

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PIRINÇ KABUĞU KÜLÜNDEN, NANO GÖZENEKLİ KALSİYUM SİLİKAT  
ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE AĞIR METAL  
ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Milad POURSHAKİBA**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya Mühendisliği Programı**

**MAYIS 2012**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PIRİNÇ KABUĞU KÜLÜNDEN, NANO GÖZENEKLİ KALSİYUM SİLİKAT  
ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE AĞIR METAL  
ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Milad POURSHAKİBA  
(506081036)**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Özgül TAŞPINAR**

**MAYIS 2012**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **506081036** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Milad POURSHAKİBA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜNDEN, NANO GÖZENEKLİ KALSİYUM SİLİKAT ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE AĞIR METAL ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Prof. Dr. Özgül TAŞPINAR**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. Reha YAVUZ**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Ülker BEKER**      .....

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi :**      **12 MAYIS 2012**

**Savunma Tarihi :**      **21 MAYIS 2012**



## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tez programının yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön vererek yardım ve bilgi konusunda bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, sayın Prof. Dr. Özgül TAŞPINAR'a içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyerek, Tüm öğrenim hayatım boyunca devamlı yanımda olan ve benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen, kendilerinden çok beni düşünen sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca sadece iyi günümde değil kötü günümde de yanımda olacak olan, yaşamımın her anında olduğu gibi tez çalışmalarım da beni yalnız bırakmayan kıymetli eşim Sonia YARİKHAH'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni her zaman destekleyen arkadaşlarıma en içten saygılarımı sunarım.

Mayıs 2012

Milad POURSHAKİBA  
(Kimya Mühendisi)





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
KISALTMALAR .....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY .....	xvii
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORİK BİLGİLER.....</b>	<b>3</b>
2.1 Kalsiyum Silikat.....	3
2.1.1 Nano yapıli kalsiyum silikatların genel kullanım alanları .....	5
2.2 Pirinç Kabuğu ve Pirinç Kabuğu Külü Hakkında Genel Bilgi .....	7
2.2.1 Pirinç kabuğu .....	7
2.2.2 Pirinç kabuğu külü .....	10
2.2 Adsorpsiyon .....	13
2.3 Adsorpsiyon Prensipleri .....	14
2.4 Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri.....	15
2.4.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi .....	18
2.4.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	20
2.5 Su Kirliliği ve Önemi .....	20
2.6 Ağır Metaller.....	21
2.6.1 Bakır.....	22
2.6.2 Kurşun.....	24
2.6.3 Çinko.....	25
2.7 Analiz Sürecinde Kullanılan Cihazlar Hakkında Teorik Bilgi .....	26
2.7.1 Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR).....	26
2.7.2 Geçirimli elektron mikroskobu analizleri (TEM) .....	27
2.7.3 Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) .....	28
2.7.4 Yüzey alanı ölçüm cihazı (ASAP) .....	28
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>29</b>
3.1 Nano Gözenekli Kalsiyum Silikatın Üretimi ve Karakterizasyonu .....	29
3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	30
3.3 Kullanılan Araç ve Gereçler.....	30
3.4 Çalışma Yöntemi.....	31
3.4.1 Kalsiyum silikat üretimi için çözeltilerin hazırlanması .....	31
3.4.2 %8 mol kalsiyum klorür fazlası için yapılan hesaplamalar .....	32
3.4.3 Kalsiyum silikat numunelerinin yıkama işlemi.....	32
3.4.4 Deneyin yürütülüşü .....	32
3.5 Analiz Yöntemleri.....	33
3.5.1 Su va spacer ile ayrı ayrı yıkanan kalsiyum silikatın yüzey özelliklerinin saptanması .....	33
3.5.2 X-Ray spektrumu .....	34

3.5.3 Tane boyutu analizi .....	34
3.6 Adsorpsiyon Çalışmaları .....	34
<b>4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ .....</b>	<b>35</b>
4.1 Tanecik Boyutu Deneyleri .....	35
4.2 Üretilen Kalsiyum Silikatların Yüzey Karakterizasyonu .....	35
4.3 Taneciklerin Oluşturduğu Şebekelerin İncelenmesi .....	37
4.3.1 Spacer ile yıkanan kalsiyum silikat numuneleri .....	37
4.3.2 Su ile yıkanan kalsiyum silikat numuneleri .....	40
4.4 Spacer ile Yıkanarak Elde Edilen Kalsiyum Silikat İçin Adsorpsiyon Çalışmaları .....	43
4.4.1 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu .....	44
4.4.1.1 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi .....	44
4.4.1.2 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna pH'ın etkisi .....	45
4.4.1.4 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri .....	47
4.4.2 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonu .....	48
4.4.2.1 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi .....	48
4.4.2.2 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna pH'ın etkisi .....	49
4.4.2.3 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi .....	50
4.4.2.4 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri .....	51
4.4.3 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonu .....	53
4.4.3.1 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi .....	53
4.4.3.2 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna pH'ın etkisi .....	54
4.4.3.3 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi .....	55
4.4.3.4 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri .....	56
4.5 Su ile Yıkanarak Elde Edilen Kalsiyum Silikat İçin Bakır İzoterm Çalışmaları .....	57
4.5.1 Su ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri .....	57
4.6 FTIR Spektroskopisi ile Adsorpsiyonun İncelemesi .....	59
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>65</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>67</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>73</b>

## **KISALTMALAR**

<b>CS</b>	: Kalsiyum Silikat
<b>NCS</b>	: Nano Kalsiyum Silikat
<b>FTIR</b>	: Fourier Transform Infrared
<b>AAS</b>	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
<b>TEM</b>	: Geçirimli Elektron Mikroskobu Analizleri
<b>SPACER</b>	: Dietilen glikol



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 1.1</b> : Çesitli pirinç kabuğu küllerinin kimyasal içerikleri .....	11
<b>Çizelge 2.1</b> : 700°C’de 10 saat süreyle yakılmış pirinç kabuğu külünün kimyasal analizi .....	12
<b>Çizelge 4.1</b> : BET yüzey alanı ölçümleri, adsorpsiyon ortalama gözenek çapı ve şebeke içindeki kanal (boşluk) çapları .....	36
<b>Çizelge 4.2</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi .....	44
<b>Çizelge 4.3</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna pH’ın etkisi.....	45
<b>Çizelge 4.4</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi .....	46
<b>Çizelge 4.5</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Langmuir izoterm değerleri.....	47
<b>Çizelge 4.6</b> : Spacer ile yıkanmış Kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi .....	48
<b>Çizelge 4.7</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna pH’ın etkisi.....	49
<b>Çizelge 4.8</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi .....	50
<b>Çizelge 4.9</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri .....	51
<b>Çizelge 4.10</b> : Spacer ile yıkanmış Kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi .....	53
<b>Çizelge 4.11</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna pH’ın etkisi.....	54
<b>Çizelge 4.12</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi .....	55
<b>Çizelge 4.13</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri.....	56
<b>Çizelge 4.14</b> : Su ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri.....	58



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1	: Açık şebeke yapıda, nano yapılı kalsiyum silikatın SEM görüntüsü. ....	7
Şekil 2.2	: Pirinç tanesinin yapısı. ....	8
Şekil 2.3	: Pirinç kabuğu kesitinin SEM'deki görüntüsü. ....	9
Şekil 2.4	: Pirinç kabuğunun dış yüzeyinin SEM'deki görüntüsü. ....	9
Şekil 2.5	: Pirinç kabuğunun 700°C'de 10 saat statik hava altında yakılması sonucu elde edilen pirinç kabuğu külünün SEM görüntüsü. ....	11
Şekil 2.6	: Adsorpsiyon izotermelerinin altı karakteristik tipi. ....	16
Şekil 3.1	: Pirinç kabuğu külünden Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> çözeltisinin üretim şeması. ....	30
Şekil 3.2	: Kalsiyum silikat üretim akım şeması. ....	33
Şekil 4.1	: Toplam 28 mL çözme suyunun kullanıldığı üretimdeki kalsiyum silikat tane dağılım eğrisi. ....	35
Şekil 4.2	: kalsiyum silikatın X-Ray grafiği. ....	36
Şekil 4.3	: Spacer ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü. ....	38
Şekil 4.4	: Spacer ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü. ....	38
Şekil 4.5	: Spacer ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü. ....	39
Şekil 4.6	: Spacer ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü. ....	39
Şekil 4.7	: Su ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü. ....	40
Şekil 4.8	: Su ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü. ....	41
Şekil 4.9	: Su ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü. ....	41
Şekil 4.10	: Su ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü. ....	42
Şekil 4.11	: Su ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü. ....	42
Şekil 4.12	: Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi. ....	44
Şekil 4.13	: Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için pH'nin etkisi. ....	45
Şekil 4.14	: Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için adsorban miktarının etkisi. ....	46
Şekil 4.15	: Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Langmuir izotermi. ....	47
Şekil 4.16	: Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Freundlich izotermi. ....	48
Şekil 4.17	: Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonu için adsorpsiyon süresinin etkisi. ....	49
Şekil 4.18	: Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonu için pH'nin etkisi. ....	50
Şekil 4.19	: Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonu için adsorban miktarının etkisi. ....	51
Şekil 4.20	: Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi. ....	52

<b>Şekil 4.21</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi. ....	52
<b>Şekil 4.22</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonu için adsorpsiyon süresinin etkisi .....	53
<b>Şekil 4.23</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonu için pH'ın etkisi.....	54
<b>Şekil 4.24</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonu için adsorban miktarının etkisi.....	55
<b>Şekil 4.25</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonu için Langmuir izotermi .....	56
<b>Şekil 4.26</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	57
<b>Şekil 4.27</b> : Su ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	58
<b>Şekil 4.28</b> : Su ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Freundlich izotermi .....	59
<b>Şekil 4.29</b> : Su ile yıkanmış kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu öncesi FTIR spektrumları.....	60
<b>Şekil 4.30</b> : Su ile yıkanmış Kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumları.....	60
<b>Şekil 4.31</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu öncesi FTIR spektrumları.....	61
<b>Şekil 4.32</b> : Spacer ile yıkanmış Kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumları.....	61
<b>Şekil 4.33</b> : Su ile yıkanmış kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.....	62
<b>Şekil 4.34</b> : Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.....	62

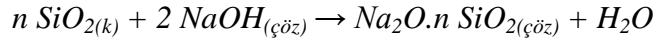


# PIRINÇ KABUĞU KÜLÜNDE, NANO GÖZENEKLİ KALSİYUM SİLİKAT ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE AĞIR METAL ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

## ÖZET

Bu çalışmada, daha önceden pirinç kabuğu külünden üretilen sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) ile kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ ) tepkimesi yöntemiyle kalsiyum silikat ( $\text{CaSiO}_3$ ) üretilmesi, karakterizasyonu ve ağır metal adsorpsiyonunda kullanımı gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan sodyum silikat, pirinç kabuğu külünün sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ) ile ekstrakte edilmesinden elde edilmiştir. Silika ve sodyum hidroksit ile gerçekleştirilen reaksiyon aşağıdaki şekildedir.



