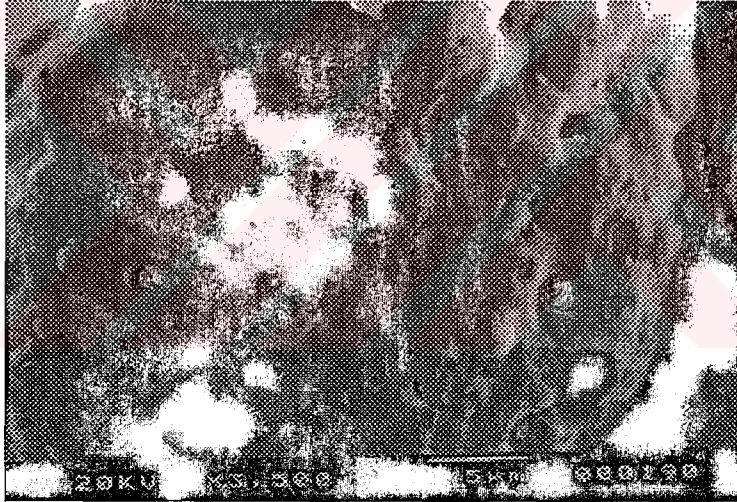
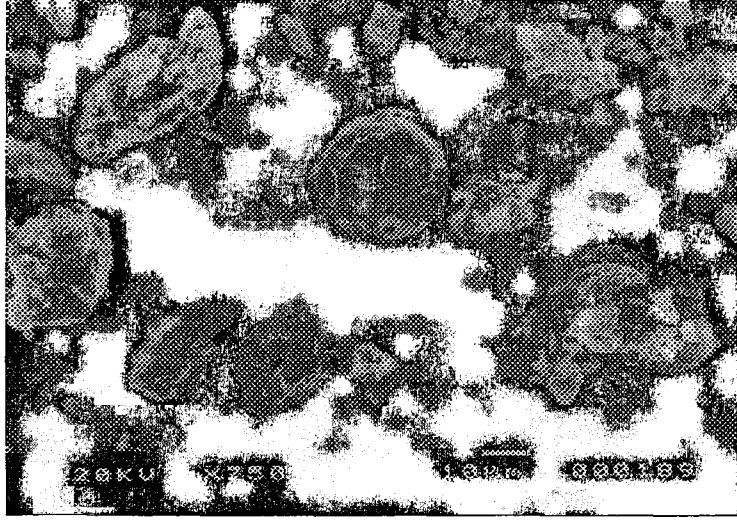
Numune Adı	Gözenek Hacmi (cc/g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ort.Gözenek Yarıçapı (µm)
Çayırhan Uçucu Külü	0.37	3.14	0.24
Çatalağzı Uçucu Külü	0.36	2.64	0.27
Çan Uçucu Külü	0.35	18.74	0.037
Afşin-Elbistan Uçucu Külü	0.31	7.06	0.088
Orhaneli Uçucu Külü	0.24	2.68	0.18
Seyitömer Uçucu Külü	0.32	12.27	0.052

İkinci aşamada ise, elek analizi sonucu en küçük elek açıklığına sahip eleğin altına geçen küller alınarak “Shimadzu Centrifugal Partical Size Analyzer” (SA-CP, 20 Model) cihazıyla tanecik boyut analizi gerçekleştirilmiştir. Bir hücre içerisinde suda (ağırlıkça %0.2 Calgon içeren dispersant çözeltisi) dağıtılan analiz numunelerinin tane boyutları yerçekimi prensibine göre, x-ışınlarının şiddet değişimi ile belirlenmiştir. Her iki aşamada gerçekleştirilen işlemlerin sonuçları birleştirildiğinde elde edilen tane boyutu dağılımları Şekil 4.13’te görülmektedir.

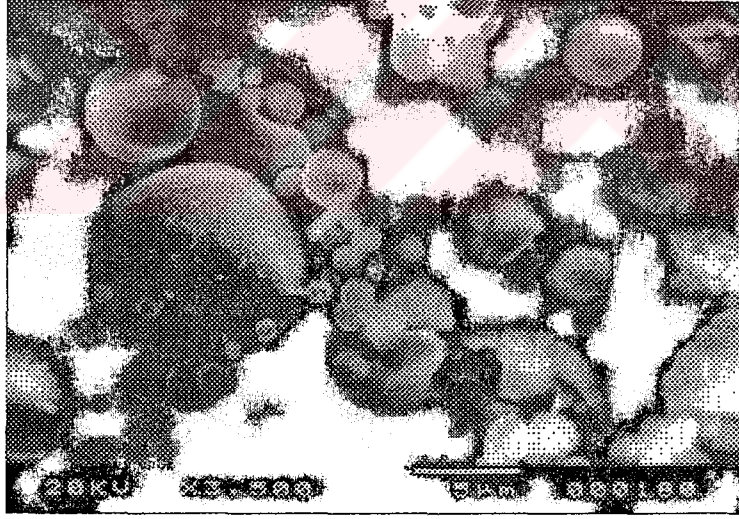
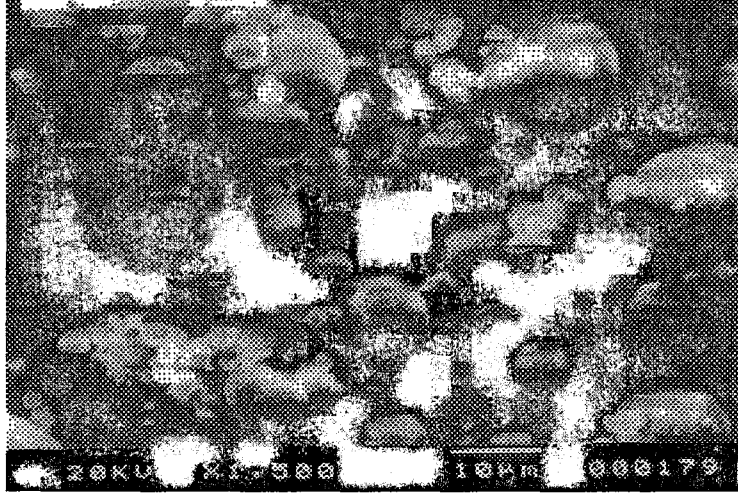
Her bir uçucu kül numunesinin ayrı ayrı diferansiyel elek analizi değerlerinin, ortalama elek çapları ile çarpılıp toplanmaları sonucunda, numuneyi karakterize eden



Şekil 4.10 Afşin-Elbistan Uçucu Kül Numunesinin x500 ve x5000 Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri



Şekil 4.11 Seyitömer Uçucu Kül Numunesinin x750 ve x3500 Büyütmelerdeki Görüntüleri



Şekil 4.12 Çatalağzı Uçucu Kül Numunesinin x1500 ve x3500 Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri

“ortalama çap” değerleri hesaplanmıştır; sonuçlar Tablo 4.3’te görülmektedir.

Tablo 4.3 Uçucu Kül Numunelerinin Ortalama Tanecik apları

UÇUCU KÜL	ORTALAMA ÇAP (μ)
Seyitömer	261
Çayırhan	139
Afşin-Elbistan	57
Orhaneli	84
an	29
Çatalağzı	12

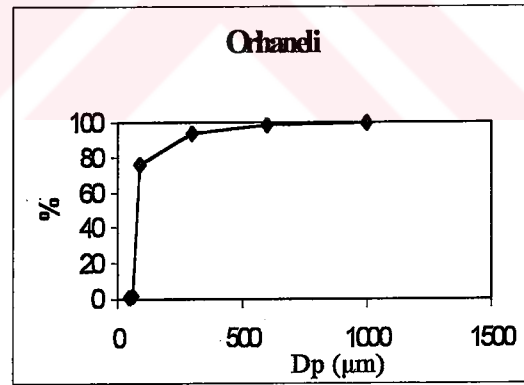
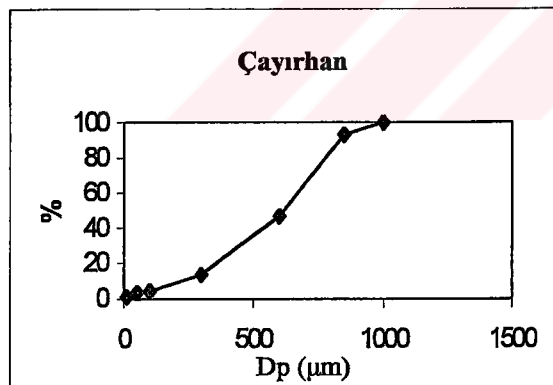
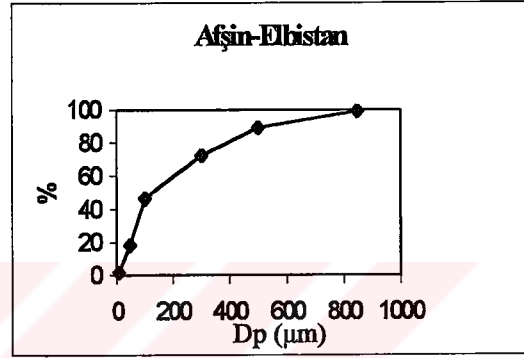
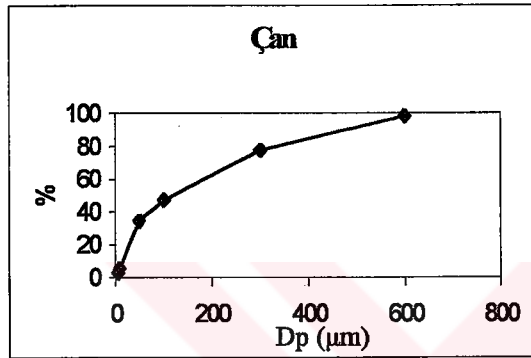
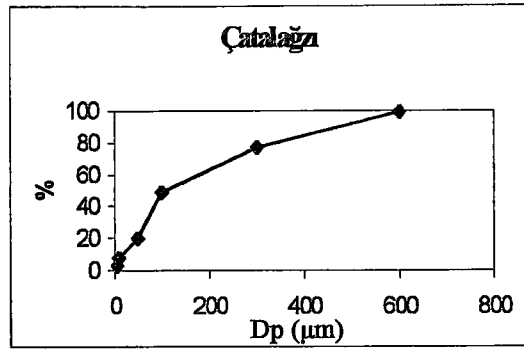
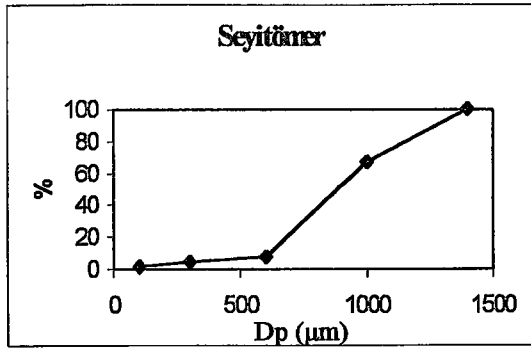
4.2 Deneysel alışma Koşulları

Uçucu kül numunelerinin sudaki çözeltilerinin pH değerlerinin zamanla değişimlerinin saptanması amacıyla; 10 g/l, 20 g/l ve 50 g/l’lik uçucu kül çözeltileri distile su kullanılarak hazırlandıktan sonra, ortam sıcaklığında Stuart Scientific Marka, SF1 Model bir çalkalayıcı kullanılarak dakikada 750 titreşim olacak şekilde karıştırma sağlanmıştır. Her t uçucu kül deşişiminde, 5, 10, 20, 40, 60, 120 ve 180 dakikalık sreler sonunda zeltelerin pH değerleri ölçülmüştür. Bu amaçla HANNA Instruments Marka ve HI 8314 Model bir pH-lerden yararlanılmıştır.

Uçucu kül numunelerinin pH değerlerinin deşişimleriyle değişimlerinin saptanması amacıyla; Çayırhan uçucu külü 0.2-50 g/l, Çatalağzı uçucu külü 0.15-50 g/l, an uçucu külü 0.2-50 g/l, Afşin-Elbistan uçucu külü 0.02-50 g/l, Orhaneli uçucu külü 0.034-50 g/l ve Seyitömer uçucu külü 0.2-80 g/l arasında değişen deşişimlerde kullanılarak, ortam sıcaklığında bir saat süre ile çalkalandıktan sonra pH ölçümleri yapılmıştır.

Uçucu kül numunelerinin, sulardan Cu^{2+} ve Pb^{2+} gideriminde kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla hazırlanan zeltelerin deşişimi 50 ppm olarak seçilmiştir. zeltelerin hazırlanmasında MERCK Marka saf bakır sülfat ve kurşun asetat tuzları kullanılmıştır.

50 ppm’lik Cu^{2+} veya Pb^{2+} içeren çözeltilere değişik miktarlarda uçucu kül numunesi katarak, dakikada 750 titreşimlik çalkalama sağlanmıştır. İşlem bir saat süreyle ve ortam sıcaklığında gerçekleşmiştir. alkalama işlemi tamamlanan polipropilen balon jojeler içindeki karışımlar, 24 saat süreyle dinlendirilmiş ve üstteki berrak görünümlü



Şekil 4.13 Uçucu Kül Numunelerinin Tane Boyutu Dağılımları

üstteki berrak görünümlü çözeltiden alınan örnekler Cu^{2+} veya Pb^{2+} analizine tabi tutulmuş ve pH değerleri ölçülmüştür.

Çözeltilerin Cu^{2+} ve Pb^{2+} derişimleri, Solar Marka, Unicam 929 AA Spectrometer Model bir cihaz kullanılarak ölçülmüştür.



5.DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Deneysel çalışmalarda kullanılmış olan uçucu kül numunelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri geniş aralıklarda değişmektedir. Temel bileşenlerden olan SiO_2 'in derişimi %18-49, CaO 'in derişimi %1.5-38 ve Al_2O_3 'in derişimi ise %7.6-30.8 arasında değişmektedir. X-ışınları difraksiyon yönteminin uygulanması sonucunda, tüm uçucu kül numunelerinin kuvarz (SiO_2), mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$), anortit ($\text{CaO}.$ $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) ve enstatit [(Mg, Fe) SiO_3] içerdiği; ancak, Çayırhan ve Seyitömer uçucu küllerinin ise bu bileşiklere ilaveten bir de hematit (Fe_2O_3) içerdiği saptanmıştır (Şekil 4.1-4.6). Tablo 4.1 incelendiğinde, bu numunelerin Fe_2O_3 içeriklerinin diğer uçucu küllerden yüksek olduğu görülmektedir.

Uçucu kül numunelerinin toplam gözenek hacimleri arasında büyük farklılıklar bulunmamasına rağmen, gözenek yapıları arasında önemli farklar vardır. Ortalama gözenek yarıçaplarının 0.037-0.27 μm aralığında değişmesi, yüzey alanları arasında da belirgin farklar yaratmıştır; numunelerin ölçülmüş olan BET yüzey alanları 2.7-18.7 m^2/g arasında değişmektedir (Tablo 4.2).