Trakya bölgesinde bulunan Yetiş Gıda Sanayi'den alınan ve yanma koşulları bilinmeyen pirinç kabuğu külü,  $600^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 6 saat süre ile yeniden yakma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra külün 100 gramı 600 mL 1 N  $\text{NaOH}$  ile 1 saat kaynatılarak ekstrakte edilmiştir. Pirinç kabuğu külündeki silis içeriği sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) şeklinde çözeltiye alınmıştır.

Bu çalışmada, sodyum silikat üzerine kalsiyum klorür eklenerek farklı deney koşulları altında en küçük tane boyutuna, başka bir deyişle nano boyuta sahip kalsiyum silikat çöktürülmüştür. Her deney sonunda elde edilen kalsiyum silikatın tanecik boyutu, Mastersizer cihazıyla ölçülmüştür. Nano yapılu kalsiyum silikat oluşumunda şebekelerin yapısının bozulup bozulmadığını araştırmak için su ve dietilen glikol (spacer) ile iki tip yıkama yapılmış olup kurutma işlemi tamamlandıktan sonra TEM görüntüleri elde edilmiştir.

FTIR, X-RD ve ASAP (yüzey alanı analiz cihazı) kullanılarak çöken malzemenin karakterizasyonu yapılmıştır.

Bunun yanı sıra şebeke halinde ve gözenekli bir yapıya sahip olan kalsiyum silikatın bu yapısına, yıkama işleminde kullanılan su ve dietilen glikolün (spacer) etkileri araştırılmıştır.

Çalışmanın son aşamasında ise adsorban olarak farklı koşullarda yıkanmış iki ayrı kalsiyum silikat numunesi kullanılarak, atık sulardan bakır, kurşun ve çinko iyonlarının giderilmesi araştırılmıştır.

Her iki tip kalsiyum silikat için de bakır, kurşun ve çinko adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Bu amaçla önce parametre optimizasyonu yapılmış ve daha sonra elde edilen bu optimum parametreler için Langmuir ve Freundlich izotermi çıkarılarak, adsorpsiyon mekanizması incelenmeye çalışılmıştır.

Adsorpsiyondan önce ve sonra adsorbanların FTIR analizleri yapılmış ve spektrumlar karşılaştırılarak adsorpsiyonun fiziksel mi kimyasal mı olduğu hakkında fikir edinilmeye çalışılmıştır. Buna göre adsorpsiyon öncesi ve sonrası genel olarak farklı pikler gözlenmemiştir.

Adsorpsiyon çalışmaları yapılırken öncelikle spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat için parametre optimizasyonuna gidilmiştir. Bu parametreler sırasıyla, adsorpsiyon süresi, pH'ın etkisi ve adsorban miktarıdır. Deneyler oda sıcaklığında (20 - 25°C) yapılmıştır.

Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu incelendiğinde optimum adsorpsiyon süresinin 120 dk, optimum pH 5, optimum adsorban miktarı ise 0.1 g olduğu belirlenmiştir.

Bu optimum koşullarda su ile yıkanmış numune için de bakır adsorpsiyonu yapılmış ve her iki numune için de kapasite değerleri elde edilmiştir .

Bakır adsorpsiyonu için spacer ile yıkanarak elde edilmiş kalsiyum silikatın daha iyi bir adsorban olduğu saptanmıştır. Aynı çalışma kurşun ve çinko için de tekrarlanmıştır.

Hem spacer ile yıkanmış kalsiyum silikatın ve hem de su ile yıkanmış kalsiyum silikatın, bakır, kurşun ve çinko adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha fazla uydukları tespit edilmiştir.

# PRODUCTION OF NANO-POROUS CALCIUM SILICATE FROM RICE HULL ASH, CHARACTERIZATION AND USE OF HEAVY METAL ADSORPTION

## SUMMARY

Water is an indispensable item for our life and nature and fresh water resources in the world is decreasing with the development of technology. Particularly by industrial wastes, water becomes rich by heavy metals and this situation dramatically threatens organisms.

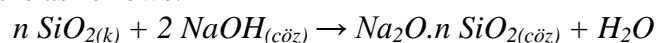
As is known, heavy metals are quite harmful to the health of living organisms the results accumulated in the food chain is becoming very dangerous for people. Therefore, removal of heavy metals from waste water, is important for protection of ecological systems.

In removing heavy metals from waste water adsorption method is relatively common procedure. As the result of adsorption method heavy metals are trapped in the pores of adsorbents or chemically binds these adsorbents.

The agents provide the adsorption removal method is called the adsorbent. The large surface area and high pore diameter can be better for adsorbents for better adsorption.

In this study calcium silicate was produced from rice hull ash. Surface characterization of this product was done and adsorption capacities were determined. The silica from rice hull ash was extracted by boiling rice hull ash with NaOH solution and sodium silicate solution was obtained. Silicates were produced by the reaction of sodium silicate with Calcium salt.

The silica is in the amorphous form in the rice hull ash which is obtained by burning of the rice hull. The amorphous silica can easily be dissolved in alkali solution. The amorphous nature of RHA silica makes it extractable. The reaction between sodium silicate and silica is as follows:



Rice hull ash acquired from an industrial rice processing plant was burned at 600°C for 6 hours. 100 grams of rice hull ash was boiled with 600 ml 1 N NaOH solution for 1 h. Hence the silica from rice hull ash was extracted and sodium silicate solution was produced. Then the mixture was filtered through a filter paper and washed to remove the residue of ashes from sodium silicate solution.

Calcium silicate was produced by the reaction of the obtained sodium silicate solution with calcium salt. The steps of the production are as follows:

1. The reaction of sodium silicate solution with salts ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and precipitation of silicates,

2. Filtering the precipitate,
3. Washing the precipitate with water and diethylene glycol to remove the impurities,
4. Drying the precipitate at room temperature for a week.

In this study two separate samples of calcium silicate as adsorbent, are produced under different conditions for elimination of copper, lead and zinc ions from waste water to be reused. In addition, effects of water and diethylene glycol (spacer) used in the process of washing of the calcium silicate with a porous structure in a network state is investigated.

Also for both types of calcium silicates, adsorption capacities of copper, lead and zinc were investigated. For this purpose, firstly, parameter optimizations have been obtained and then by deriving the Langmuir and Freundlich isotherms for the optimum parameters, the adsorption mechanism has been worked out.

Additionally, for both calcium silicate samples, TEM images have been taken to determine what kind of physical impact were performed on structure of matter following washing process. By these images, in the network structure of calcium silicate washed with spacer, more porousness which was in Nano-size was observed.

Before and after adsorption FTIR analysis of adsorbents has been done and by comparing the spectra, it has been tried to form a judgment of physical or chemical type of the adsorption. Accordingly, in general, different peaks were not observed before and after adsorption. This also shows us that the adsorption is generally physical.

Particle size analysis, BET surface area measurements, X-ray, TGA and chemical analysis were done of produced silicates.

During adsorption studies, parameter optimizations were made primarily for the calcium silicate washed with spacer. These parameters are respectively the adsorption time, pH, and amount of adsorbent. All of the experiments were made at room temperature.

While examining adsorption of copper for calcium silicate which is washed with spacer, the optimum adsorption time of 120 min, the optimum pH of 5 and optimum adsorbent amount of 0.1 g have been determined.

Under these optimum conditions copper adsorption has been performed for the sample washed with water and capacity values were obtained for both sample.

For copper adsorption the calcium silicate obtained by washing with spacer, was found to be a better adsorbent.

Furthermore the result of the studies under these optimum conditions, were derived with Langmuir and Freundlich isotherms. For both of the calcium silicate washed with spacer and calcium silicate washed with water, it was determined that their copper adsorption fits more to Langmuir isotherm.

For adsorption of lead in calcium silicate washed with spacer, determined optimum adsorption time is 15 min, optimum pH is 5 and optimum adsorbent amount is 0.05 g.

By the result of studies under these optimum conditions, Langmuir and Freundlich isotherms were derived and it has been observed that adsorption of lead for calcium silicate washed with spacer adapts more to the Langmuir isotherm.

For the adsorption of zinc in calcium silicate washed with spacer, optimum conditions are adsorption time of 120 min, optimum pH of 5 and optimum adsorbent amount of 0.1 g. By the result of studies under these optimum conditions, Langmuir and Freundlich isotherms were also derived for zinc metal and it has been observed that adsorption of zinc for calcium silicate washed with spacer fits more to the Langmuir isotherm.



## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

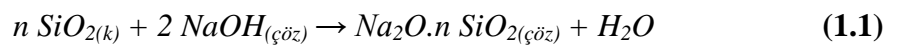
Bu çalışmada pirinç kabuğu külünden nano boyutta, gözenekli ve amorf beyaz toz şeklindeki kalsiyum silikatın üretimi, karakterizasyonu ve ağır metal adsorpsiyonunda kullanılması gerçekleştirilmiştir.

Bilindiği üzere yunan dilinde cüce anlamına karşılık gelen “nano” kelimesi, bir fiziksel büyüklüğün milyarda biridir. Bir nanometre yaklaşık 2 veya 3 atomun bir araya gelip oluşturduğu uzunluktur. Nano bilim, son yıllarda yapılan araştırmalar sonucunda, bulunan yeni ve farklı yöntemlerle uygulamalı teknolojiye gözlerini çevirmiştir. Bu şekilde yapılan uygulamaya dönük nano bilime, nanoteknoloji denilmektedir [1].

Nanoteknoloji, eski teknolojilere yeni bir soluk getirmesinin yanı sıra, daha önceden olanaksız gibi görülen teknolojilere ve araştırmalara bir yol gösterici olmuştur. Farklı bilim dallarının bir disiplinler arası oluşturdukları ortak araştırmalar sonucunda birçok alanı etkisi altına almıştır [2].

Kalsiyum silikatın adsorban özelliğinden dolayı, yağların saflaştırılmasından yapı malzemelerine kadar çok çeşitli kullanım alanları vardır. Bu çalışmada kalsiyum silikatın nano boyutta elde edilerek yüzey alanının artması ile birlikte adsorban özelliğinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Pirinç üretiminde atık olarak çıkan pirincin en dışındaki kabuk, silis ve karbon içermekte olup yakıldıktan sonra külü elde edilir. Bu kül yüksek oranda silis içerdiği ve gözenekli bir yapıya sahip olduğundan dolayı, ana elementleri silisyum olan silikatların üretimde kullanılabilir. Amorf halde bulunan pirinç kabuğu külündeki silika, alkali ortamında ekstrakte edilerek sodyum silikat halinde elde edilmektedir [3].



Bu çalışmada ise, bu işlem sonucunda elde edilen sodyum silikat ile kalsiyum klorür tepkimeye sokularak kalsiyum silikat elde edilmiştir.

Daha önceki çalışmalardan elde edilen sodyum silikattan [4], kalsiyum silikat üretimi yapılırken çeşitli parametreler göz önüne alınmıştır. Bu parametreler şu şekilde sıralanabilir; sodyum silikat ile reaksiyona sokulan kalsiyum klorürün mol fazlası, bekletme süresi, karıştırma hızı, çözme suyu miktarı. Farklı denemeler sonucunda kalsiyum klorürün mol fazlasıyla çalışılması gerektiğine tanecik boyutları incelenerek karar verilmekte olup bunların yanı sıra su ve dietilen glikolün kalsiyum silikatın şebeke yapısına etkisi incelenerek yıkamanın nasıl yapılacağına karar verilmiştir.

Su yaşamımız ve doğa için vazgeçilmez bir madde olup teknolojinin gelişmesiyle birlikte dünyada temiz su kaynakları giderek azalmaktadır. Özellikle endüstriyel atıklar, suları ağır metallerle zengin hale getirirken, bu durum canlı hayatını önemli ölçüde tehdit etmektedir.

Ağır metaller canlıların sağlığı için oldukça zararlı olup besin zincirinde birikmesi sonucu insanlar için de oldukça tehlikeli hale gelmektedir. Bu nedenle bu ağır metallerin atık sulardan giderilmesi ekolojik sistemin korunması açısından da önem taşımaktadır.

Bu amaçla adsorpsiyon yöntemi oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi sonucu ağır metaller adsorbanın ya gözeneklerine hapsolür ya da kimyasal olarak bu adsorbanlara bağlanmaktadır.

Adsorbanların iyi adsorpsiyon yapabilmesi için yüzey alanlarının geniş ve gözenek çaplarının yüksek olması gerekmektedir.

Endüstride kullanımı en yaygın olan ve en çok bilinen adsorban aktif karbondur. Aktif karbon bu alanda yeterli verimi sağlamasına karşın üretiminin yüksek maliyetli oluşu ve bu durumun ticari olarak satış fiyatına da yansımaları, aktif karbona alternatif olabilecek adsorbanların bulunmasını önemli hale getirmiştir [4].



## 2. TEORİK BİLGİLER

### 2.1 Kalsiyum Silikat

Kalsiyum silikat doğal ve sentetik olmak üzere iki çeşittir. Ayrıca amorf veya kristal yapıda olabildiği gibi sulu veya susuz da olabilmektedir. Doğada kalsiyum silikat kaynağı olarak Wollastonite minerali bulunmaktadır. Bu mineralin dışında yüksek kalsiyum oksit içeriği ile bilinen bazalt kayası da alternatif kaynak olarak bulunmaktadır [5].

Sentetik kalsiyum silikat kaynağı olan sodyum silikat çözeltileriyle, istenilen özellikte ve karakterde, bunlara ek olarak da doğada bulunmayan kimyasal fonksiyon özelliklerinde nano yapıları kalsiyum silikatlar üretilmektedir. Bu sayede daha fonksiyonel yeni materyaller üretilmesine olanak sağlanmaktadır [6].

Kâğıt endüstrisinde kullanılan nano yapıları kalsiyum silikat gözenek hacmi ve yüzey alan özellikleri sayesinde ISO parlaklık ve yansıtma özelliklerinde avantaj sağlamaktadır. Ayrıca yüksek yüzey alanı sayesinde saydamlaştırma uygulamalarında iyi ışık dağılımı özelliği ile önem kazanmaktadır. Yapılan çalışmalarda nano yapıları kalsiyum silikatın baskı saydamlığı kalitesinin artmasında efektif kapayıcı özelliği önemli rol oynamaktadır. Ayrıca nano yapıları kalsiyum silikatın etkin adsorban özelliği sayesinde baskı sırasındaki baskı mürekkebinin hızlı bir şekilde adsorblayarak kâğıdın ters yüzüne geçmesini engellediği ve bu sayede baskı kalitesinin geliştirilmesinde önemli bir rolü olduğu belirtilmiştir [6].

Kalsiyum silikatın, Johnston ve arkadaşları tarafından ‘novel desert rose’ morfolojisi şeklinde adlandırılan, nano yapıları silikatın fonksiyonel formları, hazırlanması ve kullanımı araştırmalarında, hidro-formulasyon reaksiyonları için başarılı bir katalizör taşıyıcısı olduğu vurgulanmıştır. Bunların dışında kalsiyum silikatın ilgi çekici özelliklerinden olan yüzey alan, gözenek hacmi ve kolay kullanım sayesinde bina yapı malzemelerinde kullanılmaktadır [7].

Nano yapılı kalsiyum silikat yapısında bulundurduğu yüzeye bağlı kalsiyum iyonları sayesinde sulu çözeltilerden, su için zararlı bir madde olan fosfatın adsorbanmasında da etkin olarak kullanılmaktadır [8].

Kalsiyum silikatın sulu çözeltilerden endotoksin uzaklaştırma konusunda etkili olduğu gözlemlenmiştir. Endotoksin, E. Coli gibi gram-negatif bakterilerin hücre dışı membranlarında bulunan lipopolisaccaritler (LPS) sınıfı için kullanılan genel bir terimdir. Kalsiyum silikat adsorbanının 1 gramının, 6 milyon endotoksin ünitesini (EU) uzaklaştırma kapasitesi vardır. Ayrıca, ortamda bir elektrolitin bulunması (NaCl gibi) ile endotoksinin uzaklaştırılmasının hızlandığı görülmüştür [9]. Bu adsorban ile insan kanındaki plazma fraksiyonundan lipitleri uzaklaştırma konusunda da bazı çalışmalar yapılmıştır [10].

Kalsiyum silikat, geçirgen kek özelliği sayesinde, katı-sıvı ayrımını daha uygun hale getirmektedir. Bu özelliği sebebi ile diğer toz adsorbanlardan ayrılır. Ayrıca, kalsiyum silikat oral katı gentamicin (GM)' in hazırlanmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Gentamicin; gram-negatif bacili ve gram pozitif cocci enfeksiyonlarının iyileştirilmesi için kullanılan önemli bir antibakteriyel ajandır [11].

Çimento endüstrisinde, kalsiyum silikat sertlik kazandırıcı olarak çimento içinde yer almaktadır. Puzzolan adı verilen silisli malzemeler kalsiyum hidroksit ile reaksiyona girerek, kalsiyum silikat oluşturmakta ve çimentoya sertlik kazandırmaktadır [12].

Ayrıca, kalsiyum silikat, dişlerde dolgu malzemesi (MTA) olarak kullanılabilir [13].

Portland çimentosunun birincil bağlama fazı olan kalsiyum silikat hidratin, nano yapılarındaki değişim nedeniyle mikroskobik ve makroskobik belirgin etkiler görülmektedir. Nano yapısal özelliği sayesinde, polimer fazın kalsiyum silikat hidrat fazına geçmesi engellenmektedir ve bu sayede istenmeyen iyonların yapı içine sızması son bulmaktadır. Bunlara ek olarak, polimerlerle nano yapılı kalsiyum silikat hidratin etkileşimi sonucunda silikat polimerizasyonu artması, hacimsel stabiliteyi geliştirmekte ve olumlu yönde etkilemektedir [14]. Kalsiyum silikatın uygun biyoaktivite özelliği sayesinde, kemik yenilenmesi biyo materyalleri arasında en avantajlı aday olduğu belirtilmiştir. Nano yapıdaki kalsiyum silikatın 'in vitro' ve

'vitro' çalışmalarında, yüzeyindeki Si – OH dağılımının vücut sıvısına maruz bırakılmasıyla, biyoaktivite için birincil öncelikte etki ettiği belirtilmiştir [15].

Nano yapılı kalsiyum silikat, yüksek spesifik yüzey alanı, özelliği ve düşük üretim maliyeti avantajı nedeniyle adsorban olarak kullanılabilir. Bu sayede atık sulardan ağır metallerin ve organik maddelerin çekilerek arındırılması ve geri kazanılması sağlanmaktadır [16].

Boya endüstrisinde katkı maddesi olarak, plastik endüstrisinde ise yarı mukavim katkı maddesi olarak, kaplama ve kâğıt endüstrisinde de katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bunların dışında yangın yalıtımı için de elverişli bir malzemedir [17].

Kalsiyum silikat gıda sektöründe E552 koduyla aroma maddelerinin üretiminde, topaklanmayı önleyici bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [18].

### **2.1.1 Nano yapılı kalsiyum silikatların genel kullanım alanları**

Nano yapılı kalsiyum silikat konusunda en kapsamlı ve güncel araştırma Johnson ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [19]. Yapılan araştırma nano yapılı kalsiyum silikatların hazırlanması, fonksiyonel grup takılması ve yeni kullanım alanlarıyla ilgilidir. Aynı zamanda bu çalışma nano yapılı silikatların farklı üretim metotlarını da içermektedir.

Johnson ve arkadaşları tarafından yapılan yeni nano yapılı silikat malzemesi, trombosit formda olan ve kalınlığı 5-10 nm, genişliği de 50-500 nm arasında değişen nano kalsiyum silikat içermektedir. Bu nano yapılı kalsiyum silikatlar Şekil 2.1'de görüldüğü gibi düzensiz açık şebeke (poorly-ordered open framework) şeklinde dağılmıştır. Nano yapılı kalsiyum silikat, 650 m<sup>2</sup>/g gibi yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir; foto-aktif özellik gösterir ve çözelti halinde yarı iletken özellik taşırlar [19].

Yapılan yeni çalışmalarla birlikte, nano yapılı kalsiyum silikatlara farklı fonksiyonel gruplar takılarak, çeşitli uygulamalara sahip yeni silikat malzemeler oluşturulmuştur.

Örneğin:

- Faz değişim malzemeleriyle birleşerek ısı depolama ve tahliye uygulamalarında.

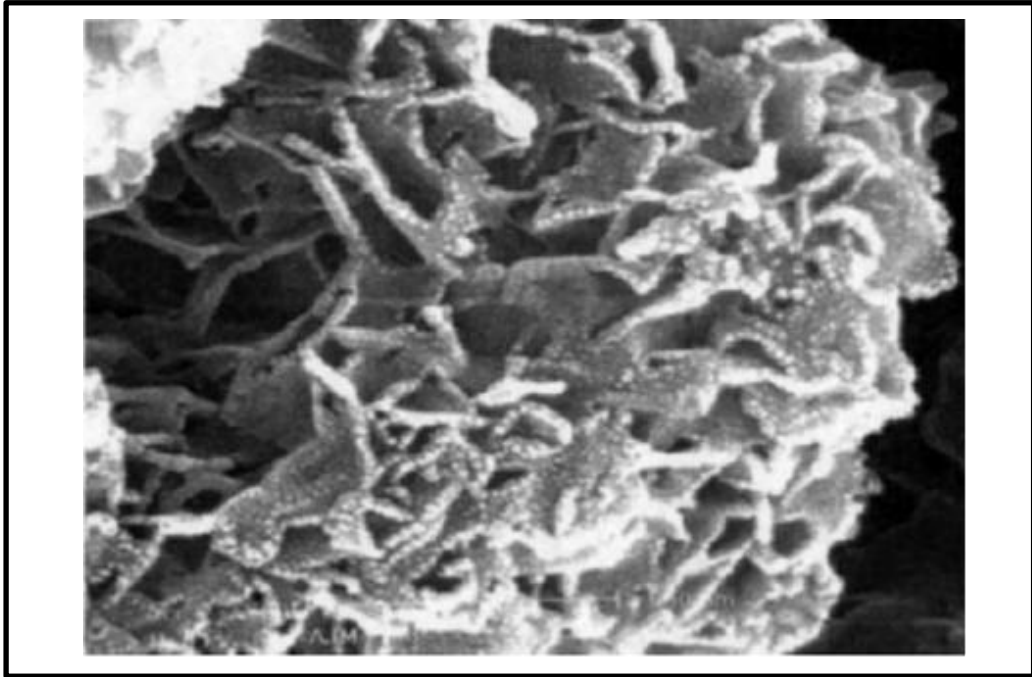
- Gümüş, çinko gibi metal iyonlarıyla birleşerek anti-mikrobiyal uygulamalarda.
- Çinko, bakır gibi metal iyonları ve kromat iyonlarıyla birleşerek anti-korozyon uygulamalarında.
- Bazı yağlar, parfümler, aroma ve farklı bileşiklerle birleşerek hoş kokuların kontrollü salınmasını sağlamada.
- Bazı türlerle birleşerek gözeneklerin reseptivitesini ve plakaların yüzeyini artırmada.
- Titanyum dioksit gibi foto-aktif maddelerle birleşerek foto-aktif ve foto-kimyasal uygulamalarda.
- Bazı katyon, anyon ve nötr bileşiklerle birleşerek transfer ve/veya yavaş salınım gerektiren uygulamalarda.
- İletken polimerlerle birleşerek oksidasyon azalma, anti-korozif ve anti-mikrobiyal sağlamada.
- İyonik iletken malzemelerle birleşerek katı elektrolit uygulamalarda.
- Kalsiyum silikat malzemeleri veya onun daha iyi fonksiyonlu bileşen içermesi veya gözenek içinde yerleşmiş türler içermesi için daha büyük parçacıklar veya plakalar halindeki çeşitli fonksiyonlardaki türlerini kullanılmada uygun olduğu görülmüştür [19].