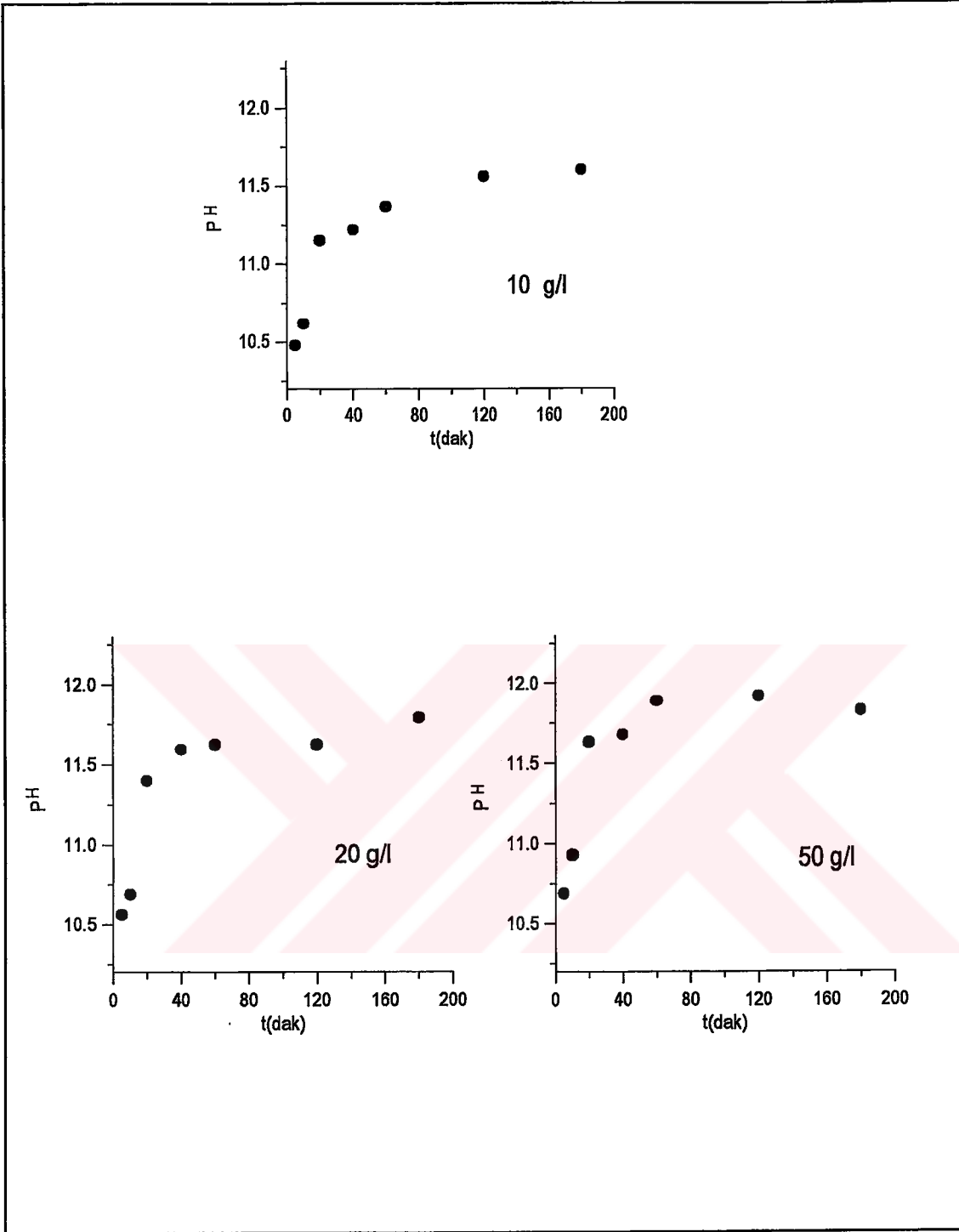
Hiçbir ön işlem uygulanmadan kullanılmış olan uçucu kül numunelerinin ortalama tanecik çapları 11-261 μm gibi geniş bir aralıkta değişmektedir. En küçük ortalama tanecik çapına sahip olan numune Çatalağzı uçucu külü, en büyük ortalama tanecik çapına sahip olan numune ise Seyitömer uçucu külüdür (Tablo 4.3). Şekil 4.13'de, farklı yakma sistemlerinden kaynaklanan uçucu kül numunelerinin tanecik boyut dağılımları arasındaki farklar belirgin bir şekilde görülebilmektedir.

Numunelerin morfolojilerinin incelenmesinde yararlanılan taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları (Şekil 4.7-4.12) incelendiğinde; Çan,Çayırhan,Çatalağzı ve Orhaneli uçucu kül numunelerinin küresel, Seyitömer ve Afşin- Elbistan numuneleri-

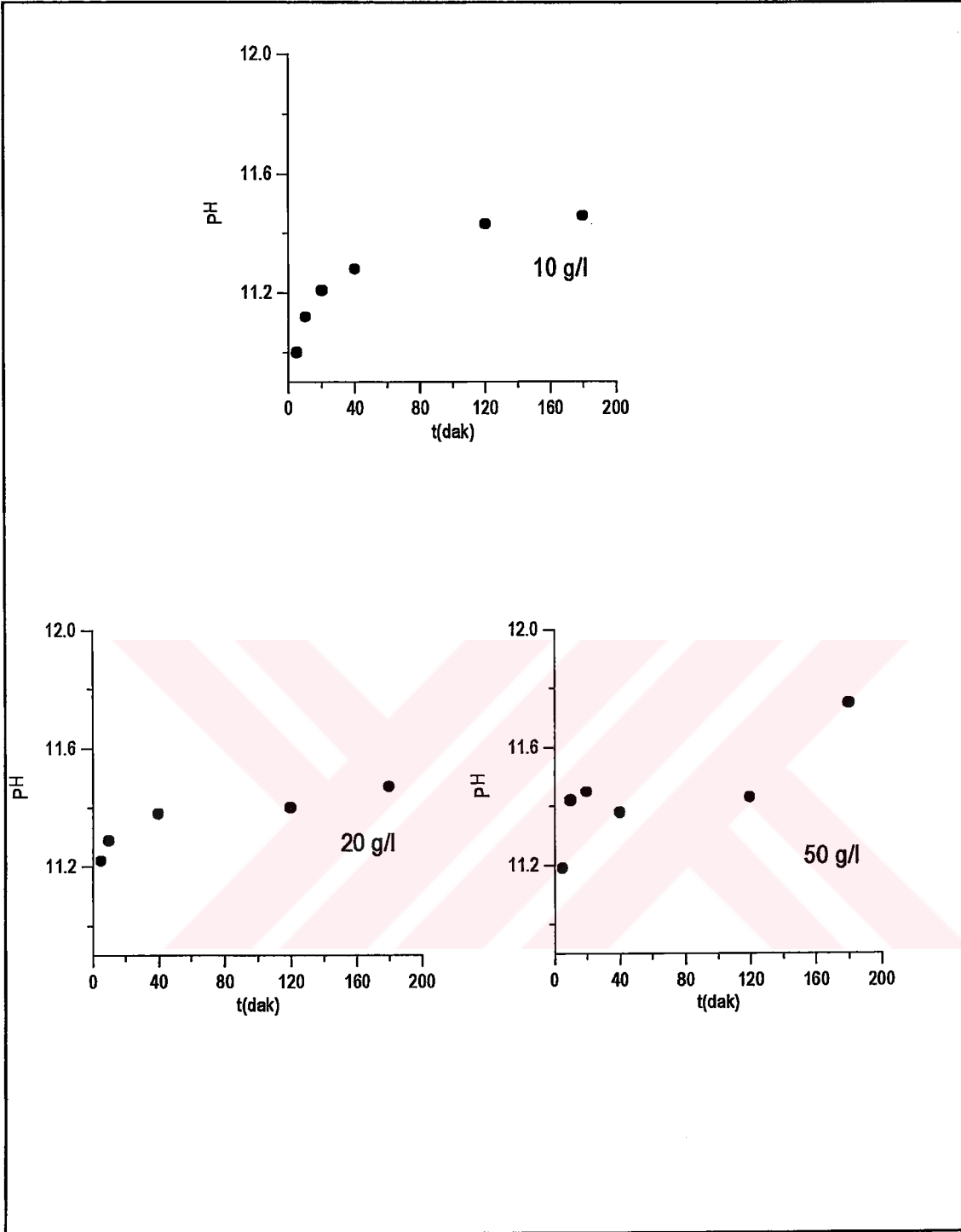
nin ise düzensiz taneciklerden oluştuğu açıkça görülmektedir.

Uçucu kül numunelerinin sudaki çözeltilerinin pH değerlerinin zamanla değişiminin incelenmesi amacıyla, her bir numunenin üç farklı derişimdeki(10,20 ve50 g/l)çözeltilerinin pH değerleri 0-180 dakika aralığında izlenmiştir; elde edilen sonuçlar Şekil 5.1-5.6'da görülmektedir. Bütün uçucu kül numunelerinin sudaki çözeltilerinin bazik olduğu anlaşılmaktadır. Uçucu kül çözeltilerinin çalkalanma sürelerinin, çözeltilerin pH değerlerinde büyük değişiklikler meydana getirmediği saptanmıştır. Çalkalama süresinin 5 dakikadan 180 dakikaya çıkarılmasının çözeltilerin pH değerlerinde yarattığı değişimler şöyledir:

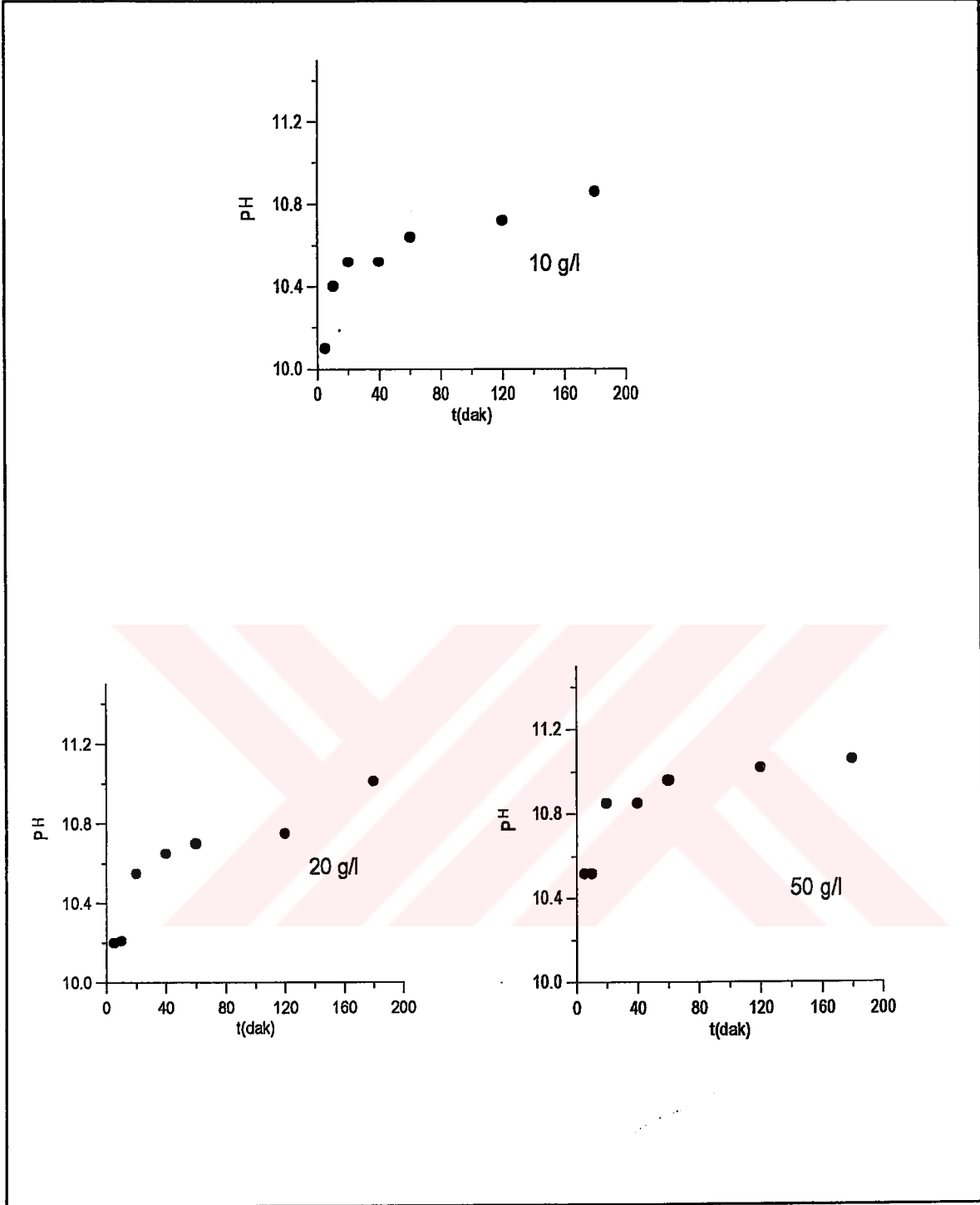
Çayırhan:	10.50 → 11.60	10 g/l
	10.56 → 11.79	20 g/l
	10.69 → 11.83	50 g/l
Çatalağzı:	11.00 → 11.46	10 g/l
	11.22 → 11.47	20 g/l
	11.19 → 11.75	50 g/l
Çan:	10.10 → 10.86	10 g/l
	10.20 → 11.00	20 g/l
	10.50 → 11.06	50 g/l
Afşin-Elbistan:	11.40 → 12.02	10 g/l
	11.30 → 12.13	20 g/l
	11.26 → 12.18	50 g/l
Orhaneli:	11.23 → 11.76	10 g/l
	11.57 → 11.78	20 g/l



Şekil 5.1 Çayırhan Uçucu Külünün pH Değerinin Zamanla Değişimi



Şekil 5.2 Çatalağzı Uçucu Külünün pH Değerinin Zamanla Değişimi



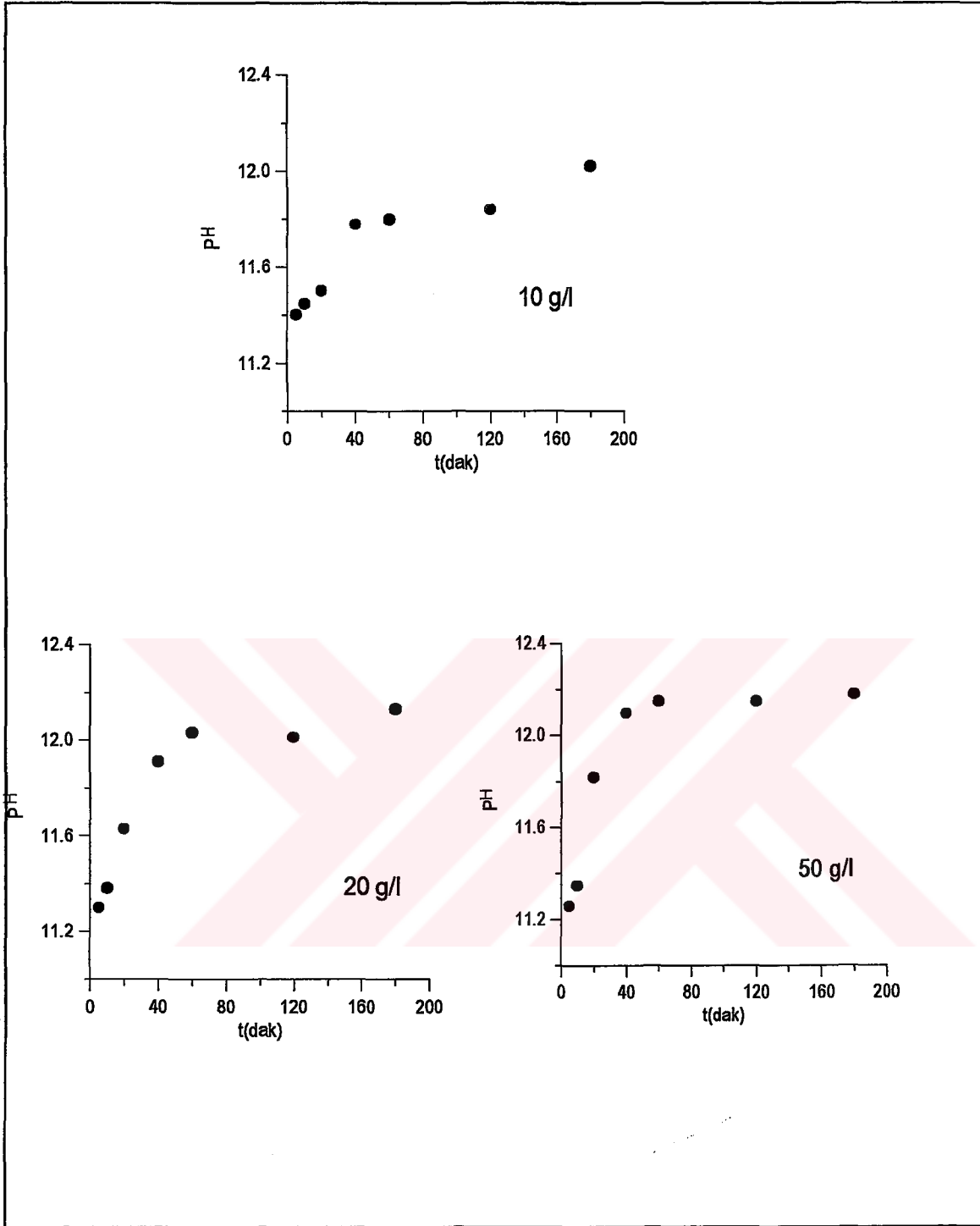
Şekil 5.3 Çan Uçucu Külünün pH Değerinin Zamanla Değişimi

	11.62 → 11.95	50 g/l
Seyitömer:	10.40 → 10.84	10 g/l
	10.42 → 10.78	20 g/l
	10.45 → 10.61	50 g/l