Nano yapılı kalsiyum silikat malzemeler ve çeşitli formlardaki fonksiyonları yeni kullanım alanları oluşturmuştur. Örneğin nano yapılı kalsiyum silikat ve çeşitli formları genel olarak:

- Sıvıların absorpsiyonunda, yüksek sıvı absorban özellikli malzemeler olarak.
- Sıvı veya gazlarda yavaş salınım ajanı ve inert taşıyıcı olarak.
- Baskı kalitesinin yok yüksek olmasını sağlayan kağıt dolgu ve kağıt kaplama malzemesi olarak.
- Parlaklık ve beyazlık artırma ajanı olarak.
- Sıvı ve gaz absorpsiyonunu geliştirmek ve kontrollü çevre sağlamak için kağıt paketlemede.
- Kağıt ve plastikte bazı fiziksel özellikleri güçlendirmede ve anti-mikrobiyal ajan olarak.

- Faz değişim enerji depolama ve salınımı daha yüksek olan malzemelerle birleşerek ısı depolama ve tasfiye uygulamalarında.
- Nem kontrolü ve meyve olgunlaşması kontrolünde gaz absorpsiyon malzemesi olarak.
- Foto-aktivite özelliğinden dolayı, katalist kullanımında geniş yüzey alanlı malzeme olarak.
- Isı yalıtımı veya seramik malzemelerde.
- Sıvı, çözelti ya da gazlarda seçici adsorban, absorban veya metal iyonları alıcısı olarak.
- Anti-korozif ve anti-mikrobiyal uygulamalarda, özellikle yüzey kaplamalarında, ilaç uygulamalarında ve fonksiyonel paketlemelerde [19].

Genel olarak maddeler halinde sıralanan bu uygulamalardan başlıcalarına daha yakından inceleyelim.



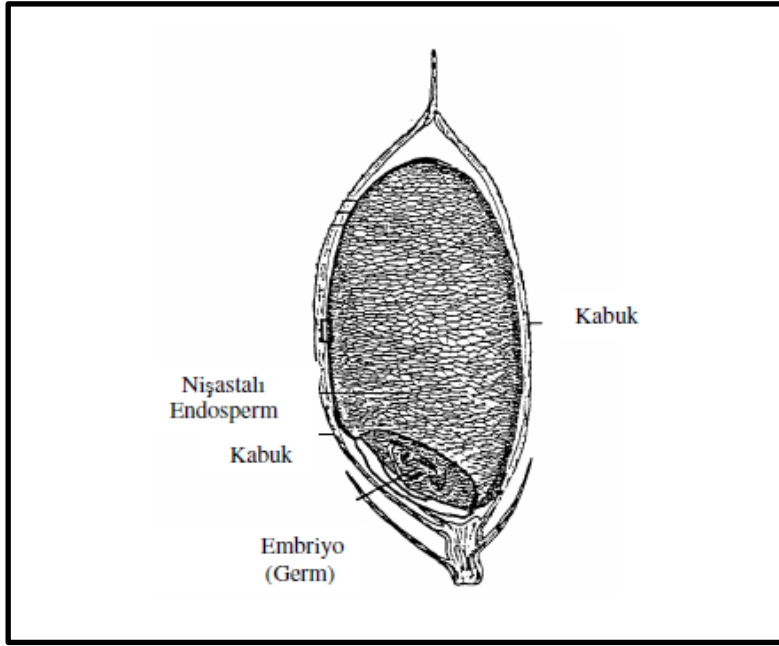
**Şekil 2.1:** Açık şebeke yapıda, nano yapılı kalsiyum silikatın SEM görüntüsü [20].

## **2.2 Pirinç Kabuğu ve Pirinç Kabuğu Külü Hakkında Genel Bilgi**

### **2.2.1 Pirinç kabuğu**

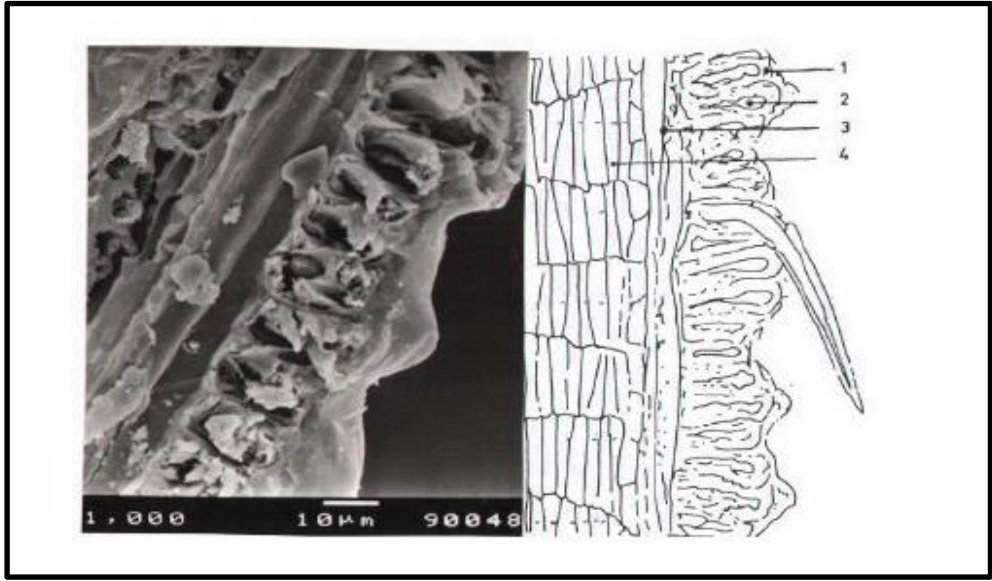
Pirinç, dünyada 1.6 milyar kişinin besin maddesinin yarısını oluşturmaktadır. Ekilebilen alanların % 11'inde yani yaklaşık olarak 145 milyon hektar alanda pirinç

ekimi yapılmaktadır. Pirinç üretimi sonucu, atık malzeme olarak aşırı miktarda pirinç kabuğu ortaya çıkmakta ve üretimin fazla olduğu bölgelerde çevrede büyük alanları kaplayarak çevrenin kirlenmesine neden olmaktadır. Çeltik bitkisi, yeryüzünde buğdaydan sonra en fazla üretilen tahıldır. Çeltik fabrikalarında işlenerek pirinç elde edilir ve işleme sırasında çeltiğin % 9–10'u kepek, %20'si kavuz olarak ayrılır. Pirinç üretiminin atığı olan kabukların tanelerden ayrılması sırasında iki kabuk oluşur. Birinci kabuk; pirinç tanesinin etrafını saran ince bir zar şeklinde olup buna kepek denir. Besleyici yönden zengin olduğu için hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. İkinci kabuk ise; bir pirinç tanesinin en dışındaki kabuktur. İçteki kabuğa göre daha serttir ve bu kabuğa da kavuz veya kapçık denmektedir. Kavuz, silis ve karbon içerir. Yapısındaki silis kabukların iskeletini oluşturur ve amorf haldedir [21]. Şekil 2.2'de bir pirinç tanesinin SEM görüntüsü görülmektedir.



Şekil 2.2: Pirinç tanesinin yapısı [22].

Kabuk organik ve inorganik bileşikler içerir [23]. Kabukların kimyasal kompozisyonu, coğrafi konum, su ve özel kültür uygulamalarına göre değişkenlik göstermektedir. Bu değişkenlere bağlı olarak pirinç kabukları yaklaşık %40-45 selüloz, %25-30 lignin, %15-20 kül, %8-15 nem içermektedir. İtalya'nın Po nehri bölgesinde üretilen pirinçlerin kimyasal bileşiminin, kabukların ortalama %40 C, %5 H<sub>2</sub>, %40 O<sub>2</sub> ve %15 kül bileşimine sahip olduğu saptanmıştır [24]. Şekil 2.3'de bir pirinç kabuğu kesitinin SEM görüntüsü yer almaktadır.

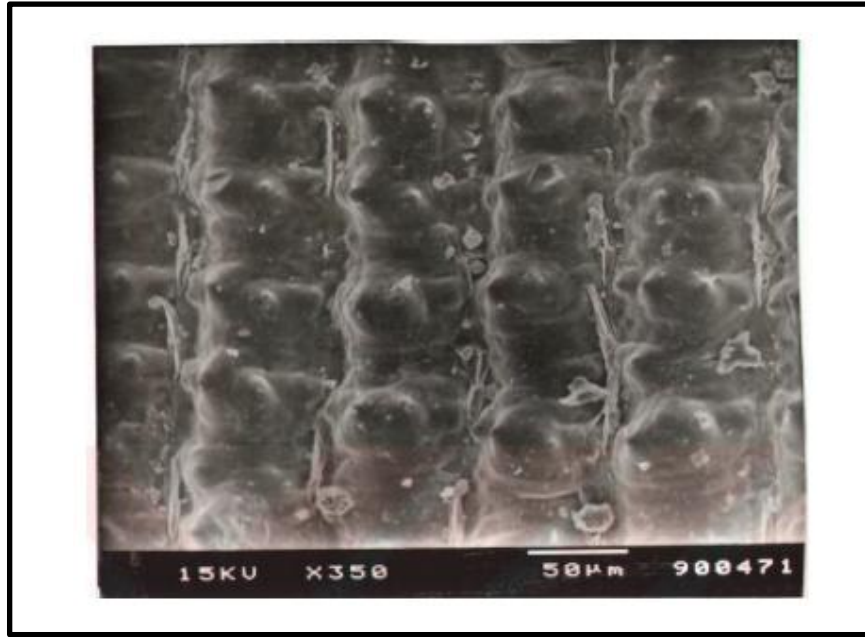


**Şekil 2.3:** Pirinç kabuğu kesitinin SEM'deki görüntüsü [24].

Şekil 2.3'den görülebileceği gibi kabukta 4 ayrı tabaka yapısı vardır.

- 1- Aralarında yüzey saçlarının bulunduğu oldukça taşlaşmış dalgalı kalın bir tabaka
- 2- Bir kısmı odunlaşmış kalın sert doku
- 3- Lifli kısımları dolduran hücresel doku
- 4- Genellikle aynı boyutta hücrelerden oluşan iç doku.

Saf su ile yıkanıp kurutulan pirinç kabuğunun dış yüzeyinin SEM'deki görüntüsü Şekil 2.4'de görülmektedir.



**Şekil 2.4:** Pirinç kabuğunun dış yüzeyinin SEM'deki görüntüsü [24].

Pirinç kabuğunun çeşitli kullanım alanları vardır. Kırsal bölgelerde kış mevsiminde ısı gereksinimini karşılamak üzere sobalarda yakıt olarak kullanılmaktadır. Çelik üretimi sonunda kabuklar çelik külçelerin üzerine serilerek, çeliğin soğuması yavaşlatılır ve kristal yapı oluşur. Özellikle Mısır, Japonya ve bazı diğer ülkelerde refrakter malzeme üretiminde ve izolasyon malzemesinde pirinç kabuğundan yararlanılır. Pirinç kabukları havasız yerde yakılarak aktif karbon elde edilebilir ve ayrıca aktif karbon absorpsiyon özelliğinin yüksek oluşu nedeniyle sanayide renk, koku giderici olarak kullanılmaktadır. Yapı malzemesi olarak hafif beton imalinde hafif agrega olarak kullanılmaya elverişlidir [21]. Ayrıca çimentoda da puzolan olarak kullanılır [23].

Kauçuk üretiminde dolgu malzemesi olarak kullanılabilir [24]. Pirinç kabuğu silis içeriği sayesinde günümüzde silika jel, silikat filmler, sodyum silikat, silisyum karbür, silisyum nitrür, silikon tetraklorid, saf silikon ve zeolit gibi silisyum bazlı malzemelerin üretimi için hammadde haline gelmiştir [25, 26].

### **2.2.2 Pirinç kabuğu külü**

Pirinç kabuğu yakılarak kül elde edilir [23]. Pirinç kabukları, bir çok ülkede endüstriyel olarak yakılmaktadır. Yakma işlemi enerji sağlamanın yanı sıra silis bakımından zengin ve endüstriyel olarak kullanılabilen yan ürün olan pirinç kabuğu külü elde edilmesini sağlar [27]. Külün kullanım şekline göre kabuğun yakma şekli de değişmektedir. Kabuk yakıt olarak kullanılıyorsa, yakma koşullarını sabit tutulmasına gerek kalmamaktadır [21]. Yakma işlemi sırasında organik kısımlar yanmasına rağmen, silisin kabuktaki bitkisel hücrelerin zarında yoğunlaşmasından dolayı yapı kendini korumaktadır [27]. Kabukların yakma sıcaklığına ve süresine göre külün rengi siyah, koyu gri, gri, beyaz gibi renklerde olabilir [23].

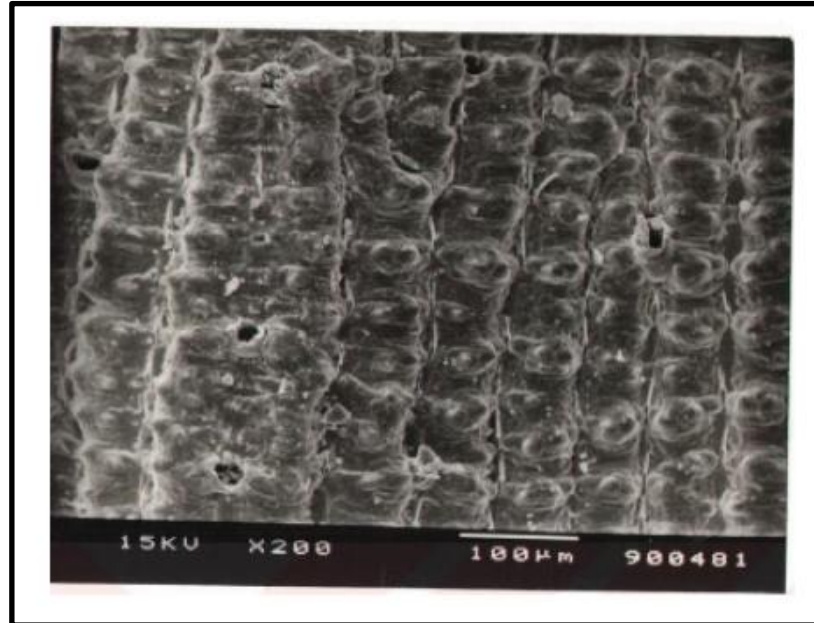
Pirinç kabuğu külü, en az %60 oranında zengin silis içeriğine sahiptir [25]. Bundan dolayı ekonomik olarak silika bazlı maddelerin üretimi için uygundur [28]. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde yakılmış pirinç kabuğu külünün içeriği de farklı olacaktır. Özellikle küldeki silisin hammadde olarak kullanıldığı durumlarda silis içeriğinin çok olması önem kazanmaktadır [27]. Çeşitli pirinç kabuğu küllerinin kimyasal içerikleri Çizelge 2.1’de verilmektedir.



**Çizelge 2.1:** Çesitli piriç kabuğu küllerinin kimyasal içerikleri [24, 26, 29].

Bileşen	İçerik %		
SiO <sub>2</sub>	86.9 - 97.3	85.0 - 97.0	96.2
K <sub>2</sub> O	0.58 - 2.5	0.58 - 2.5	0.69
Na <sub>2</sub> O	0.0 - 1.75	2.0	0.034
CaO	0.2 - 1.5	2.0	0.36
MgO	0.12 - 1.96	2.0	0.16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eser - 0.54	Eser - 0.7	0.041
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2 - 2.85	0.2 - 3.0	0.57
Cl	Eser - 0.42	Eser - 0.5	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0.025
SO <sub>3</sub>	-	0.1 - 1.5	-

Sekil 2.5’de SEM görüntüsü verilen piriç kabuğu külünün kimyasal içeriği Çizelge 2.2’de verilmiştir.



**Şekil 2.5:** Piriç kabuğunun 700°C’de 10 saat statik hava altında yakılması sonucu elde edilen piriç kabuğu külünün SEM görüntüsü [21].

**Çizelge 2.2:** 700°C’de 10 saat süreyle yakılmış pirinç kabuğu külünün kimyasal analizi [21].

<b>Bileşen</b>	<b>İçerik %</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	95.8
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.541
<b>MnO</b>	0.166
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.641
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.747
<b>CaO</b>	0.282
<b>MgO</b>	0.421

Pirinç kabuğunun yakılması için, herhangi bir ön uygulama gerekmemektedir. Yanma işlemi sırasında, yanma sıcaklığı, yanma süresi gibi parametreler pirinç kabuğu külünde bulunan silikanın yapısında önemli ölçüde etkilidir.

Yanma reaksiyonunda, küldeki silikanın içeriği ve yüzey alanı yanma sıcaklığına birebir bağlıdır [27].

Kabukların yanması sırasında 600°C’de silisin kuartz şekli kısmen oluşmaya başlar. Yanma sıcaklığı arttırıldığında kuartz, kristobalit dönüşümü 800°-900°C ve ileriki sıcaklıklarda tamamlanır [23].

Mehta ve arkadaşları [30] kabukları 500°C’de bir dakikada tutarak amorf silis içeren kül elde etmiştir ve kabuk yakma sıcaklığı 680°C’ye yükseldiğinde bile amorf yapının korunduğunu görmüştür.

Bidin ve arkadaşları [31] 340°C’den 1000°C’ye kadar değişik sıcaklıklarda pirinç kabuklarını 5, 30, 60 dakikada yakmışlardır. Yakma sıcaklıkları içinde 500°C ve 600°C’de en aktif silisi elde etmişlerdir. Tüm yakma sıcaklıklarında 5 dakikada amorf silis elde ederken, yakma sıcaklığı 400°, 500°, 600°C iken, süre bir saate çıkarıldığında aktif silisin arttığını görmüşlerdir. Pirinç kabuğu külü aktif karbon eldesinde, su saflaştırma işleminde, ince malzemelerin filtrasyonunda, adsorpsiyon aracı ve koagülant olarak kullanılır.

Silisyum tetraklorür (SiCl<sub>4</sub>) gibi Si ve türevlerinin eldesinde kullanılır. Cam ve seramik endüstrisinde Si ve C içermesi nedeniyle kauçuk üretiminde dolgu

malzemesi olarak da yararlanılır. Yüksek ısı absorblama yeteneğinden dolayı refrakter malzemede, ısı izolasyon tuğlaları ve özel seramiklerin üretiminde de kullanılır.

Temizlik malzemesi olarak yer döşemeleri ve metal malzeme üzerindeki kir ve pasın temizlenmesi, parlatılmasında külün abrasif özelliğinden yararlanır.

Diş macunlarında, sabun endüstrisinde, boya, cila, vernik, mürekkep imalinde dolgu ve katkı şeklinde değişik yerlerde kullanılır.

Yapı malzemesi olarak çimento veya kirece katılarak harç üretmek mümkündür. Çimentoya katarak puzzolan gibi kullanılır. Bazı ülkelerde kül, basit sıva ve harç işlerinde halen kullanılmaktadır. Pirinç kabuğu külünden tuğla, çini ve briket üretiminde yararlanmak amacıyla da çalışmalar yapılmıştır [23].

Günümüz teknolojisinde, silika kaynağı olarak kuartz kumu kullanılmaktadır. Silikanın kuartz formu oldukça kararlı yapıda olduğundan kuartzı silikaya dönüştürmek için çok yüksek sıcaklıklar gereklidir. Su anda uygulanan proseslerde, silika üretimi için, sodyum karbonat kullanılarak kuartzın 1300°-1400°C sıcaklıkta ergitilmesi gerekmektedir [27].

Pirinç kabuğu külünden silika üretimi için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Amorf silikanın çözünürlüğü, ortam pH'ı 10'un altındayken çok düşüktür fakat 10'un üstüne çıktığında çözünürlük de büyük oranda artmaktadır. Silikanın çözünürlüğe karşı gösterdiği bu davranış sayesinde, silika pirinç kabuğu külünden alkali ortamda ekstrakte edilebilir. Amorf silikanın alkali koşullarda çözünürlüğüne dayanan bu düşük enerjili metod, su anda uygulanan yüksek enerjili metodlara karşı uygulanabilir bir alternatif olabilir [28].

## 2.2 Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilmektedir [32].

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) çoğu zaman eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon

sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S$ ) de çoğu zaman eksi işaretlidir.

Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin çoğu zaman eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.1)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon arasındaki entalpi değişiminin, yani adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ )'nin çoğu zaman eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerin bir göstergesidir. Kimyasal etkileşmenin güçlü olduğu ve düzensizliğin arttığı adsorpsiyon sistemlerinde endotermik adsorpsiyona da rastlanmaktadır. Bağ kuvveti arttıka adsorplanan maddenin bir molü başına ağığa çıkan ısıda artar [32, 33].