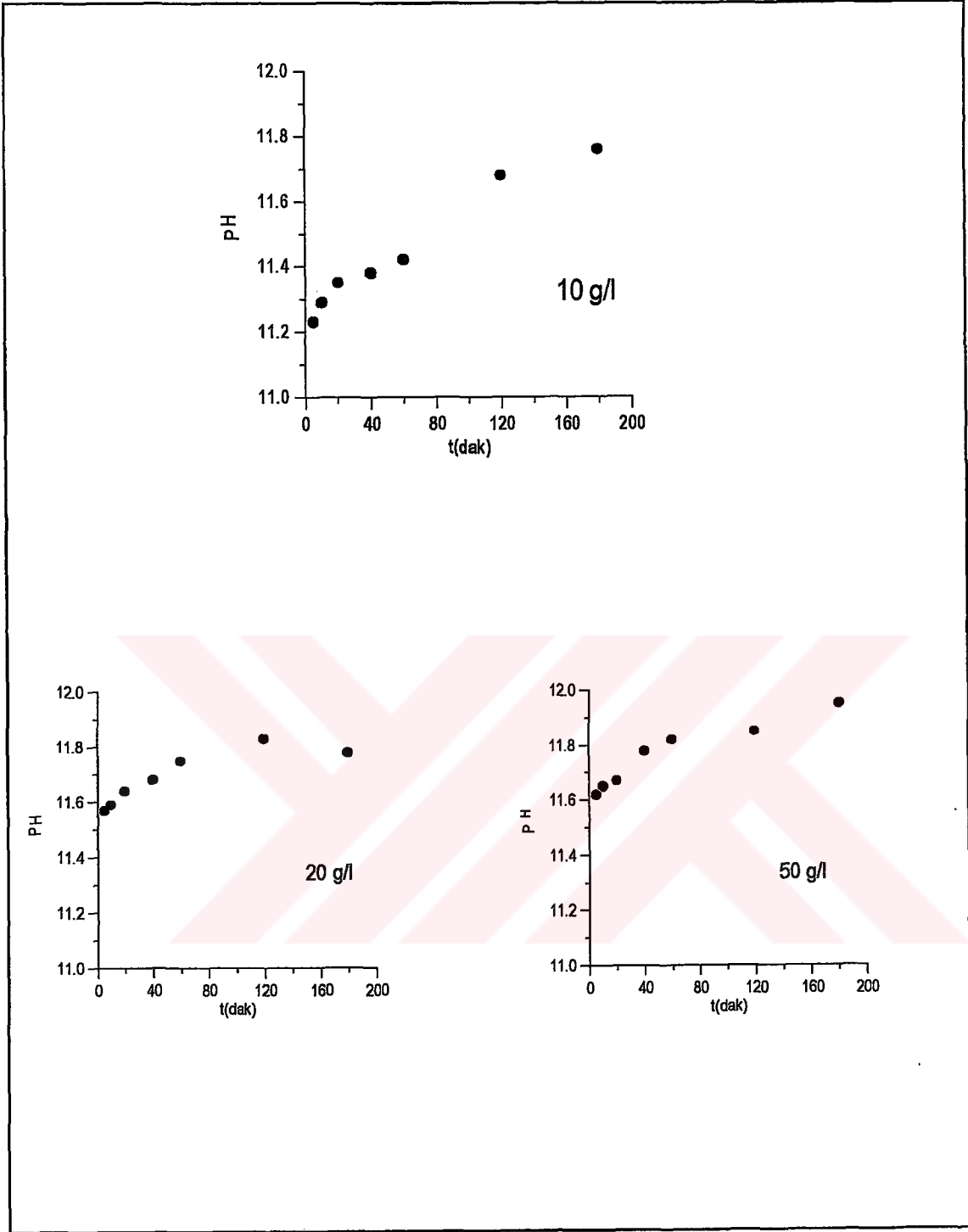
Şekil 5.1-5.6 incelendiğinde, çalkalama süresinin 60 dakikayı aşmasının, uçucu kül çözeltilerinin pH değerlerinde genel olarak büyük değişiklikler meydana getirmediği anlaşılmaktadır. Bu nedenle; uçucu kül numunelerinin derişimlerinin, hazırlanan çözeltilerin pH değerlerine olan etkilerini araştırmak ve suyun ağır metal derişimini azaltmak amacıyla gerçekleştirilen tüm deneylerde, çalkalama işleminin süresi 60 dakika olarak sabit tutulmuştur.

Uçucu kül numunelerinin derişimlerinin, sulu çözeltilerinin pH değerlerine etkilerini gösteren grafikler Şekil 5.7-5.12’de gösterilmiştir. Aynı derişimlerdeki farklı uçucu kül çözeltilerinin pH değerleri önemli farklılıklar göstermektedir. Derişimi 0.2 g/l olan Çayırhan uçucu külünün çözeltilisinin pH değeri 8.98, Çatalağzı uçucu külününki 9.32, Çan uçucu külününki 7.20, Afşin-Elbistan uçucu külününki 10.43, Orhaneli uçucu külününki 9.88 ve Seyitömer uçucu külününki ise 7.75’dir; yani 7.20-10.43 arasında değişmektedir. Derişimi 0.5 g/l olan Çayırhan uçucu külünün çözeltilisinin pH değeri 9.87, Çatalağzı uçucu külününki 11.00, Çan uçucu külününki 8.30, Afşin-Elbistan uçucu külününki 10.68, Orhaneli uçucu külününki 10.05 ve Seyitömer uçucu külününki ise 9.21’dir; yani 8.30-11.00 arasında değişmektedir. Uçucu kül derişiminin 10 g/l olması halinde Çayırhan için pH=11.37, Çatalağzı için pH=11.67, Çan için pH=10.64, Afşin-Elbistan için pH=12.10, Orhaneli için pH=12.18 ve Seyitömer için ise pH=10.63 olarak ölçülmüştür; yani uçucu kül çözeltilerinin pH değerleri 10.63-12.18 arasında değişmektedir. Bu sonuçlara göre; derişimin düşük olması halinde, uçucu kül numunelerinin çözeltilerinin pH değerleri arasındaki fark büyük olmakta, ancak artan derişimle bu fark azalmaktadır.

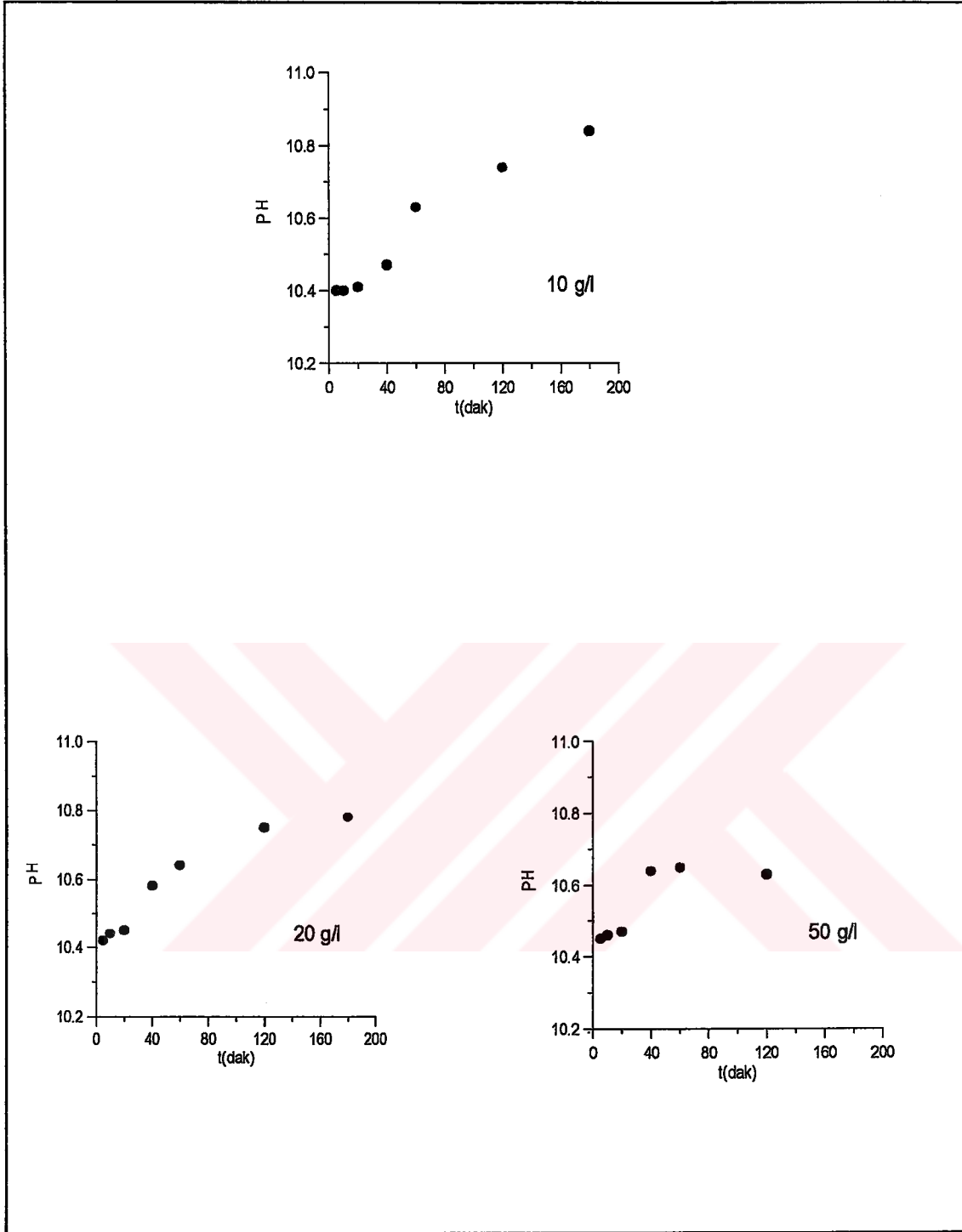
Şekil 5.7-5.11 incelendiğinde, genellikle uçucu kül derişiminin 10 g/l’ye kadar artmasının çözeltilinin pH değerini artırdığı; ancak, derişimin 10 g/l’yi aşmasının çözeltilinin pH değerini önemli ölçüde değiştirmedeği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 5.4 Afşin Elbistan Uçucu Külünün pH Değerinin Zamanla Değişimi



Şekil 5.5 Orhaneli Uçucu Külünün pH Değerinin Zamanla Değişimi



Şekil 5.6 Seyitömer Uçucu Külünün pH Değerinin Zamanla Değişimi

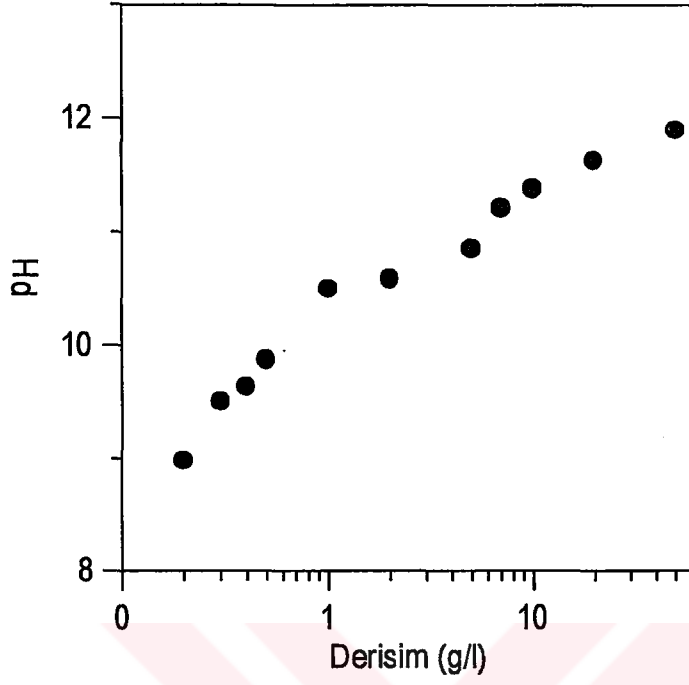
Küldeki Al_2O_3 ve SiO_2 asidik; Na_2O , K_2O , CaO , MgO ve Fe_2O_3 ise bazik karakterdedir[59]. Bu bazik bileşiklerden sudaki çözünürlüğü en yüksek olan CaO 'dir; bu nedenle, uçucu kül çözeltilerinin bazik karakteri, içerdiği CaO 'in derişimine büyük ölçüde bağlıdır. Uçucu kül çözeltilerinin pH değerlerinin CaO içerikleriyle olan ilişkileri Şekil 5.13'te, toplam alkali içerikleriyle ilişkileri ise Şekil 5.14'te görülmektedir. Numunelerin CaO içeriklerinin, çözeltilerin pH değerlerine olan etkilerinin, toplam alkali içeriğine kıyasla daha fazla olduğu sonucuna varılmaktadır. Uçucu kül derişimi 0.2 g/l olan çözeltilerin pH değerleri ile numunelerin CaO içeriklerinin korelasyon katsayısı 0.86 iken, aynı pH değerlerinin numunelerin toplam alkali içeriği ile olan korelasyon katsayısı 0.80 olarak hesaplanmıştır. Uçucu kül derişiminin 0.5 g/l olduğu çözeltilerin pH değerlerinin, numunelerin CaO ve toplam alkali içerikleriyle ilişkilerine ait korelasyon katsayıları ise, sırasıyla; 0.52 ve 0.46 olarak hesaplanmıştır.

Çözeltinin uçucu kül derişiminin artması, doğal olarak, pH değerinin numunenin alkali içeriğine olan bağımlılığını zayıflatmaktadır. Korelasyon katsayılarının, artan uçucu kül derişimiyle düşmesi de bu olayın bir göstergesidir.

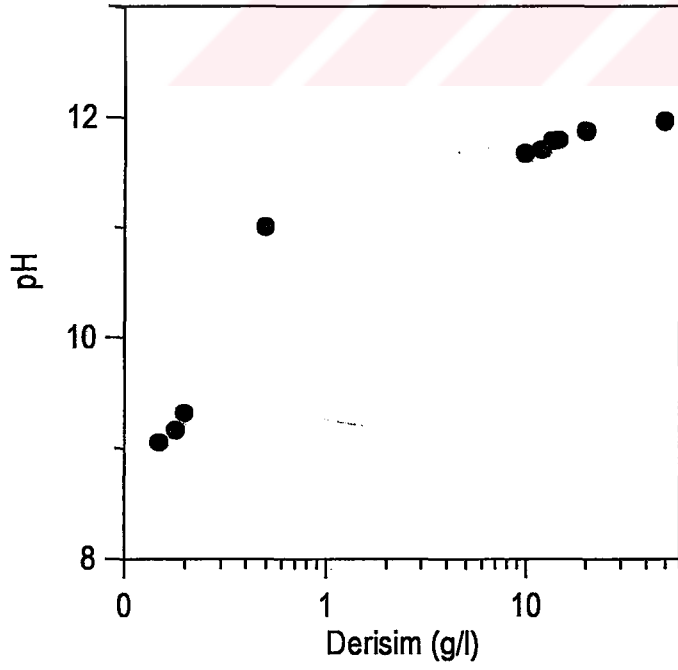
Geniş bir pH aralığı göz önüne alınarak, sudaki ağır metallerin uçucu kül kullanılarak giderilmesinin şu olaylara bağlanabileceği açıklanmıştır[60,61]:

- a) Adsorpsiyon,
- b) Yüzey çöktürmesi, ve
- c) Çözeltiden yığın halde çökme (Bulk solution).

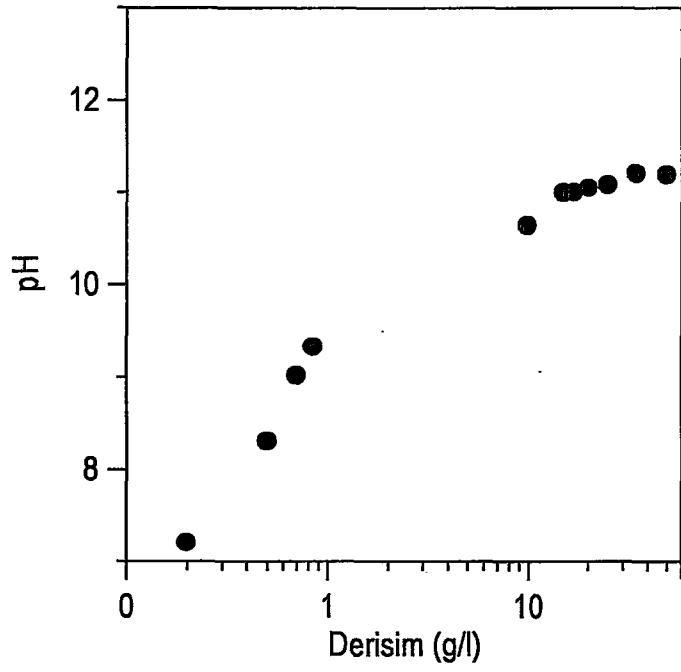
Bu üç olaydan her biri, farklı pH aralıklarında ağırlık kazanmaktadır. Düşük pH değerindeki giderme, hidronyum iyonları ile metal iyonlarının adsorpsiyon konusundaki rekabetiyle açıklanmıştır[60]. Saf oksitlerin sudaki ağır metalleri adsorpsiyonu çok sayıda çalışmaya konu olmuştur[62-67]; ancak, uçucu külü oluşturan oksitlerin kompleks karışımlarının sudaki ağır metalleri giderme mekanizmaları henüz açıklık kazanmamıştır. Ağır metallerin hidroksitleri halinde mi, yoksa serbest iyonları halinde mi adsorplandığı konusunda çelişkili görüşler ileri sürülmüştür[68-70].