### 2.3 Adsorpsiyon Prensipleri

Adsorpsiyon iki faz arasındaki yüzey veya ara yüzeyde belirli bir bileşenin konsantrasyonundaki artış olarak tanımlanabilen bir yüzey olayıdır. Herhangi bir katı veya sıvıda, yüzeydeki atomlar yüzey düzlemine normal dengesiz çekim kuvvetlerine tabidir. Adsorpsiyon temelleri tartışılırken, yalnız bağlı olarak zayıf moleküler arası kuvvetler gerektiren fiziksel adsorpsiyon ve esas itibariyle adsorplanan moleköl ve adsorplayıcı yüzeyi arasında kimyasal bir bağ oluşumunu gerektiren kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırım yapmak yararlıdır.

Bu fark kavramsal olarak her ne kadar yararlı ise de, çoğu durumlarda bu iki olay birlikte gerçekleşir ve belirli bir sistemi açık bir biçimde sınıflandırmak her zaman mümkün değildir.

Fiziksel adsorpsiyon aşağıdaki kriterlerden birine veya daha fazlasına göre kimyasal adsorpsiyondan ayırt edilebilir [34].

1. Fiziksel adsorpsiyon elektronların paylaşımını veya transferini gerektirmez ve böylece etkileşen türlerin özelliğini korur. Etkileşmeler tamamen tersinirdir, aynı sıcaklıkta desorpsiyon gerçekleşebilir, ancak bu işlem difüzyon etkileri sebebiyle

yavaş olabilir. Kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağlanmayı gerektirir ve tersinir değildir.

2. Fiziksel adsorpsiyonda yer spesifik değildir, adsorplanan moleküller bütün yüzeyi kaplamada serbesttirler. Bu katı adsorplayıcıların yüzey alanı ölçümlerini mümkün kılar. Aksine, kimyasal adsorpsiyonda yer spesifiktir.

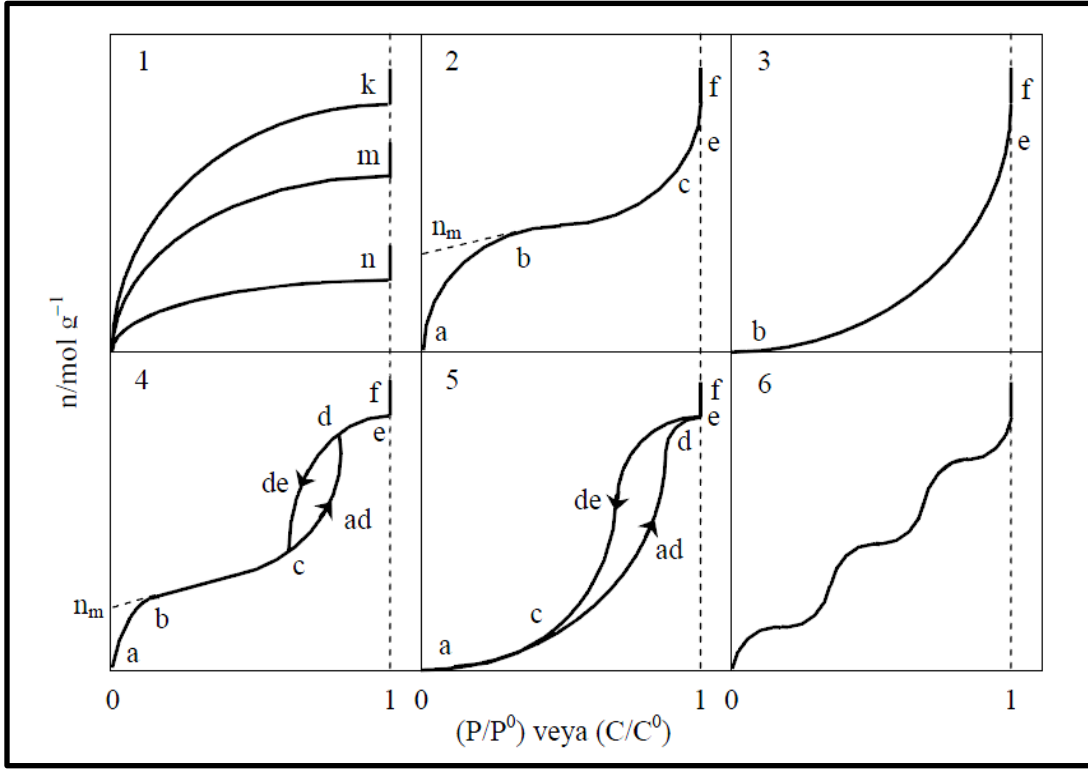
3. Fiziksel adsorpsiyon ısısı kimyasal adsorpsiyon ısısına nazaran düşüktür, bununla birlikte, adsorpsiyon ısısı genellikle kesin bir kriter değildir. Fiziksel adsorpsiyonun üst sınırı çok dar gözenekli adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyon için 20 kcal/mol kadar olabilir. Kimyasal adsorpsiyon ısısı 200 kcal/mol'den daha büyük olabilir. Bundan dolayı, yalnız çok yüksek veya çok düşük adsorpsiyon ısıları bu tip adsorpsiyon işlemi için bir kriter olarak kullanılabilir.

Kimyasal adsorpsiyon, başlıca kimyasal bağların değerine yaklaşan yüksek adsorpsiyon ısılarına götüren büyük etkileşim potansiyelleri ile karakterize edilir. Bu gerçek, diğer spektroskopik, elektron spin rezonans ve magnetik duyarlık ölçümleri ile birleştirilmiş, kimyasal adsorpsiyonun elektronların transferini ve adsorplanan ve katı yüzeyi arasında gerçek kimyasal bağlanmanın oluşumunu gerektirdiğini doğrulamaktadır. Çünkü kimyasal adsorpsiyon ve kimyasal bağlanmayı gerektirir, çoğu kez yüksek sıcaklıklarda meydana gelir ve genellikle aktivasyon enerjisi ile ilişkilidir. Ayrıca, adsorplanmış moleküller, belirli yerlerde yerleşmişlerdir ve bundan dolayı, yüzeyin her tarafına dağılmada serbest değillerdir [35].

#### **2.4 Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri**

Adsorplanan madde miktarının basınçla veya konsantrasyon ile değişimini veren grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir [32]. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermelerden anlaşılabilir, ama izotermelerden adsorpsiyon hızı hakkında bir bilgi edinilemez [33].

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 2.6'de şematik olarak çizilen altı tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin bazıları çözüldüden adsorpsiyon için geçerlidir [32].



**Şekil 2.6:** Adsorpsiyon izotermelerinin altı karakteristik tipi [32].

Şekildeki  $P/P^0$  bağıl denge basıncını,  $C/C^0$  ise bağıl denge konsantrasyonunu göstermektedir. Buradaki  $P^0$  doygun buharın basıncını,  $C^0$  ise doygun çözeltinin konsantrasyonunu, yani çözünürlüğü göstermektedir. Aynı izoterm  $P/P^0$  yerine  $P$  denge basıncı  $C/C^0$  yerine de  $C$  denge konsantrasyonu alınarak da çizilebilir.

Şekildeki  $P/P^0=1$  ya da  $C/C^0=1$  değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlar. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izoterm tipleri şöyle açıklanabilir:

**1.** Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi  $k$  ve  $n$  eğrilerine benzer. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi  $k$  eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise  $n$  eğrisine yakındır.

Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır.

Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu

nedenle, mikro ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözültideki adsorpsiyon izotermi k, n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

**2.** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından  $n_m$  tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halinde ayrılır.

**3.** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Adsorplama gücü çok küçük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaz. Eğrinin gidişinden  $n_m$  tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

**4.** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histeresi denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilir.

İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra, gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır.

Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermden de  $n_m$  tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilir.

**5.** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra

cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olmaktadır. Burada, daha çok kullanılan adsorpsiyon denklemleri ele alınacaktır [33].

#### 2.4.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir tarafından verilen adsorpsiyon izotermi kuramı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilki olup izoterm denklemini her basınç aralığında kullanılabilir [36]. Langmuir teorisine göre [37],

1. Adsorplanmış olan madde monomolekülerdir.

2. Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan madde miktarı katı yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.

3. Adsorpsiyon hızı gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile, desorpsiyon hızı da daha önce monomoleküler bir tabaka tarafından örtülmüş yüzeyi ile orantılıdır.

4. Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir, dissosiyasyon halinde teori geliştirilebilir. Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğundan K adsorpsiyon denge sabiti olmak üzere sırayla aşağıdaki denklemler yazılabilir:

$$k_a(1 - \theta)P = k_d\theta \quad (2.2)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_d}P = KP \quad (2.3)$$

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} = \frac{n}{n_m} = \frac{V}{V_m} \quad (2.4)$$



$$\frac{P}{n} = \frac{1}{Kn_m} + \frac{P}{n_m} \text{ veya } \frac{P/P^0}{n} = \frac{1}{KP^0n_m} + \frac{P/P^0}{n_m} \quad (2.5)$$

burada  $P$ , denge basıncı;  $n$ , 1 g adsorban tarafından adsorplanan maddenin mol sayısı;  $K$ , denge sabiti;  $n_m$ , tek tabaka kapasitesi;  $P^0$  doygun buharın basıncıdır. Çözeltiden adsorpsiyon için  $P$  denge basıncı yerine  $C$  denge konsantrasyonu alınır. Deneysel verilere göre çizilen  $P/n$  ile  $P$  veya  $C/n$  ile  $C$  doğrusunun eğimi  $1/n_m$ 'i, kesişimi de  $1/Kn_m$ 'i verir. Bu şekilde elde edilen iki basit denklemin çözümünden  $K$  denge sabiti ve  $n_m$  tek tabaka kapasitesi bulunur [32].

Diğer taraftan, adsorban üzerinde bir çözünenin adsorpsiyon karakteristiği Langmuir izotermi sayesinde incelenebilir [38]:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_A X_e}{1 + K_A X_e} \quad (2.6)$$

burada  $X_e$ (mg), denge durumunda çözültideki adsorbat miktarı;  $q$ (mg/g), 1 g adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarı,  $q_m$ (mg/g), adsorban üzerinde tek tabakanın oluşabilmesi için adsorplanan adsorbat miktarı ve  $K_A$ , Langmuir adsorpsiyon denge sabitidir. Adsorpsiyon verileri aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi lineer olarak Langmuir izotermine fit edilebilir:

$$\frac{X_e}{q} = \frac{X_e}{q_m} + \frac{1}{K_A q_m} \quad (2.7)$$

Bu denkleme göre  $\frac{X_e}{q}$ 'nin  $X_e$ 'ye karşı grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi  $\frac{1}{q_m}$ 'i ve kesişimi de  $\frac{1}{K_A q_m}$ 'i verir. Böylece  $q_m$  ve  $K_A$  ayrı ayrı hesaplanmış olur.

Bulunan  $K_A$  sayesinde adsorpsiyon serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ_{ads}$ ) de hesaplanabilir:

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln K_A \quad (2.8)$$

burada  $R$ , evrensel gaz sabiti (1.987 cal/mol K) ve  $T$  ise mutlak sıcaklıktır (K). Langmuir sabiti aşağıda görülen  $R$  faktörü kullanılarak adsorbanın adsorbata göre uygunluğunun belirlenmesi için kullanılabilir [38]:

$$R = \frac{1}{1 + K_A X_0} \quad (2.9)$$

burada  $X_0$  adsorbatın başlangıç miktarıdır. Bu  $R$  faktörü  $K_A$ 'nın bir fonksiyonudur.  $R$  "sabit ayırma faktörü" veya "denge parametresi" olarak bilinir.  $R$ 'nin değerleri

sayesinde adsorbanın adsorbata göre uygun olup olmadığı şöyle açıklanabilir:  $R > 1.0$  ise, adsorban uygun değildir;  $R = 1.0$  ise, adsorpsiyon izotermi lineerdir;  $0 < R < 1$  ise, adsorban uygundur ve  $R = 0$  ise, adsorpsiyon tersinmezdir [39].

#### 2.4.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Langmuir denkleminin elde edilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için M. F. Freundlich tarafından [32],

$$n = aC^b \quad (2.10)$$

denklemini verilmiştir. Bu denklemin logaritması alınırsa,

$$\ln n = \ln a + b \ln C \quad (2.11)$$

düzgün bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi  $b$ 'yi kesişimi de  $\ln a$ 'yı verir. Çözeltilerden adsorpsiyon için elde edilen bu denklem konsantrasyon yerine basınç alınarak gaz ya da buhar fazında adsorpsiyon için de kullanılabilir. Diğer taraftan, Langmuir denkleminde gösterildiği gibi,  $n$  yerine  $q$  ve  $C$  yerine  $X_e$  yazılarak Denklem (2.11)

$$\ln q = \ln a + b \ln X_e \quad (2.12)$$

şeklinde de yazılabilir.

#### 2.5 Su Kirliliği ve Önemi

Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir.

Su kaynaklarının kirlenmesi sorununun ortaya çıkmasıyla bütün ülkeler, söz konusu kirlenmeyi önlemek veya en az düzeye indirmek amacıyla endüstrilere bazı yükümlülükler getiren kanun ve yönetmelikleri uygulamaya koymuşlardır.

Dünyada olduğu gibi Türkiye'de de su kaynaklarına ihtiyaç giderek artarken, sınırlı olan kaynaklar üzerindeki olumsuz çevre baskıları da ne yazık ki giderek artmaktadır.

Teknolojik gelişmeler maalesef beraberinde çeşitli çevre sorunlarını da getirmektedir. Günümüzde tüm hastalıkların % 80'i ve ölümlerin üçte biri kirli sulardan kaynaklanmaktadır [40].

Endüstriyel atık sular; çevresel açıdan, evsel atık sulara oranla daha büyük tehlike oluşturmaktadır. Ayrışmaz ya da güç ayrışabilir türden maddelerin yanı sıra toksik bileşenleri de içerebilen bu sular, zaman zaman oldukça fazla kirlilik konsantrasyonu içerebilirler.

Her endüstriyel proses, doğal su sistemlerine zararlı olabilecek artıklar verir. Her endüstri için kirlilik özellikleri farklıdır ve her biri doğayı farklı şekilde etkilemektedir. Endüstriyel atık sular içerisindeki toksik maddeler, sudaki canlı yaşamın kısa sürede tükenmesine yol açmaktadır. Bu maddeler arasında ağır metaller oldukça önemli bir yere sahiptir [40].

## **2.6 Ağır Metaller**

Toprakta, diğer elementlere göre düşük konsantrasyonda bulunan kimyasal elementlere iz elementler denir. Bunlar; iz metaller, iz inorganikler ve ağır metaller gibi isimler de alırlar. Diğer bir ifadeyle, atom numarası 20'den yüksek olan metallere ağır metal denilmektedir. Bu grup 70 kadar elementi içermekte, fakat ekolojik öneme sahip 20 kadar ağır metal bulunmaktadır. Bunlar; arsenik (As), kadmiyum (Cd), gümüş (Ag), civa (Hg), mangan (Mn), demir (Fe), bakır (Cu), kobalt (Co), krom (Cr), kalay (Sn), kurşun (Pb), nikel (Ni), molibden (Mo), platin (Pt), toryum (Th), talyum (Tl), zirkonyum (Zr), tungsten(W), vanadyum (V), uranyum (U) ve çinko (Zn)'dur. Bunlardan Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, Hg, Co, As ve Cr doğal çevrede birikme eğilimi gösteren daha çok toksik eğilimli elementlerdir. Toprakta bazı iz elementler tehlike sınırına yakın dozlarda sürekli birikirse bir süre sonra bitki ve daha sonra besin zinciri ile insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmaktadır Ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bile kuvvetli zehir etkisine sahiptirler ve kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de bu suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler [41]. Zehirleyici özelliklerine rağmen taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle ağır metaller endüstride geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Çevreye çeşitli yollardan salınan ağır metaller, toprakta birikme potansiyelleri ve besin zincirine girebilmeleriyle de önem taşımaktadırlar [41].

Bütün bu olumsuz etkileri sebebiyle ağır metal içeren atık sular arıtılarak alıcı ortama verilmelidir. Ağır metal içeren atık suların arıtımı temeli, kimyasal olarak metal iyonunun çökelebilen bir şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır. Bu yöntemlerin birkaçı; adsorpsiyon, kimyasal çökeltim ve iyon değişimidir. Daha ileri arıtmalar için aktif karbon adsorpsiyonu, ters osmoz gibi farklı kimyasal yöntemler kullanılır [42]. Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kullanılan bu yöntemler gerek tesis, gerek ekipman ve gerekse malzeme açısından pratik ve ekonomik olmaktan uzaktır. Ağır metal içeren atık suların kirlilik dereceleri, kullanım amacına göre istenilen düzeye indirilmesi ya da alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar gözetilerek gerekli arıtım gerçekleştirilmelidir [43].

### **2.6.1 Bakır**

Atom numarası 29, yoğunluğu 8,95 olan, 1084 °C'ye doğru eriyen, doğada serbest veya birleşik olarak bulunan, ısı ve Elektriği iyi ileten, kolay dövülür ve işlenir olduğundan eski çağlardan beri türlü işlerde kullanılan, kızıl renkli Element Bakır denir. Simgesi Cu dur. Bakırın rengi kızıla yakın kahverengidir. Bakır, yüksek Elektrik iletkenliği ile elektrik ve Elektronik sektöründe, ısı iletkenliği ile soğutma sistemlerinde, paslanmaz özelliğinden dolayı kaplama malzemesi olarak kullanılan bir maddedir. Bakırın kaynak işlerinde, metalürjide ve bronz üretiminde de önemli yeri vardır [45,46]. Bakır insanların eski çağlardan bu yana çeşitli amaçlarla kullandığı ve günümüzde de sanayiinin temel hammaddeleri arasında yer alan önemli metallere biridir. Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılabilmesinin nedeni, çok değişik özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın önemli özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya karşı direnci, tel çekilebilme ve dövülebilme özelliği, paslanmaz özelliğine sahip oluşu sayılabilir. Ayrıca bakır alaşımlarının sanayide çok değişik uygulamaları vardır. Bakır doğada az miktarda nabit, genellikle sülfürlü, oksitli ve kompleks halde bulunur. Bakır, üstün fiziksel ve kimyasal özelliğinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Kırmızımsı bir metal olan bakır, doğal ortamda, kayalarda, toprakta, suda ve havada bulunur. Kolayca şekil alabilmesi ve bükülebilmesi nedeniyle bozuk paraların, elektrik tellerinin ve su borularının yapımında kullanılmaktadır. Bakır ayrıca tarımda

fungusit (bakteri ve mantar öldürücü) olarak, göllerde ve depolarda algisit (alglerin gelişmesini önlemek) olarak kullanılmaktadır. Bakır ayrıca doğada bitkilerde ve hayvanların vücudunda bulunur. Hayvan ve insanda özellikle karaciğerde depolanır (1.5 gram kadar). Tarımda çok fazla miktarda kullanılırsa bitkilerin büyümesini engeller, bunu demirin yerine geçerek yapar. Bakır doğada cevher olarak bulunur ve genelde diğer elementlerle birlikte. Bakırın sağlık açısından risk taşımasının nedeni, su tesisatında kullanılan çeşitli malzemelerde bakır kullanılması ve bakır veya bakır kaplı kapların bazı toplumlarda yemek pişirme amacıyla kullanılmasıdır [45,46].

Havada veya suda bulunan bakır veya bakır bileşikleri hemen daima toz parçacıklarına bağlı bulunur; dolayısı ile solunum yollarında veya sindirim sisteminde kolayca tutulurlar veya suda bulduklarında filtrasyon işlemiyle kolayca sudan uzaklaştırılabilirler.

Bakır, yer kabuğunda ortalama % 0.01 mertebesinde bakır bulunur, en çok bulunan elementler sıralamasında bakır 25.sırada yer almaktadır. Magma tabakasından yukarıya, yer kabuğuna doğru sıvı sızması sonucu ağır metal sülfürleri ayırır, en çok rastlanan kalkopirit minerali de,  $CuFeS_2$  (%34,6 Cu), primer olarak bu şekilde oluşmuştur. Kızgın doğal buharların ya da sülfürlü mineraller üzerine sızan doğal sülfat çözeltilerinin kimyasal etkisi ile oksitlenme ve redüklenme sonucu sekonder olarak oksidli bakır mineralleri ve metalik bakır (nabit bakır) oluşur. Bu nedenle birçok maden yatağında üstteki oksidli bakır mineralleri alınarak derine inildikçe sülfürlü cevherlere ulaşılır. Günümüzde bilinen bakır cevherlerinin yaklaşık % 85 'i sülfürlü, % 15 'i oksitli minerallerdir. 200 civarında Mineralin bakır ihtiva ettiği, bunlardan 30-40 kadarının doğada daha yaygın bulunduğu bilinmektedir [45,46]. Bakırın insanlar tarafından kullanılması çok eski çağlarda başlamıştır. İnsanlar, bakır günlük yaşamlarında süs eşyası, silah ve el sanatlarında, mutfak malzemelerinin yapımında kullanmış, uygarlıkla birlikte bakıra olan ihtiyaç daha da artmıştır. Günümüzde tüketimi  $13 \times 10^6$  tonun üzerine çıkan bakır en çok kullanılan ikinci metal durumuna gelmiştir. Gelişmiş ülkelerde kişi başına yıllık bakır tüketimi 10 kg civarındadır. Bu rakam az gelişmiş ülkelerde 1-2 kg arasında değişmektedir. Bakırın yerine kullanılacak bir çok ikame maddesi gündeme gelmiştir. Alüminyum, plastik, fiber-optik gibi malzemeler bakır yerine kullanılmış, ancak bakıra duyulan

talepte azalma olmamış, bakır talebinde belirli oranda sürekli bir artış gözlenmiştir. Dünyada bilinen bakır rezervlerinin, 60 yıl kadar bakır talebini karşılayacak durumda olmasına karşın, büyük madencilik firmalarının arama programlarında bakır en başta gelen madendir [45,46].