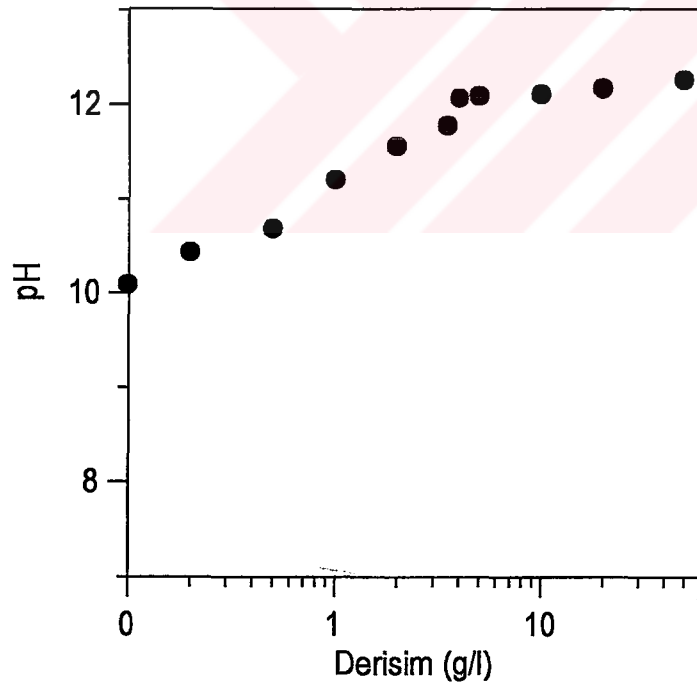
Şekil 5.7 Çayırhan Uçucu Külünün Derişiminin Çözeltinin pH Değerine Etkisi
(t= 60 dak)



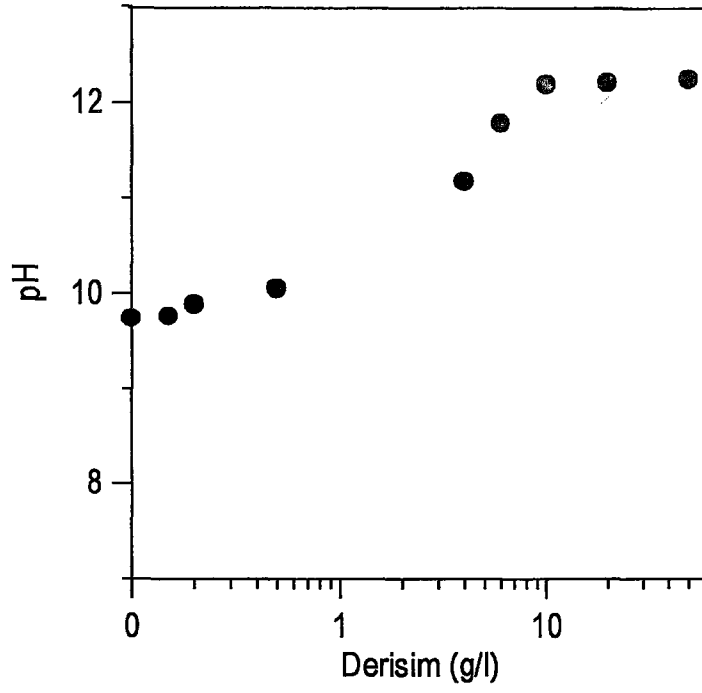
Şekil 5.8 Çatalağzı Uçucu Külünün Derişiminin Çözeltinin pH Değerine Etkisi
(t=60 dak)



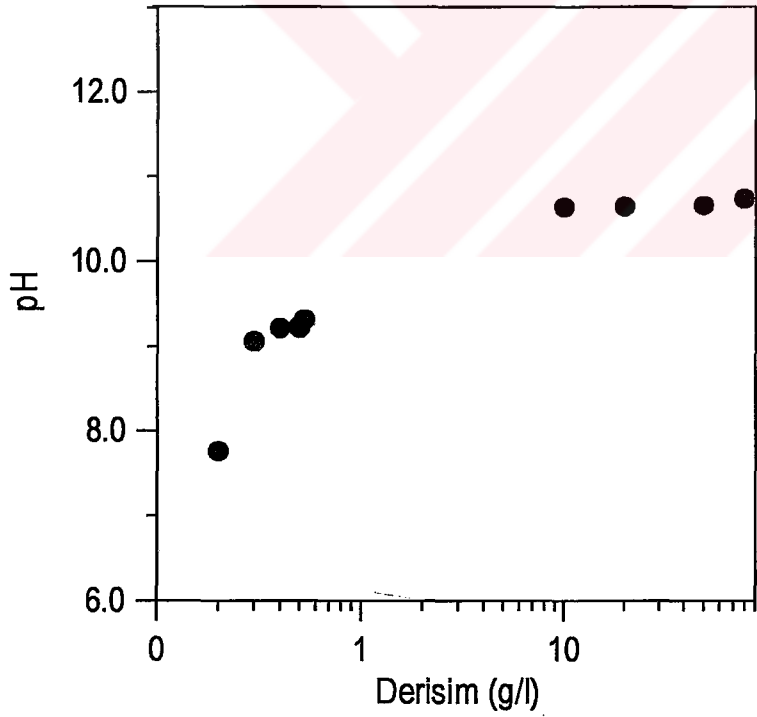
Şekil 5.9 Çan Uçucu Külünün Derişiminin Çözeltilerin pH Değerine Etkisi
(t= 60 dak)



Şekil 5.10 Afşin Elbistan Uçucu Külünün Derişiminin Çözeltilerin pH Değerine Etkisi
(t= 60 dak)

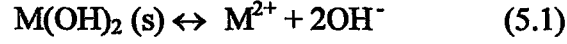


Şekil 5.11 Orhaneli Uçucu Külünün Derişiminin Çözeltilerin pH Değerine Etkisi
(t= 60 dak)



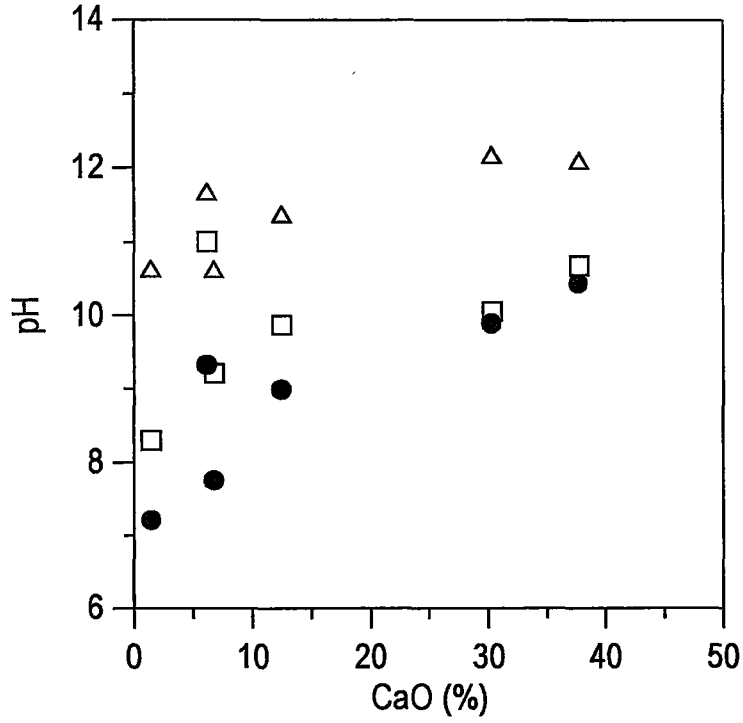
Şekil 5.12 Seyitömer Uçucu Külünün Derişiminin Çözeltilerin pH Değerine Etkisi
(t= 60 dak)

Uçucu kül çözeltilerinin pH değerlerinin üzerinde durulmasının nedeni, sudaki ağır metallerin, hidroksit çöktürmesi yöntemiyle giderilmesindeki en önemli etkenin, uygun pH değerinin sağlanması olmasıdır. Metal hidroksitin çözünürlüğü, çözünürlük çarpımı ve çözünmüş serbest metal iyonu ile dengede hidroksimetal türlerine ilişkin denge denklemleri ile tanımlanır. Aşağıdaki denklemler iki değerlikli metal hidroksitin çözünürlüğünü tanımlamakta kullanılır[24,71,72].

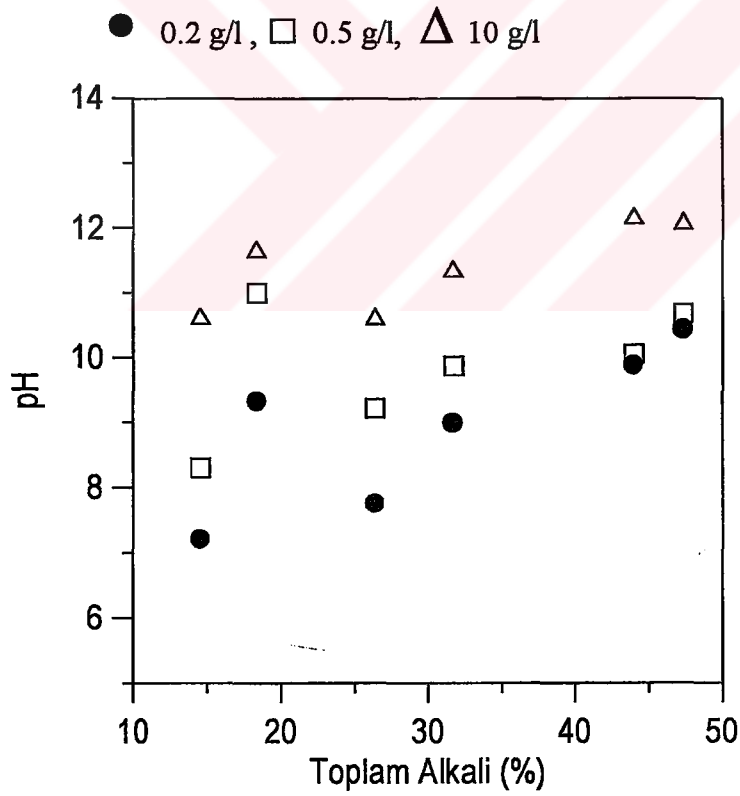


Metal iyonunun konsantrasyonuna bağlı olarak, metal hidroksitin çözünürlük çarpımı gereği pH yükseldikçe çözünmüş metal konsantrasyonu azalırken, kompleks oluşumu ile artacaktır. Bunun sonucunda, iki olayın etkisiyle metal iyonlarının çözeltilerdeki derişimleri net olarak belirli bir pH'a kadar azalır, bu değerden sonra kompleks oluşumu ağır bastığından artmaya başlar; bu minimum çözünürlük pH'ı optimum değer olarak kabul edilir[24]. Hidroksit çöktürmesi, ağır metallerin hidroksitlerinin çözünürlüğünün çok düşük olmasına dayanır.

Ağır metallerin çözünürlüklerinin, çözeltinin pH değeri ile değişimi konusunda hazırlanmış olan genel bir grafik Şekil 5.15'te görülmektedir. Bu çalışmada kullanılmış olan 50 ppm lik Cu^{2+} çözeltisinden $Cu(OH)_2$ ' in çökmeye başlaması için, çözeltinin pH değerinin minimum 5.7; Pb^{2+} çözeltisinden $Pb(OH)_2$ 'in çökmeye başlaması için çözeltinin pH değerinin ise minimum 6.1 olması gerektiği



Şekil 5.13 Uçucu Külün CaO İçeriğinin Çözeltinin pH Değerine Etkisi



Şekil 5.14 Uçucu Külün Toplam Alkali İçeriğinin Çözeltinin pH Değerine Etkisi

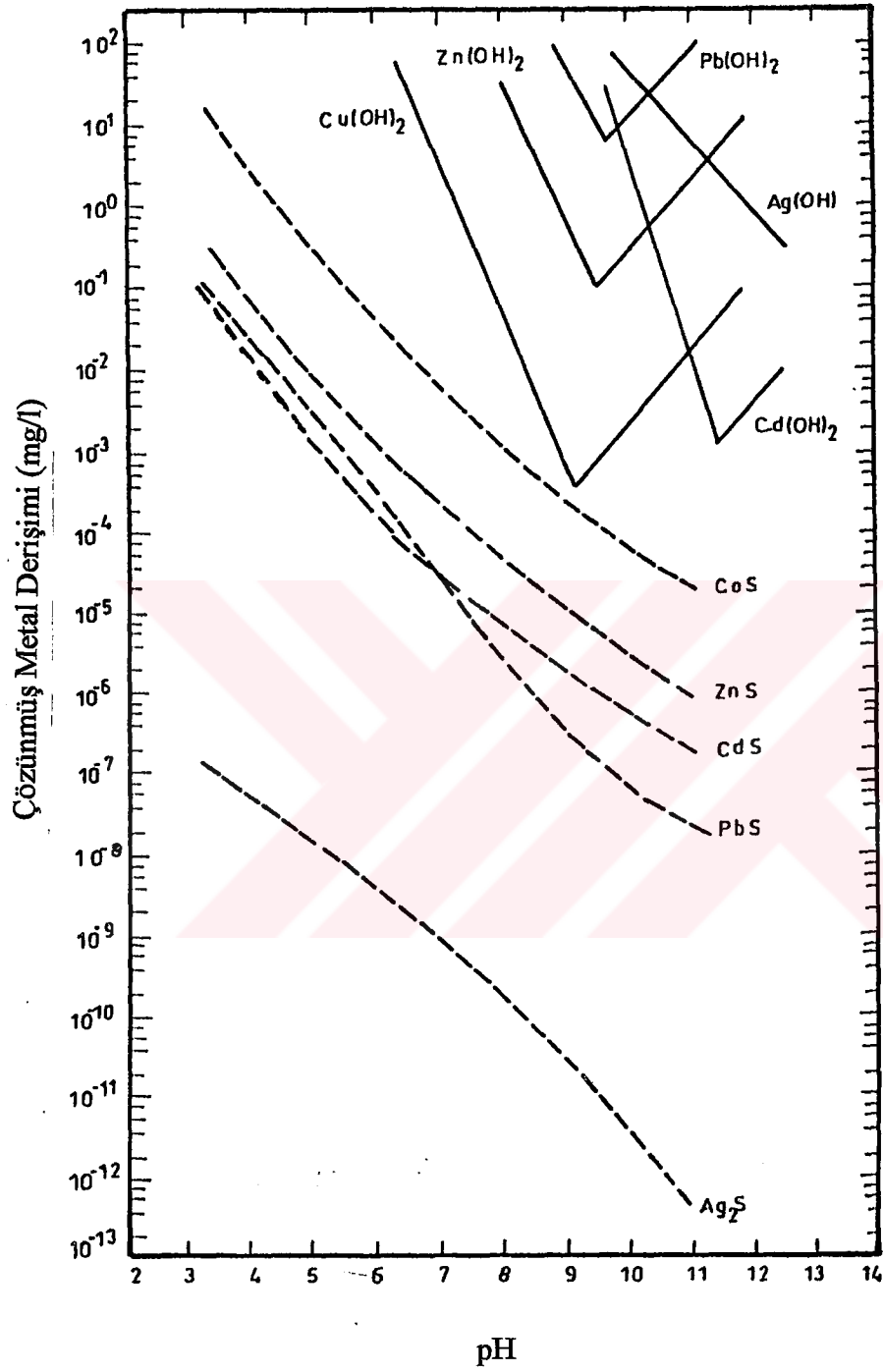
● 0.2 g/l, □ 0.5 g/l, △ 10 g/l

hesaplanmıştır. Bu hesaplar yapılırken, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ile $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 'e ait 298 K 'deki çözünürlük çarpımları kullanılmıştır.

Saf bakır sülfat kullanılarak hazırlanan ve 50 ppm derişiminde Cu^{2+} içeren çözeltinin pH değeri 4.7 olarak ölçülmüştür. Uçucu kül numunelerinin bu çözeltiye ilave edilmeleri, pH değerlerinin artmasına neden olmuştur. Bir saatlik çalkalama süresi sonunda ölçülen pH değerlerinin 6'yı aşmasını sağlayan uçucu kül derişimleri ile çalışıldığında, çözeltinin Cu^{2+} derişiminde hızlı düşüş başlamış ve genel olarak pH değerinin 8-9 aralığına ulaşmasıyla giderme % 100'e ulaşmıştır .Şekil 5.16-5.21 'de görülen pH değerleri, uçucu kül numuneleri ile Cu^{2+} içeren çözeltinin bir saatlik çalkalanma süresi sonunda saptanmışlardır.

Sadece uçucu kül kullanılarak hazırlanmış olan çözeltilerin pH değerleri ile 50 ppm'lik Cu^{2+} içeren uçucu kül çözeltilerinin pH değerleri arasında, özellikle düşük uçucu kül derişimleriyle çalışıldığında, önemli farklılıklar saptanmıştır. Örneğin; 0.2 g/l Çayırhan uçucu külü içeren çözeltinin pH değeri 8.98 iken, 50 ppm'lik Cu^{2+} ilavesi bu değeri 6.2'ye düşürmüştür. 0.2 g/l Çatalağzı uçucu külü içeren çözeltinin pH değeri 9.32 iken, 50 ppm'lik Cu^{2+} ilavesi sonucunda 6.30'a düşmüştür. 0.2 g/l derişiminde Afşin-Elbistan uçucu külü içeren çözeltinin pH değeri 50 ppm'lik Cu^{2+} ilavesiyle 10.43'ten 8.68'e düşmüştür. Benzer sonuçlara diğer uçucu kül numuneleri için de ulaşılmıştır. Ancak, uçucu kül derişiminin artması çözeltinin pH değerinde görülen bu düşüşleri azaltmıştır Örneğin; 2g/l derişiminde Çayırhan uçucu külü içeren çözeltinin pH değeri, 50 ppm'lik Cu^{2+} ilavesiyle, 10.58'den 9.74'e düşmüştür.

Şekil 5.16-5.21 incelendiğinde, uçucu kül numunelerinin % 100'lük Cu^{2+} giderimi sağlayan derişimleri arasında büyük farklar olduğu görülmektedir. Afşin-Elbistan uçucu külünün 0.2 g/l'lik derişimiyle çalışıldığında % 100'e yakın bir Cu^{2+} giderme sağlanmış olmasına karşın, Çan uçucu külü kullanıldığında derişim ancak 10 g/l'nin üzerine çıktığında Cu^{2+} giderme tamamlanmaktadır. Bu büyük fark, Afşin-Elbistan uçucu külünün % 37.8 ile en yüksek CaO içeriğine sahip numune olması, Çan uçucu külünün ise % 1.46 ile en düşük CaO içeriğine sahip olmasıyla açıklanabilir. Numunelerin Cu^{2+} giderme kapasitelerini kıyaslamak amacıyla, her bir gram uçucu kül numunesinin giderdiği Cu^{2+} miktarı miligram olarak da hesaplanmıştır. Bu



Şekil 5.15 Ağır Metal Hidroksit ve Sülfürlerin Çözünürlükleri [25]

şekilde hesaplanan değerler ($\text{mg Cu}^{2+} / \text{g uçucu kül}$), numunelerin CaO içerikleriyle ilişkilendirilmiştir. Şekil 5.22’de görüldüğü gibi, uçucu kül numunelerinin CaO içerikleri, Cu^{2+} giderme kapasitelerini kuvvetle etkilemektedir.

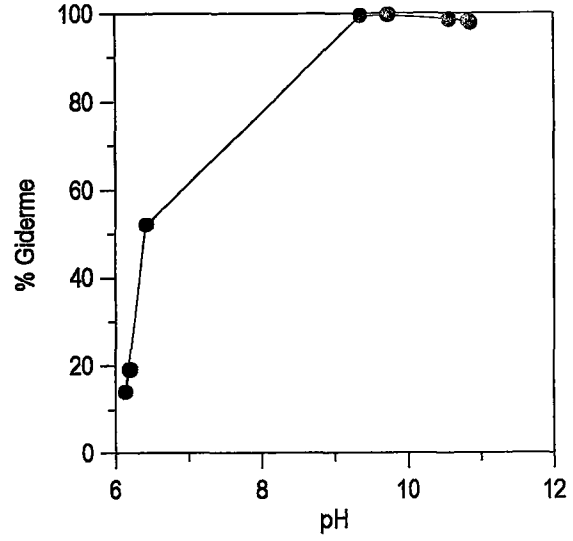
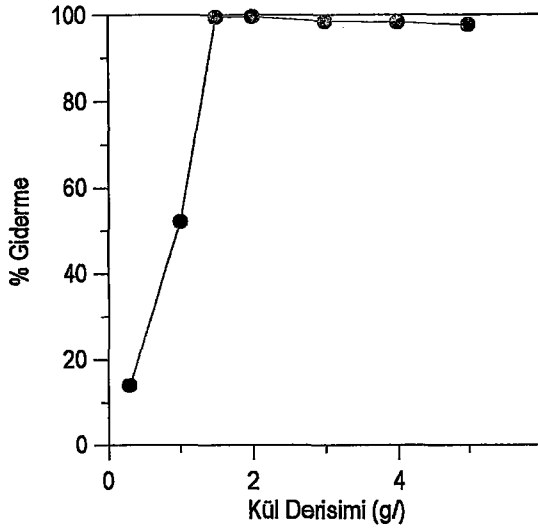
Saf kurşun asetat kullanılarak hazırlanan ve 50 ppm Pb^{2+} içeren çözeltinin pH değeri 5.3 olarak ölçülmüştür. Uçucu kül numunelerinin bu çözeltiliye katılmaları, pH değerlerinin hızla artmasına neden olmuştur. Bir saatlik çalkalama süresi sonunda ölçülen pH değerlerinin 6-7 arasındaki değerlere ulaşması, çözeltideki Pb^{2+} ‘nın hızla giderilmesine neden olmuştur. Şekil 5.23-5.28 incelendiğinde, genel olarak pH değerinin 9-10 aralığına ulaşmasıyla Pb^{2+} gidermenin maksimum değerine ulaştığı görülmektedir.

Sadece uçucu kül kullanılarak hazırlanmış olan çözeltilerin pH değerleri ile 50 ppm’lik Pb^{2+} içeren uçucu kül çözeltilerinin pH değerleri arasında da, Cu^{2+} içeren çözeltiler için açıklanmış olan düşüslere benzer farklar saptanmıştır.

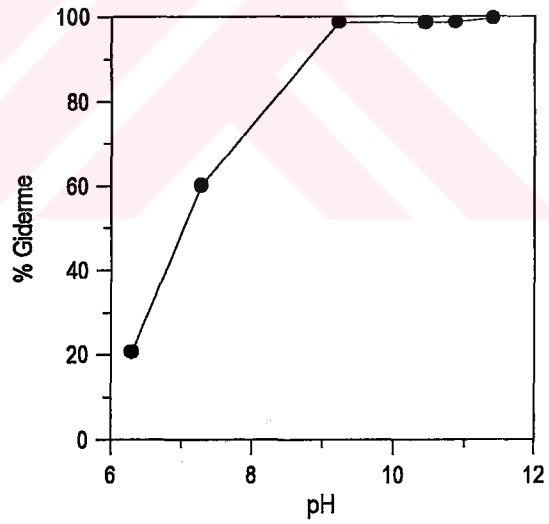
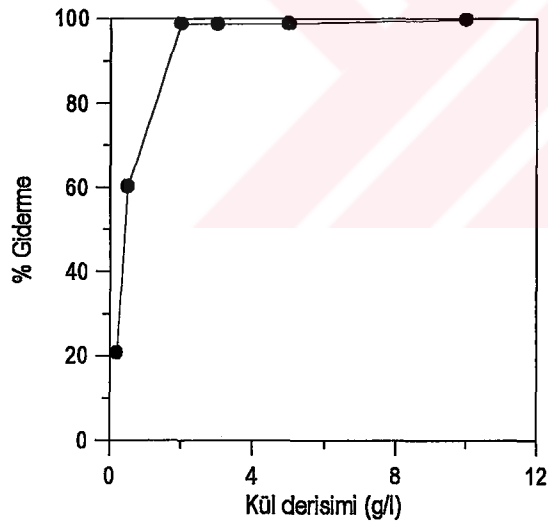
Bir saatlik çalkalama süresi sonunda ulaşılmış olan pH değerleri ile Pb^{2+} giderme oranları arasındaki ilişki incelendiğinde, çözeltinin pH değerinin 10’u aşmasının giderme oranlarında genel olarak düşüş yarattığı sonucuna varılmaktadır (Şekil 5.23-5.28). Bu olayın nedenini (5.2), (5.3), (5.4) ve (5.5) denklemleri uyarınca oluşabilen kompleks bileşiklere bağlamak mümkündür.

Pb^{2+} ve Cu^{2+} giderme oranlarının çözeltinin pH değerleriyle değişimleri kıyaslandığında, Pb^{2+} giderme işleminin genel olarak daha dar bir pH aralığında gerçekleştiği saptanmıştır.

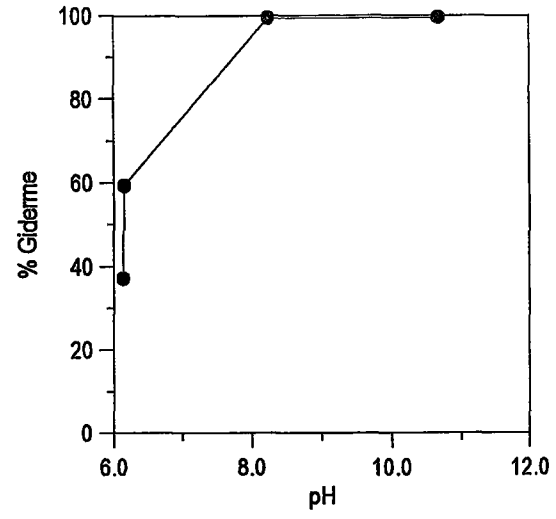
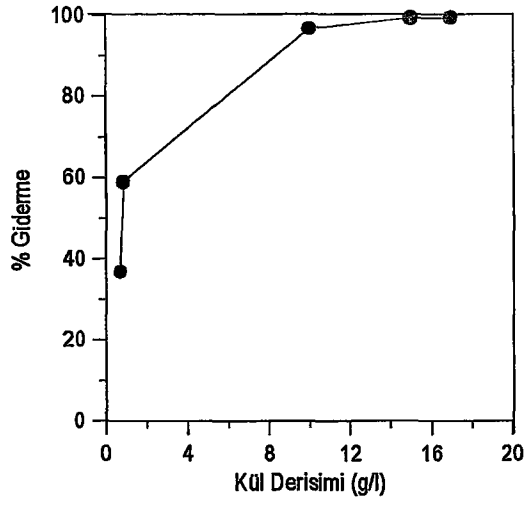
Uçucu kül numunelerinin maksimum Pb^{2+} giderme sağlayan derişimleri geniş bir aralıkta değişmektedir. Afşin-Elbistan uçucu külünün 0.075 g/l’lik derişimiyle çalışıldığında maksimum giderme sağlanırken; Çan uçucu külü kullanıldığında, maksimum gidermeye 3.5 g/l ‘lik çözeltiyle ulaşılabilmiştir. Cu^{2+} giderme işlemleri için ise bu aralık 0.2-10 g/l olarak saptanmıştır. O halde uçucu kül numunelerinin Pb^{2+} giderme etkinlikleri, Cu^{2+} giderme etkinliklerinden büyük olmuştur. Bu etki, mg



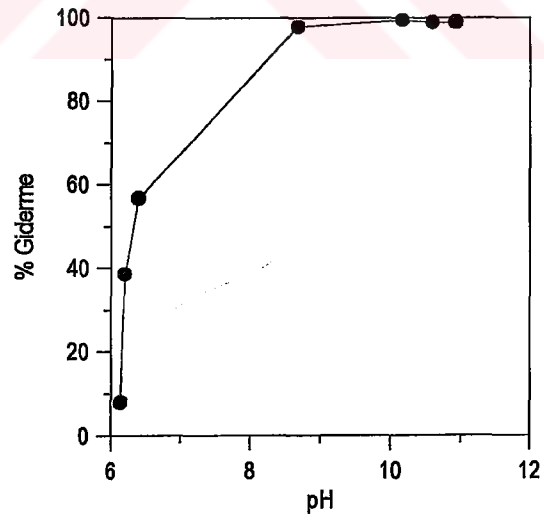
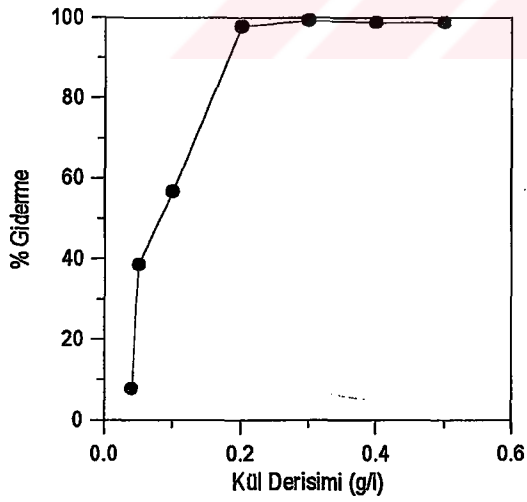
Şekil 5.16 Çayırhan Uçucu Kül Çözeltilisinin Derişimi ile pH Değerinin Cu^{2+} Gidermeye Etkileri



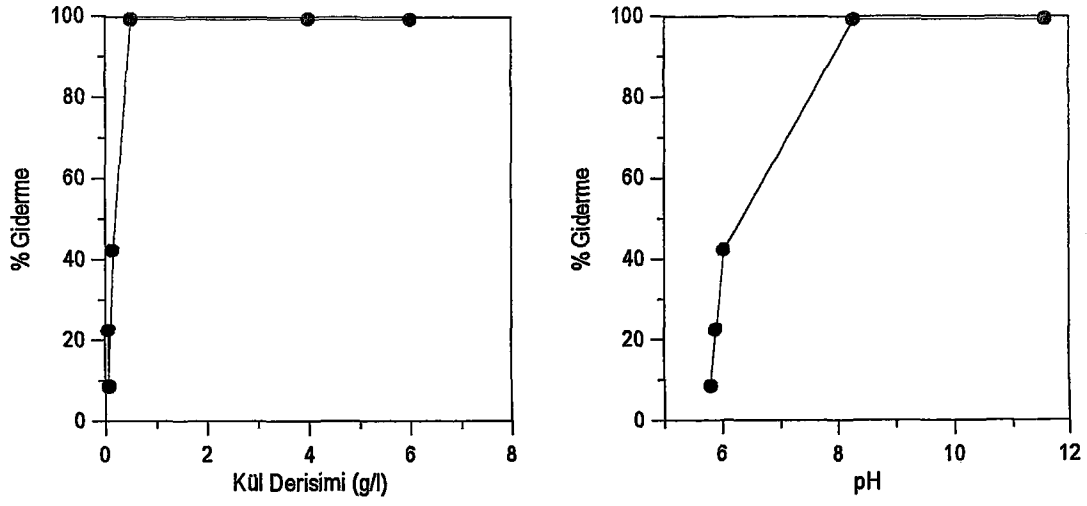
Şekil 5.17 Çatalağzı Uçucu Kül Çözeltilisinin Derişimi ile pH Değerinin Cu^{2+} Gidermeye Etkileri



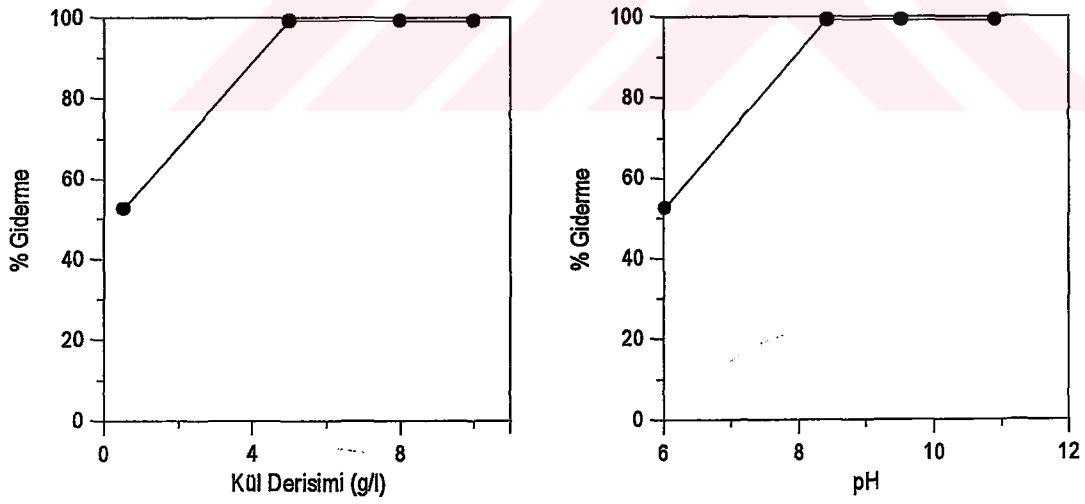
Şekil 5.18 Çan Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi ile pH Değerinin Cu^{2+} Gidermeye Etkileri



Şekil 5.19 Afşin-Elbistan Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi ile pH Değerinin Cu^{2+} Gidermeye Etkileri



Şekil 5.20 Orhaneli Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi ile pH Değerinin Cu^{2+} Gidermeye Etkileri

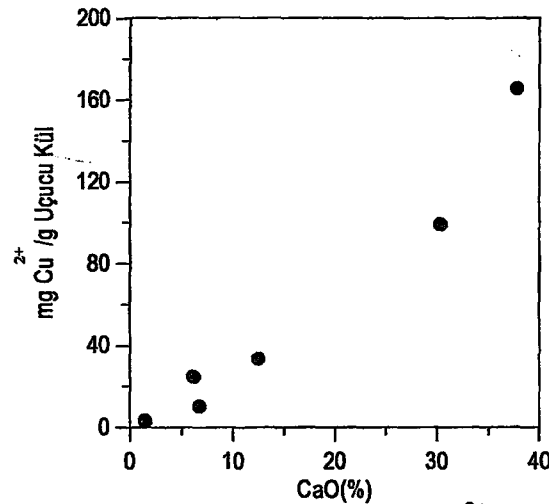


Şekil 5.21 Seyitömer Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi ile pH Değerinin Cu^{2+} Gidermeye Etkileri

M^{2+} / g uçucu kül oranlarının kıyaslanması sonucunda da görülmektedir. Uçucu kül numunelerinin Cu^{2+} giderme kapasiteleri, 3-166 mg Cu^{2+} /g uçucu kül aralığında değişirken, Pb^{2+} giderme kapasiteleri 42- 644 mg Pb^{2+} /g uçucu kül aralığında değişmektedir.

Uçucu kül numuneleri tek tek ele alındığında da, hepsinin Pb^{2+} giderme kapasiteleri, Cu^{2+} giderme kapasitelerinden çok daha fazladır. Hem Cu^{2+} , hem de Pb^{2+} giderme kapasiteleri en yüksek olan Afşin-Elbistan uçucu külünün bir gramı ile yaklaşık 166 mg Cu^{2+} giderilebilirken, 644 mg Pb^{2+} giderilebilmiştir. Cu^{2+} ve Pb^{2+} giderme kapasiteleri en düşük değerlere sahip olan uçucu kül numunesi ise Çan' dır. Bu numunenin bir gramı ile yaklaşık 3 mg Cu^{2+} giderilebilirken, 42 mg Pb^{2+} giderilebilmiştir. Bu durumun iki nedenden kaynaklandığı düşünülebilir. Birincisi, deneysel çalışmada kullanılmış olan 50 ppm derişimindeki Cu^{2+} ve Pb^{2+} içeren çözeltilerin pH değerlerinin farklı olmasıdır; Cu^{2+} iyonlarını içeren çözeltinin pH değeri 4.7 olduğundan, pH değeri 5.3 olan Pb^{2+} iyonlarını içeren çözeltiye oranla daha fazla uçucu kül harcanarak hidroksit oluşum pH aralıklarına ulaşılmıştır. Diğer neden ise, bakır ve kurşun atomlarının ağırlıkları arasındaki fark olabilir; kurşunun atom ağırlığının bakırinkine oranı yaklaşık 3.3 olduğundan, MOH^+ , $M(OH)_2^0$, $M(OH)_3^-$ veya $M(OH)_4^{2-}$ halinde çöken kurşunun kütlesi, bakırinkinin 3.3 katı olmaktadır.

Uçucu kül numunelerinin CaO içeriklerinin, Pb^{2+} giderme kapasitelerine etkileri Şekil 5.29'da görüldüğü gibi oldukça kuvvetlidir.



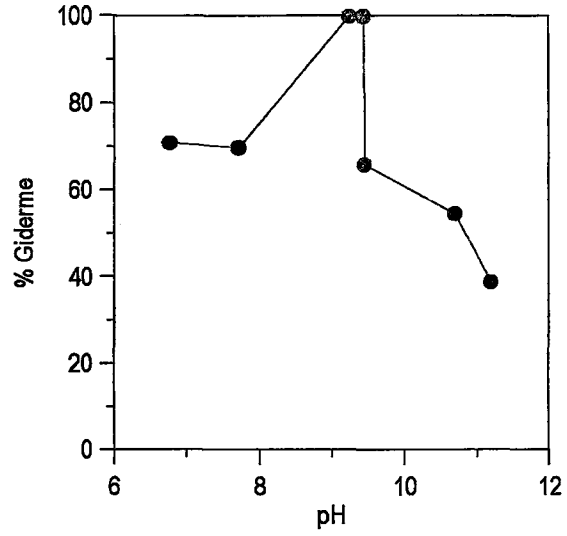
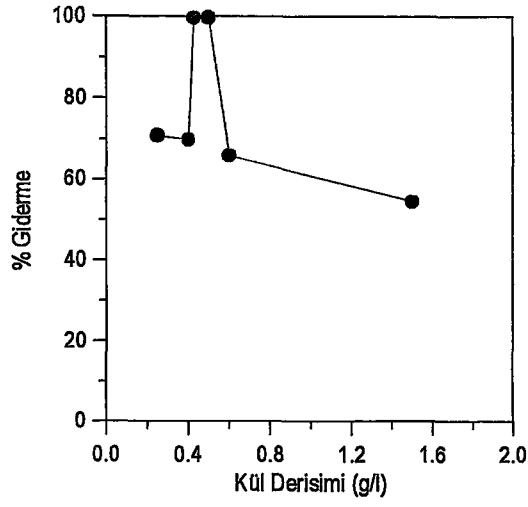
Şekil 5.22 Uçucu Kül Numunelerinin CaO İçeriklerinin Cu^{2+} Giderme Kapasitelerine Etkisi

Çakır [25] tarafından, Kütahya-Seyitömer termik santrali uçucu külü kullanılarak sudan Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} giderme çalışmaları yapılmıştır. Kimyasal bileşimi (CaO : % 9.44; SiO_2 : %59.09; Fe_2O_3 : % 12.06; Al_2O_3 : % 17.05; K_2O : % 1.59 ve MgO : % 1.33) olarak saptanmış olan bu uçucu kül, 0.5 g/l'lik derişimde ve 15 dakikalık süreyle 50 ppm' lik Cu^{2+} çözeltisiyle çalkalandığında sağlanan giderme % 45 olarak gerçekleşmiş ve ortamın pH değeri 8.2 olarak ölçülmüştür. Cu^{2+} giderme veriminin düşük olması nedeniyle, aynı araştırmacı uçucu küle kireç ilave ederek % 100' lük gidermeye ulaşabilmiştir.

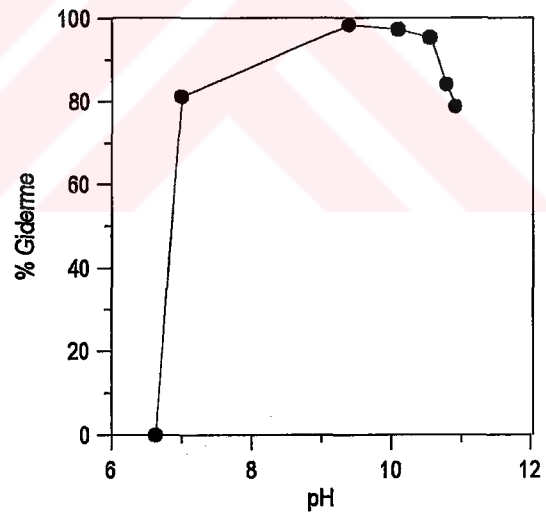
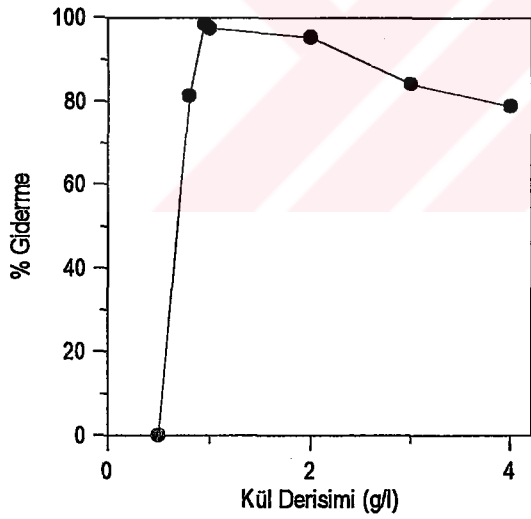
Sudaki Cu^{2+} and Pb^{2+} iyonlarının giderilmesinde kullanılmış olan uçucu kül numuneleri, süzölmek suretiyle çözeltiden ayrılıp 393 K'deki etüvde kurutulduktan sonra taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları çekilmiştir. Hiçbir işlem görmemiş olan uçucu kül numunelerine ait fotoğraflarla kıyaslandığında, uçucu kül tanecikleri üzerindeki çökeltiler net bir şekilde seçilebilmektedir. Şekil 5.30'da Pb^{2+} gidermede kullanılmış olan Seyitömer uçucu külünün fotoğrafı; Şekil 5.31'de hem Pb^{2+} hem de Cu^{2+} gidermede kullanılmış olan Çatalağzı uçucu külünün ayrı ayrı fotoğrafları; Şekil 5.32'de ise Cu^{2+} gidermede kullanılmış olan Orhaneli uçucu külünün fotoğrafları görölmektedir.

Cu^{2+} gidermede kullanılmış olan Orhaneli uçucu küline ait fotoğraflar incelendiğinde (Şekil 5.32), iğne yapılı bir çökeltilinin de varlığı fark edildiğinden 7500' lük büyütme yapılarak iğne yapı fotoğraflanmıştır. Bu bölgeye uygulanan EDS(Energy Dispersive Spectrometry) analizi sonucunda, iğne yapıyı oluşturan bileşiğin kalsiyum sülfat olduğı kanaatine varılmıştır. Orhaneli uçucu külünün kalsiyum derişimi yüksektir; Cu^{2+} iyonlarını oluşturmak amacıyla kullanılmış olan bakır sülfat çözeltisinden ve külün bileşiminden kaynaklanan sülfat iyonları da çözeltide mevcuttur.

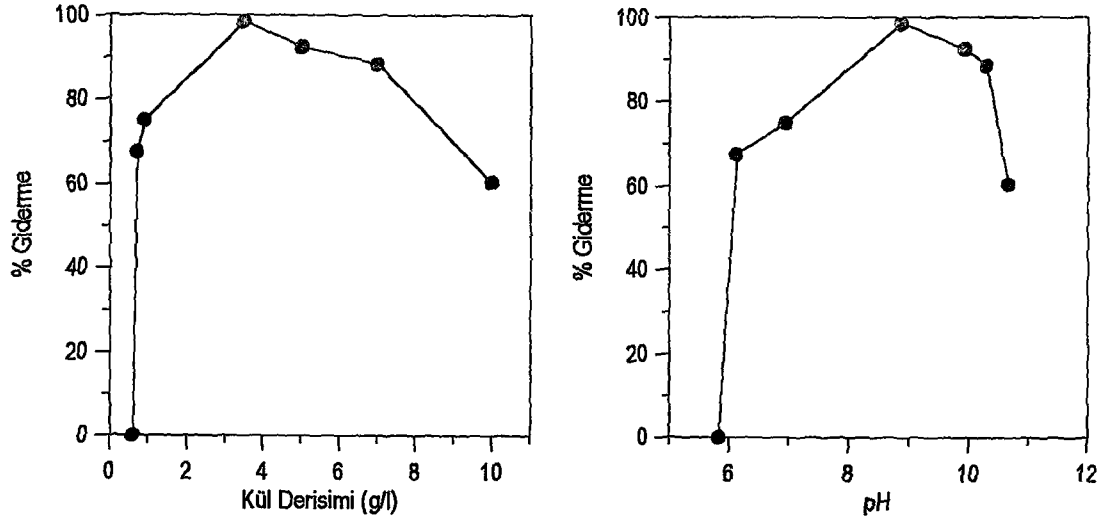
Cu^{2+} veya Pb^{2+} giderme işleminde kullanılmış olan uçucu kül numunelerinin x-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda hidroksit bileşikleri tesbit edilmiştir. Şekil 5.33' te görölen Seyitömer uçucu küline ait diyagramda $\text{Pb}(\text{OH})_2$ bileşiğinin varlığı saptanmıştır.



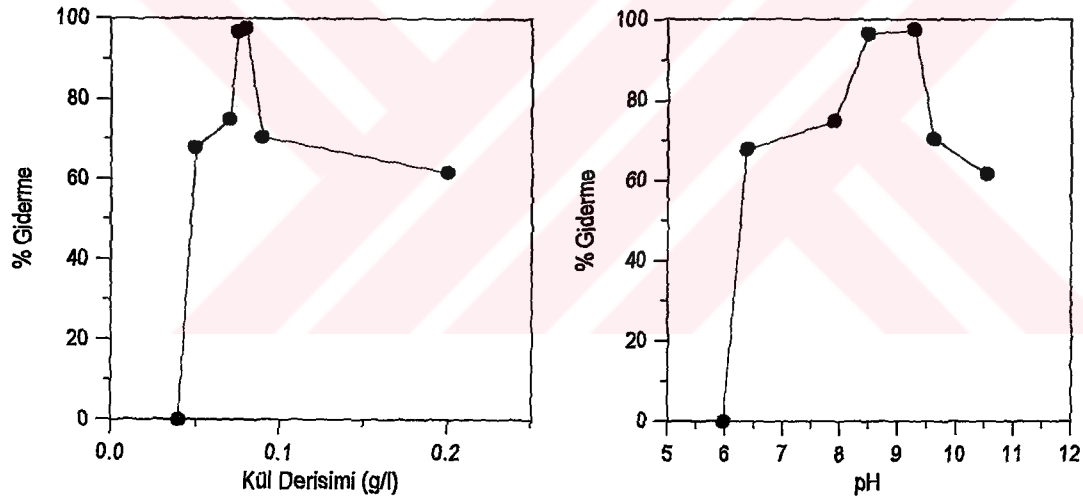
Şekil 5.23 Çayırhan Uçucu Kül Çözeltilisinin Derişimi ile pH Değerinin Pb^{2+} Gidermeye Etkileri



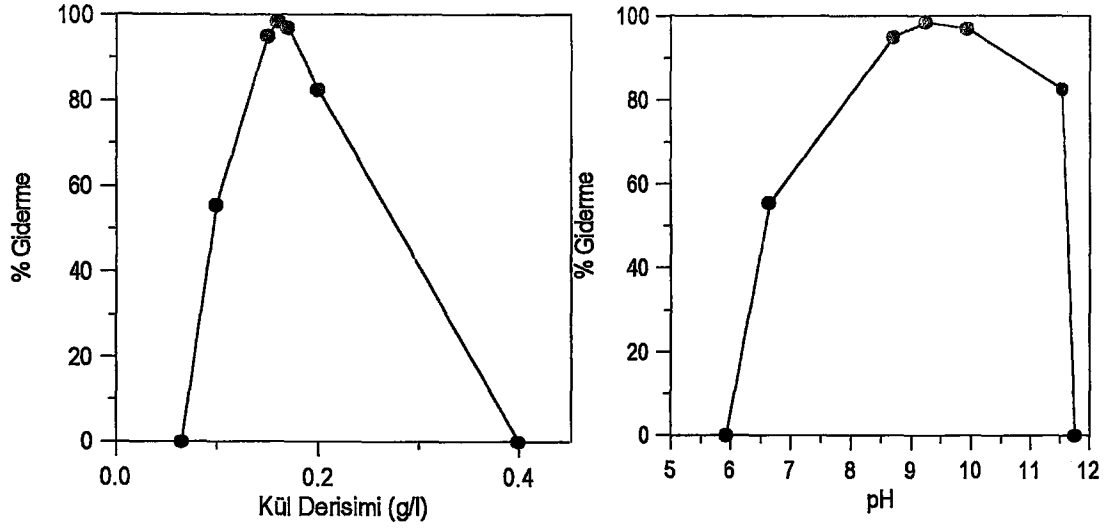
Şekil 5.24 Çatalağzı Uçucu Kül Çözeltilisinin Derişimi ile pH Değerinin Pb^{2+} Gidermeye Etkileri



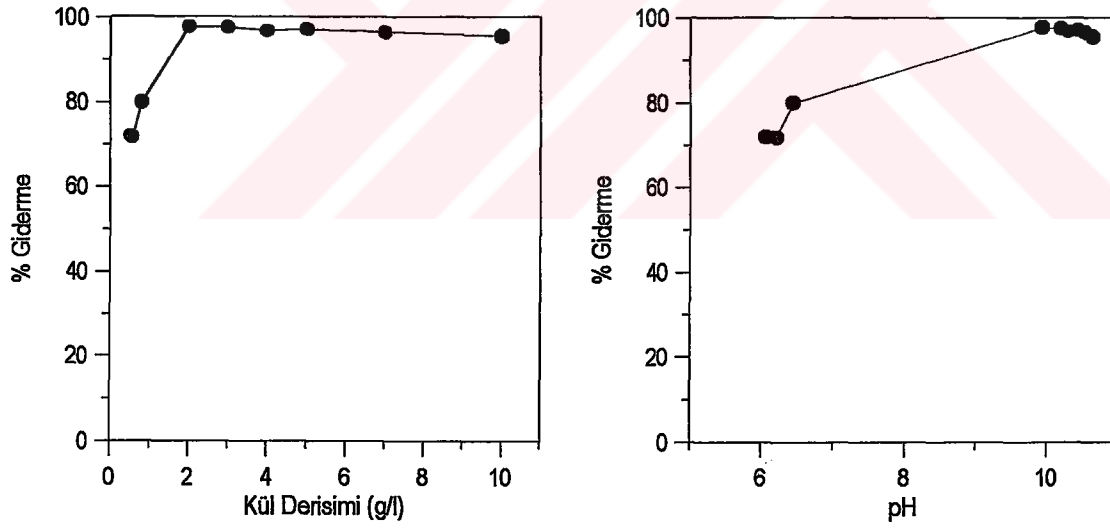
Şekil 5.25 Çan Uçucu Kül Çözeltilisinin Derişimi ile pH Değerinin Pb^{2+} Gidermeye Etkileri



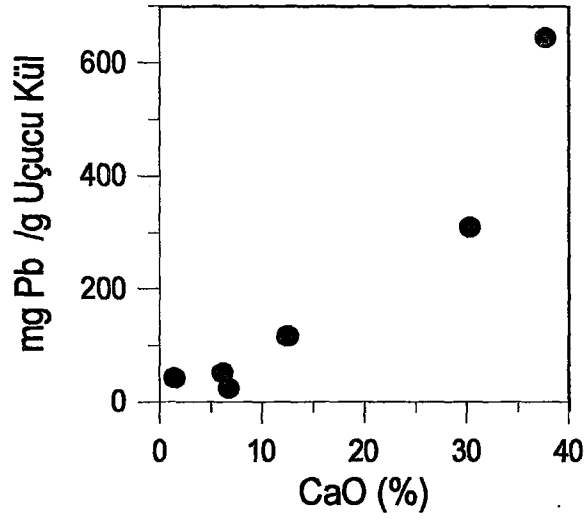
Şekil 5.26 Afşin-Elbistan Uçucu Kül Çözeltilisinin Derişimi ile pH Değerinin Pb^{2+} Gidermeye Etkileri



Şekil 5.27 Orhanlı Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi ile pH Değerinin Pb^{2+} Gidermeye Etkileri

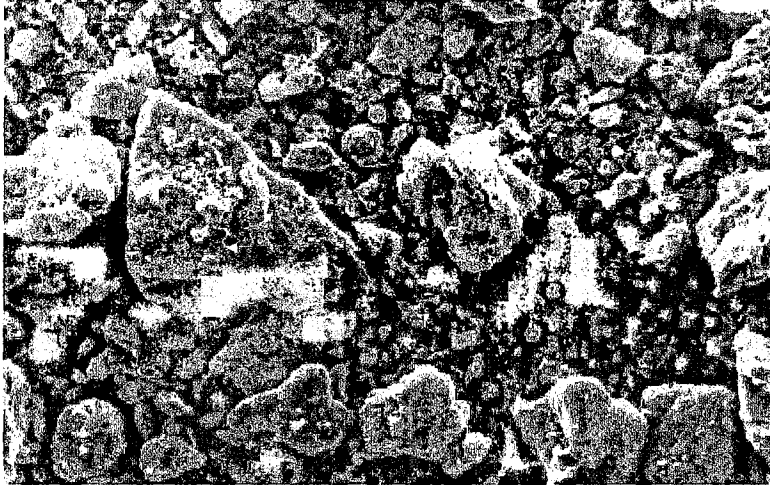


Şekil 5.28 Seyitömer Uçucu Kül Çözeltisinin Derişimi ile pH Değerinin Pb^{2+} Gidermeye Etkileri

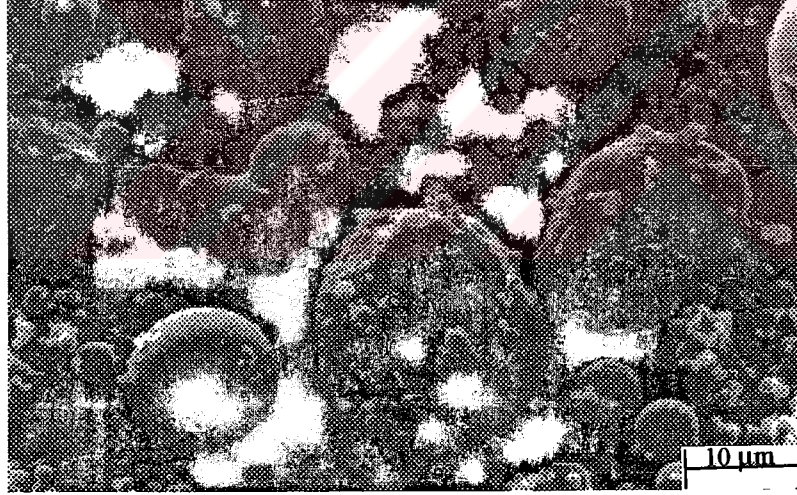
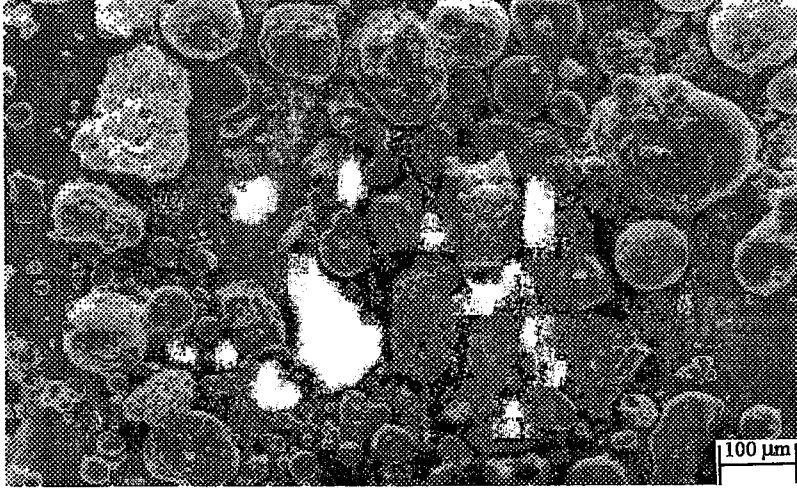


Şekil 5.29 Uçucu Kül Numunelerinin CaO İçeriklerinin Pb^{2+} Giderme Kapasitelerine Etkisi

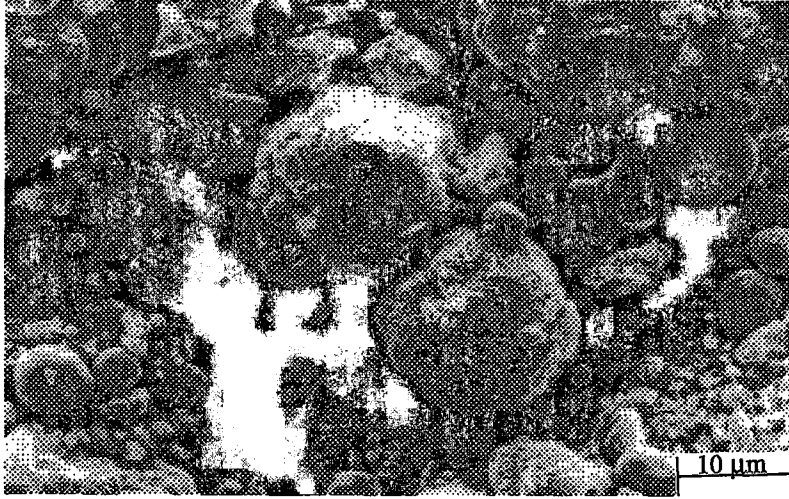
Şekil 5.34'te görülen Orhaneli uçucu külüne ait diyagramda ise bakırın iki farklı hidroksit bileşiğinin $[Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O]$ ve $Cu(OH)_2$ pikleri yer almaktadır.



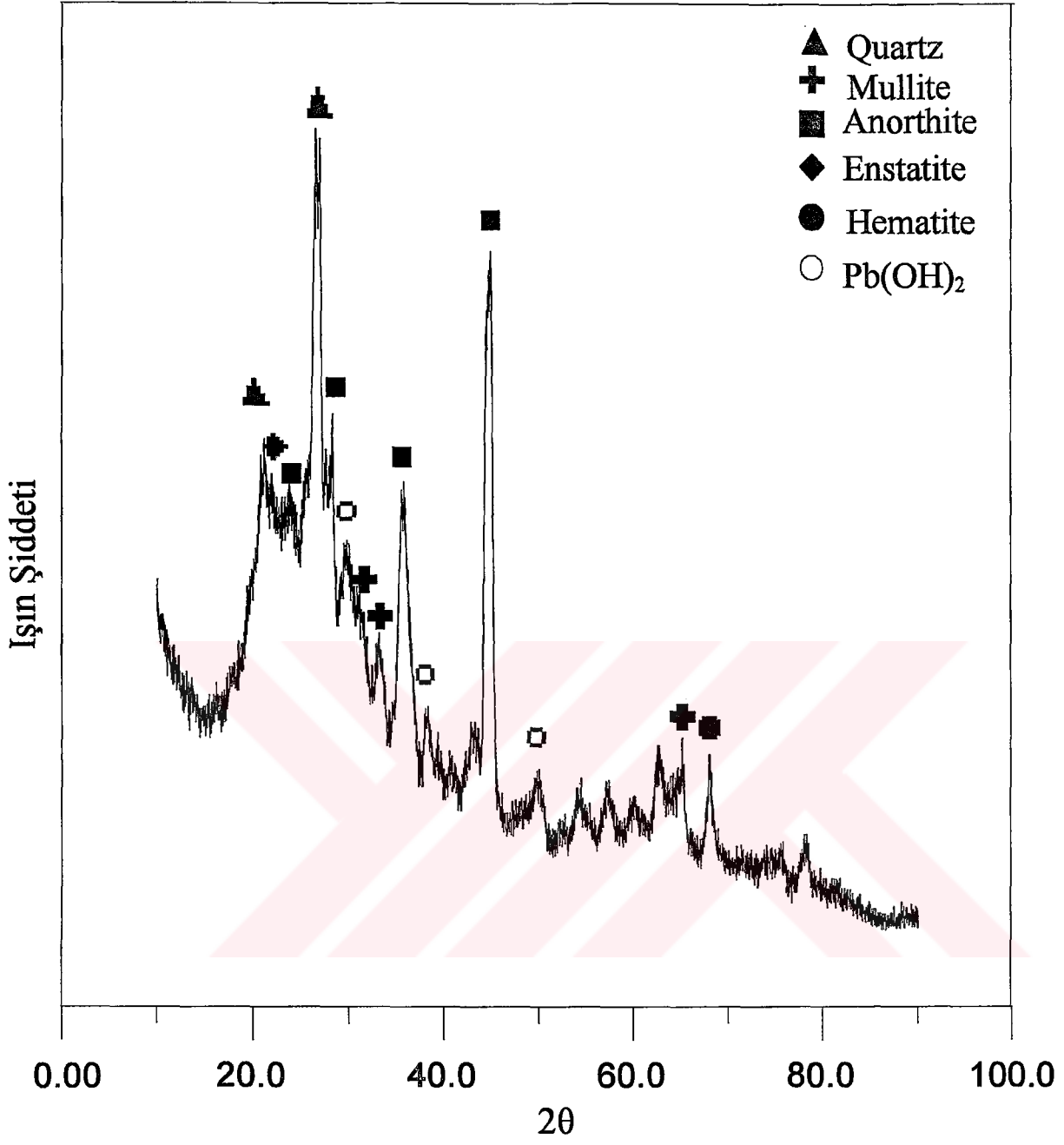
Şekil 5.30 Pb^{2+} Gidermede Kullanılan Seyitömer Uçucu Külünün X500 Büyütmedeki Görüntüsü



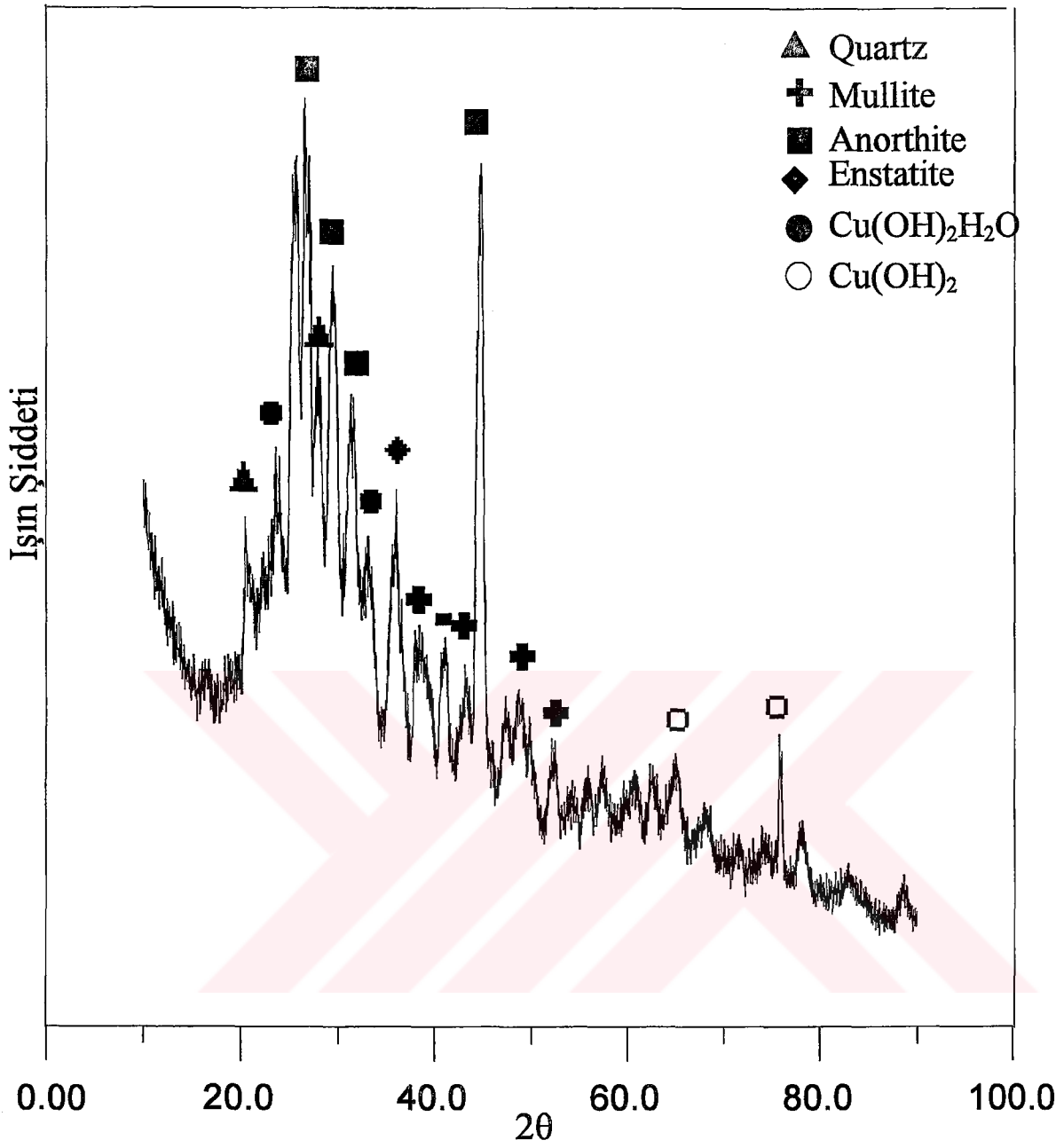
Şekil 5.31 Pb^{2+} ve Cu^{2+} Gidermede Kullanılan Çatalağzı Uçucu Külünün X200 ve X750 Büyütmelerdeki Görüntüleri



Şekil 5.32 Cu^{2+} Gidermede Kullanılan Orhaneli Uçucu Külünün X750 ve X7500 Büyütmelerdeki Görüntüleri



Şekil 5.33 Pb²⁺ Gidermede Kullanılmış Olan Seyitömer Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı



Şekil 5.34 Cu²⁺ Gidermede Kullanılmış Olan Orhaneli Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuçlar

Türkiye’de üretilen uçucu küllerin sulardan bakır(Cu^{2+}) ve kurşun(Pb^{2+}) uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla yapılan bu çalışmada aşağıda özetlenen sonuçlar elde edilmiştir:

1. Uçucu kül çözeltilerinin çalkalama süresinin 60 dakikayı aşması, çözeltilerin pH değerlerinde genel olarak büyük değişiklikler meydana getirmemiştir.
2. Aynı derişimlerdeki farklı uçucu kül çözeltilerinin pH değerleri önemli farklılıklar göstermektedir; ancak, artan derişimle bu farklar azalmaktadır.
3. Uçucu kül numunelerinin CaO içeriklerinin, çözeltilerin pH değerlerine olan etkileri, toplam alkali içeriklerine kıyasla daha fazla olmaktadır.
4. Uçucu kül numunelerinin her bir gramının giderdiği Cu^{2+} miktarı 3-166 mg arasında, Pb^{2+} miktarı ise 42-644 mg arasında değişmekte ve numunelerin CaO içerikleriyle orantılı olarak artmaktadır.
5. Çözeltinin pH değerinin 10’u aşması Pb^{2+} giderme oranlarında genel olarak düşüş yaratmıştır.
6. Tüm uçucu kül numunelerinin mg M^{2+} /g uçucu kül olarak hesaplanan giderme kapasiteleri kıyaslandığında, Pb^{2+} giderme kapasitelerinin, Cu^{2+} giderme kapasitelerinden çok daha fazla olduğu saptanmıştır.
7. Uçucu kül numunelerinin fiziksel özellikleri ile Cu^{2+} ve Pb^{2+} giderme etkileri arasında ilişki kurulamamıştır.

8. Uçucu kül numunelerinin adsorpsiyon yoluyla Cu^{2+} ve Pb^{2+} giderme özellikleri saptanamamıştır. Cu^{2+} ve Pb^{2+} giderme mekanizması olarak hidroksitleri halinde çökme gözlemlenmiştir.

Öneriler

1. Bu çalışmada kullanılmış olan uçucu kül numunelerinin fiziksel özellikleri ayrıntılı bir şekilde araştırılmış olmasına karşın, sulardan ağır metal giderme konusundaki etkileri konusunda bir bilgi edinilememiştir. Ancak, adsorpsiyon yoluyla giderme konusuna yoğunlaşılması halinde, fiziksel özelliklerin etkileri görülebilir.
2. Uçucu kül numuneleri bu çalışmada kullanılmadan önce hiçbir ön işleme uğratılmamıştır. Tane boyutu sınıflandırılması veya kalıntı karbonun giderilmesi gibi bazı basit ön işlemlerin giderme verimlerine etkileri araştırılabilir.
3. Bu çalışmada kullanılmış olan uçucu kül numunelerinin hemen hemen hepsinin bazik karakterli olduğu tespit edilmiş ve bu nedenle ilave reaktif gereksinim duyulmaksızın hidroksit çöktürmesi sağlanmıştır. Ancak; asidik özelliği ağır basan uçucu küller kullanmak suretiyle bilhassa düşük pH değerlerinde etkin olan adsorpsiyon mekanizması ve buna bağlı parametreler incelenebilir.
4. Ayrıca; ağır metal iyonlarının bir arada olduğu endüstriyel atık sulardan gidermede uçucu kül numunelerinin kullanılabilirliği araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Shibaoka, M., Ramsden, A. R., Microscopic Investigation of the Behaviour of Inorganic Material in Coal During Combustion, *Proceedings of the International Conference on Ash Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gases* (R.W. Breyers, ed.), New Hampshire, pp. 3-19, June 26-July 1, 1977.
- [2] Toroz, H., Afşin – Elbistan Termik Santrali Uçucu Küllerinin Yapı Malzemesi Olarak Kullanılabilirliği, *Y. Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen. Bil. Ens., Haziran 1987, İstanbul.
- [3] Anderson, M., Jackson, G., The Benefication of Power Station Coal and Its Use in Heavy Clay Ceramic, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, Volume 82, no.2, pp. 50-55, 1993.
- [4] Berkovitz, N., *The Chemistry of Coal*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1985.
- [5] Ergüt. Ş., Seyitömer Termik Santral Atık Uçucu Küllerinin Sinterleşme Karakterizasyonu, *Y. Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen. Bil. Ens., Haziran 1994, İstanbul.
- [6] Boybay, M., Arslan, M., Türkiye Termik Santralleri Uçucu Küllerinin Özellikleri, *İ.T.Ü. 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu*, 1990.
- [7] Kronberg, B. I., Brown, J. R., Fyfe, W. S., Pierce, M., Winder, C. G., Distributions of Trace Elements in Western Canadian Coal Ashes, *Fuel*, Vol. 60, No.1, pp. 59-63, 1981.
- [8] Manz, O.E., Worldwide Production of Coal Ash and Utilization in Concrete and Other Products, 1996.
- [9] Baradan, B., *Y. Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye, 1994.
- [10] ACI Committee 226, Use of Fly Ash in Concrete, *ACI Materials Journal*, pp.381-409, September-October, 1987.
- [11] Fly Ash and Row or Calcined Natural Puzzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete, ASTM C 618-80, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 14, pp. 381-384, 1980.
- [12] Sintered PFA as a Light Weight Aggregate, *PFA Data Book*, Cent. Elec.Gen. Board, 1974, England.
- [13] TS 639, Uçucu Küller, *TSE*, Nisan, 1975.

- [14] Totyay. M., Termik Santral Küllerinin   imento ve Beton Katkı Maddesi Olarak Kullanılma İ  kanlarının Etüd ve Envanter Projesi Sonuç Raporu, Ankara, 1980.
- [15] Kamışlı, F., Uçucu Küllerin Adsorplama   zelliklerinin İncelenmesi, *Y. Lisans Tezi*, F.  ., Elazığ, 1989.
- [16] Markov, R., *NIT Energa Project*, Sofia, Bulgaria, 1990.
- [17] Erdinç, M., Uçucu K  ll   Betonlarda Dayanım ve Beton Ge  irimsili  i, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.  . İnşaat Fakültesi, Haziran 1995.
- [18] Ulubaş, T., Arık, İ.  ., Uçucu Külün Kullanım Alanları, *Bitirme   devi*, İ.T.  . Kimya-Metalurji Fak., 1998, İstanbul.
- [19] Fly Ash and Row or Calcined Naturel Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete1, ASTM C 618-80, *Annual Book of ASTM Standarts*, Vol.14, pp. 381-384, 1980.
- [20] Yayla, N., Enerji Tüketimi Açısından Kent Karayolu A  ı Planlaması, *Kent Planlamada Enerji Korunumu Semineri*, İstanbul.
- [21] Egemen, E., Yurteri, C., Kömür Yakıtlı Termik Santrallerden Kaynaklanan Uçucu Küllerin   evresel Etkileri,   evre Mühendisliği Bölümü, Ankara, 1994.
- [22] Esin, J., Linyite Dayalı Santrallerde Enerji   retimi ve   evre, *2000'li Yıllara Doğru Linyit Sektörümüz Sempozyumu*, Ankara, 1994.
- [23] Vorres, K. S., *Mineral Matter and Ash in Coal*, Americal Chemical Society, Washington, 1984.
- [24] T  nay, O., Taş, R., Orhan, D., Factors Affecting The Performance of Hydroxide Precipitation of Metals, *46th Purdue University Industrial Waste Conference Proceedings*, 1992.
- [25]   akır, S., Endüstriyel Atık Sulardan Ni (II), Cd (II), Zn (II) ve Cu (II) Metal İyonlarının Uçucu Kül, Baca Tozu ve Klinoptilolit Kullanılarak Uzaklaştırılması, *Y. Lisans Tezi*, 19 Mayıs Üniversitesi, Fen. Bil. Ens., Samsun, 1997.
- [26] Eckenfelder, W. W., 1980, Coagulation and Precipitation, *Principles of Water Quality Management*, CBI Publishing Company, Inc, 476-471.
- [27] Tchobanoglous, G., Burton, F. L., *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, 3rd Edition, McGraw Hill Inc. Singapore, pp. 1334, 1991.
- [28] Coşkun, S., Sulardan Kurşunun Kil Mineralleri Kullanılarak Adsorpsiyonu, *Y. Lisans Tezi*, İ.T.  . Fen. Bil. Ens., 1998.

- [29] Gündüz, T., Toksik Metaller, Çevre Sorunları, s. 130-146, Ankara, 1994.
- [30] Tümen, F., Bildik, M., Boybay, M., Cici, M., Solmaz, B., Ergani Bakır İşletmesi Katı Atıklarının Kirlilik Potansiyeli, ISSN 1010-7606. *Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi*, C. 16. S.1. s. 43., 1992.
- [31] Kelly, M., Mining and the Freshwater Environment, Elsevier Applied Science, London, 1991.
- [32] Beyazıt, N., Peker, İ., Atık Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Giderim Yöntemleri, *Kayseri 1. Atık Su Sempozyumu*, Bildiri Kitabı, s. 209-215, 1998.
- [33] DPT, Bakır, VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 1995.
- [34] SCS6, *Rational Use of Potential Scarce Metals*, pp. 75-79, 1976.
- [35] Patterson, J. W., *Industrial Wastewater Treatment Technology*; Butterworths, Boston, 1985.
- [36] Eckenfelder, W. W., *Industrial Water Pollution Control*; McGraw Hill International Editions, New York 1989.
- [37] Orhon, D., Endüstriyel Atık Suların Ön Arıtılması; Ön Arıtmanın Projelendirilmesi, *İSO-SKATMK*, s.136, İstanbul, 1991.
- [38] Musterman, J. L., Eckenfelder, W. W., *Activated Sludge Treatment of Industrial Wastewater*, 1987.
- [39] Şengül, F., Müezzinoğlu, A., Çevrede İz Elementler, *Çevre Kimyası*, s. 232-235, İzmir, 1993.
- [40] Perry, J. J., Guthrie, E. F., Heavy Metals, *Introduction to Environmental Toxicology*, pp. 34-43, U.S.A., 1980.
- [41] IPCS, Cadmium, *Environmental Health Criteria*, pp. 17-50, Genova, 1992.
- [42] Kutsal, T., Aksu, Z., Atıksulardaki Kurşun (II), Krom (VI) ve Bakır (II) İyonlarının Giderilmesinde "Bacillus Subtilis" in Kullanılması, *Ekoloji Çevre Dergisi*, sayı 20, İstanbul, 1996.
- [43] Chang, R., *Chemistry*, McGraw Hill, Inc. 4th. Ed., 1991.
- [44] Vernet, J. P., *Heavy Metals in the Environment*, Elsevier, Amsterdam, New York, 1991.
- [45] Uslu, O., Kestioğlu, K., Granül Aktif Karbonla Ağır Metal Giderimi, 7. *Türk-Alman Çevre Mühendisliği Sempozyumu*, İstanbul, 1988.
- [46] Taşlı, R., Metallerin Hidroksit Çöktürmesine Etkili Faktörler, *Y. Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen. Bil. Ens., 1989.

- [47] Şengül, F., Endüstriyel Atık Suların Özellikleri ve Arıtılması, İzmir, 1991
- [48] Ardah, Y., Endüstriyel Atık Sulardan Ağır Metallerin Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması, *Y. Lisans Tezi*, Samsun. 1990.
- [49] Masters, G. M., *Hazardous Wastes Treatment Technologies*, Introduction to Environmental Engineering and Science, 256-258, U.S.A.,1991.
- [50] Aksu, Z., Kutsal, T., Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesinde Mikroorganizmaların Kullanılması, *Çevre Sempozyumu*, Tebliğ Özetleri, Çevre ve İnsan 1, 1986.
- [51] Gül, R., Ceylen, Z., Kil Mineralleri Vasıtasıyla Civa Gideriminin Araştırılması; *Çevre Sempozyumu*, s. 548-554, Erzurum, 1995.
- [52] *Türkiye Linyit Envanteri*, M.T.A Yayınları, No:196, Ankara, 1986.
- [53] Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, *Enerji Raporu*, Ankara, 1997.
- [54] *Annual Book of ASTM Standarts*, Part 13, Method C-25-72,1977.
- [55] *Merck Reagents*, Complexometric Assay Methods with Titriplex, pp. 30-47, 72-73, 1982.
- [56] *Annual Book of ASTM Standarts*, Part 26, D 2795-63, Analysis of Coal and Coke Ash, 1997.
- [57] Özkan, O.T., Kınıkoğlu, S., Taşar, M.S., Seramik Hammaddelerine Uygulanan Kimyasal Analiz ve Test Metodları, *Tübitak Marmara Bil.ve End. Arş. Ün.*, Proje No.03-1601-7801,1979.
- [58] Webb, P.A., Orr C., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instruments Corporation, U.S.A., 1997.
- [59] Vorres, K.S., Prediction of Ash Melting Behaviour from Coal Ash Composition, *Analytical Methods for Coal and Coal Products*, (C.Karr, ed.), Academic Press, New York, Vol.13, 1978.
- [60] Ricou, P., Lecuyer, I., Le Cloirec, P., Influence of pH on Removal of Heavy Metallic Cations by Fly Ash in Aqueous Solution, *Environmental Technology*, Vol. 19, pp. 1005-1016, 1998.
- [61] Ricou, P., Lecuyer, I., Le Cloirec, P., Removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} by Adsorption on Fly Ash and Fly Ash/Lime Mixing, *Proc. Special. Conf. Chem. Prog. Ind. And Env. Manag.*, Cape Town, South Africa, Sep. 8-10, 1997.
- [62] Bye G.C., McEvoy M., and Malati M.A., Adsorption of Copper(II) Ions From Aqueous Solution by Five Silica Samples, *J. Chem. Tech. Biotech.*, No 32, pp. 781-789, 1982.
- [63] Benjamin, M. M., Leckie, J.O., Multiple-Site Adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on Amorphous Iron Oxyhydroxide, *J. Colloid Interface Sci.*, No 79, pp. 209-221, 1981.

- [64] **Tewari, P.H., Campbell, A.B., Woon Lee,** Adsorption of Co^{2+} by Oxides from Aqueous Solution, *Can., J. Chem.*, No 50, pp. 1642-1648, 1972.
- [65] **Hohl, H., Stumm, W.,** Interaction of Pb^{2+} with Hydrous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, *J. Colloid and Interface Sci.*, No 55, pp. 281-288, 1976.
- [66] **Elliott, H.A., Huang, C.P.,** Adsorption Characteristics of Some Cu(II) Complexes on Alumino Silicates, *Water Res.*, No 15, pp. 849-855, 1981.
- [67] **Huang, C.P., Rhoads, E.A.,** Adsorption of Zn(II) on to Hydrous Alumina Silicates, *Colloid and Interface Sci.*, No 131, pp. 289-306, 1989.
- [68] **Dimitrova, S.V.,** Metal Sorption on Blast-Furnace Slag, *Water Res.*, No 30, pp. 228-232, 1996.
- [69] **Elliott, H.A., Liberati, M.R., Huang C.P.,** Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils, *J. Env. Qual.*, Vol. 15, pp. 214-219, 1986.
- [70] **Stumm, W.,** *Chemistry of the Solid Water Interface- Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*, John Wiley and Sons, Inc., pp. 428, 1992.
- [71] **Baes, C.F., Mesmer, R.E.,** *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley and Sons, pp. 489, 1976.
- [72] **Charlot, G.,** *Les reactions chimiques en solution, L' analyse qualitative minerale*, Masson et Cie ed., 6^e ed., 1969.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında İstanbul'da doğdu. İlk öğrenimini Halil Bedii Yönetken İlköğretim Okulu'nda tamamladı. Orta öğrenimini Özel Tercüman Lisesi ve lise öğrenimini F.M.V Özel Ayazağa Işık Lisesi'nde tamamladı. 1993 yılında girdiği İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi , Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1998 yılında mezun oldu. 1998 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü' ne girmeye hak kazanan Kimya Müh. Tuğba Ulubaş, Kimya Mühendisliği Programı'nda Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir.