### 2.6.2 Kurşun

Kurşun (Pb) atom numarası 82 ve atom kütlesi 207.19 olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. 327.5 °C de erir ve 1740 °C de kaynar. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır [47].

Kurşunun son katmanında 4 açık elektron olmasına rağmen, genellikle bileşiklerinde +4 yerine +2 değerlik alır. Çünkü kalan son 2 elektron kolayca iyonize olabilir. Nitrattan ve klorattan farklı olarak kurşun (II) tuzları suda çok daha az çözünür.

Kurşunun kararlı bileşiklerinde (kurşun tetra-etil veya tetramethylead gibi) kurşun direkt olarak bir karbon atomuna bağlanmıştır. Bu bileşikler kaynama noktaları, sırasıyla 110 °C ve 200 °C olan renksiz sıvılardır.

Kullanılmakta olan en eski metallere biridir. Simyacılar kurşunu, en eski metal olarak düşünüp Satürn gezegeniyle özdeşleştirmişler ve onun simgesiyle göstermişlerdir. Çanakkale yöresindeki tarihi "Abydos" şehrinde bulunan bir figür M.Ö. 3000 yılına aittir. İlk üretim yapılan kurşun madenlerinden en iyi bilineni Balıkesir'de Balya-Karaaydın madenidir. Mısır'da eski Mısır medeniyetine ait kurşun borular bulunmuş ve kurşun lehimlerin çeşitli alanlarda kullanıldığı saptanmıştır. Fenikeliler Kıbrıs, Sardunya ve İspanya'da kurşun madenleri işletmişlerdir.

Yer kabuğunda bulunma sıklığı 12.5 g/t dur. Nabit (doğal) olarak bulunabilen metallere arasında yer alır. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO<sub>3</sub>) ve anglezit'tir (PbSO<sub>4</sub>). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS<sub>2</sub>) ile birleşik halde bulunur. Kullanımdaki kurşunun yarısından fazlası geri elife erden gelmektedir [47,48].

Kurşun cevherleri yer altından kazma, patlatma, kırma ve öğütme aşamalarından geçirilerek çıkarılır ve daha sonra ekstraktif metalurji yöntemleriyle işlenirler. Köpük flotasyonu prosesi, kurşunun, beraberinde bulunan kaya ve toprak parçalarından ayrılarak, %65-80 Pb içeren bir konsantrede toplanmasını sağlar. Kurşun konsantresi kurutulduktan sonra pirometalurjik işlemlerle önce sinterlenir ve sonra da %97 Pb

içerecek şekilde ergitilir. Ürün aşamalı bir şekilde soğutulur, kurşundan daha hafif empüritelerin (safsızlıklar) dross tabakası oluşturacak şekilde yüzeyde toplanması ve uzaklaştırılmaları sağlanır. Ergimiş kurşun bulyonunda kalan empüritelerin de bir sonraki aşamada, üzerinden hava geçirilen bir ergitme işlemiyle curuf fazında toplanarak ayrışmaları ve kurşunun safiyetinin de %99.9 a çıkması sağlanır. Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir. Yüzbinlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetra-etil ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Pb) eklenerek oktan sayısı artırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Atmosferden kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde) yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayii atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır. Pil fabrikası atık sularında 5.66 mg/l, asidik maden drenajlarında 0.02-2.5 mg/l, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında 120-150 mg/l organik, 66-85 mg/l inorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır [47,48].

### 2.6.3 Çinko

Çinko ilk olarak M.Ö. 2000 yıllarında Çinliler ve Romalılar tarafından alaşım materyali olarak, prinç yapımında kullanılmıştır. Bilinen en eski çinko arkeolojik kalıntı Romanya Transilvanya'da Doroseh şehrindeki prehistorik Dacian yerleşim merkezinde bulunmuştur. Bu heykel parçası üzerinde yapılan analizler sonucunda, % 87.5 Zn, % 11.5 Pb ve % 1 oranında Fe içerdiği tesbit edilmiştir. Hindistanda ise MS 1000-1300 yıllarında çinkonun metal olarak kullanıldığı ve 14. yy.'da ticari amaçla izabesinin yapıldığı bilinmektedir. Çinko metali hakkında ilk bilimsel çalışmalar Paracelsus (1490-1541) tarafından yapılmıştır. Çinkonun Avrupa pazarına girişi 17. ve 18. yy.'a rastlamaktadır. İlk izabe teknolojisi 1730 yılında Çin'den İngiltere'ye getirilmiştir. İlk çinko izabe tesisi de 200 ton/yıl kapasite ile Bristol yakınlarında kurulmuştur. ABD'de ise ilk çinko üretimi Washington DC Arsenal'de yapılmıştır. Çinko endüstrisi ise 1860'lı yıllarda La Salle ve South Bethlehem'de kurulmuştur. Günümüzde çinko; çelik, alüminyum ve bakırdan sonra Dünya'da miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer

metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride birçok alaşımın ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır. Kuvvetli elektropozitif özelliğinden dolayı diğer metallerin özellikle demirçelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır. Üretilen inko metalinin ana ürün olarak tüketildiği belli başlı beş alan bulunmaktadır. Bunlar; galvanizleme, pres döküm alaşımları, pirinç ve bronz alaşımları, çinko oksit ve haddelenmiş çinko alaşımlarıdır [49].

Çinko, atom ağırlığı 65.39 g/mol ve atom numarası 30 olan gümüş renkli bir metaldir. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Bu değer özellikle pirometalurjik metal üretiminde çok belirleyici bir etmendir. Dökülmüş halde sert ve kırılmandır. 120°C’de şekillendirilebilir. Elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirden daha negatif değerdedir. Böylece inko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanımalanı bulur. Galvanizleme bu tür uygulamalardan biridir [49].

## **2.7 Analiz Sürecinde Kullanılan Cihazlar Hakkında Teorik Bilgi**

### **2.7.1 Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)**

İnfrared spektroskopisi, moleküllerin titreşim hareketleri tarafından infrared ışınlarının absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm’den 1000000 nm’ye kadar geniş bir bölgede değiştiğinden dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir.

İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. İnfrared spektroskopisinde genellikle dalga boyları 2500-25000 nm; dalga sayılar 4000 – 400 1/cm arasında olan ışınlardan yararlanılır. İnfrared spektroskopisi daha çok yapı analizinde kullanılır. Her maddenin kendine özgü infrared spektrumu vardır [50].

İnfrared absorpsiyonlarını ölçmek için kullanılacak cihazlarda, bu ışınları devamlı olarak verecek bir kaynak ve bu kaynaktan gelen ışınlara hassas bir dedektör bulunur. Nerst ubuğu, Global ubuğu, Tungsten filament lambası, akkor haline getirilmiş tel sargı, civa ark lambası ve karbondioksit lazeri kullanılan ışın kaynaklarındandır. İnfrared dedektörleri ise piroelektrik dedektörler, fotoiletken dedektörler, termal dedektörler olmak üzere genel olarak üçe ayrılır [50]. İnfrared spektroskopisi yapı analizinde de kullanılır. Her maddenin kendine özgü infrared spektrumu vardır.



Homonükleer ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  gibi) moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınlarını adsorplarlar ve infrared spektrumu verirler [50,51].

Katı maddelerin spektrumları katı halde nujol veya potasyum bromür içinde veya çözelti haline getirilerek alınır. KBR, IR alanında absorpsiyon yapmadığı için tercih edilmesine rağmen kolay nem kapan bir madde olduğundan OH bölgesinde pik vererek spektrumun karışmasına neden olabilir. Katı örneklerden disk hazırlamakta kullanılan genel yöntem toz haline getirilmiş örnekle KBR'nin 1/100 oranında karıştırılması ve uygun basınçta sıkıştırılmasıdır. Katı bir maddenin spektrumunun alınmasında kullanılan diğer bir yöntem de onu uygun bir çözücüde derişik bir çözelti (%0,1-1,0 gibi) haline getirmektir. Örnek sıvı halde ise bir disk üzerine küçük bir damla alınır ve aynı cinsten iki disk arasında çok ince bir film haline getirilir. Düşük sıcaklıklarda kaynayan maddelerin ve gazların spektrumları da özel olarak yapılmış vakumlu kaplar kullanılarak alınır [50,51].

Spektrum incelenirken iki ana bölgeye ayrılır. Öncelikle dalga sayısı 3600-1200  $1/cm$  aralığında pik veren fonksiyonel gruplar belirlenir. Ardından parmak izi bölgesi adı verilen 1200-600  $1/cm$  dalga sayısı arasında moleküldeki küçük yapısal ve bileşim değişiklikleri incelenir [50-52].

### **2.7.2 Geçirimli elektron mikroskobu analizleri (TEM)**

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numuneden değişik enerjide elektronlar ve x-ışınları çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi elektron mikroskobunun prensibini oluşturur. Eğer hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilmiş ise, elektronların bir kısmı etkileşmeden diğer kısmı da Bragg şartları sonucu kırınımına uğrayarak numunenin alt yüzünden dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin iç yapısının incelenmesi geçirmeli elektron mikroskobunda yapılır. Transmission Electron Microscope veya kısaca TEM olarak bilinir. Elektron mikroskopları temel olarak ve fonksiyonel olarak, optik mikroskopların aynısıdır. Yani her iki mikroskopta çıplak gözle görülemeyen cisimleri büyötmek için kullanılır. İkisi arasındaki fark ise, optik mikroskopta ışık ışını, elektron mikroskobunda elektron kullanılmasıdır. 300 KV luk bu elektron mikroskobu ile alaşımların, metallerin, ince

filmlerin, vb. nin iç yapısı hakkında 1cm nin  $1/10^{-7}$  mertebesinde inceleme yapılabilir [51].

### **2.7.3 Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)**

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, UV ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine dayanır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi çok hassas bir yöntem olup, eser miktardaki metallerin (ppm, ppb düzeyde) nicel analiz için kullanılmaktadır. Yaklaşık 60 kadar metal ve yarı metal bu yöntemle tayin edilebilmektedir. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorbans yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır. Bu eğriden yararlanılarak bilinmeyen örneklerin nicelikleri belirlenir [53].

### **2.7.4 Yüzey alanı ölçüm cihazı (ASAP)**

Hızlandırılmış Yüzey Alanı ve Gözeneklilik (ASAP) 2010 sisteminde bir analiz cihazı, analiz ve rapor verilerinin girildiği bir kontrol modülü ve analizi kontrol eden bir arafaz kontrolör bulunmaktadır. ASAP 2010 sistemi, kullanılan gazın örneğe adsorplanmasıyla örneğin yüzey alanı, gözenek çapı, gözenek dağılımı belirlenir. Analizlenecek örneğin toplam yüzey alanı 10 m<sup>2</sup>/g dan düşük olmamalıdır, aksi takdirde cihaz ölçüm yapamaz. Bu sistemde genel olarak 77 K 'de azot gazı kullanılmaktadır. Ayrıca sistemde adsorplayıcı gaz olarak argon, karbondioksit ve kripton gazlarında kullanılabilir. Mikro gözenekli katılar Harvath-Kawazoe, Dubinin (Astakhov ve Radushkevich modelleri) ve t-plot metodu gibi farklı hesaplama metodları kullanılarak analizlenir [54].

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Nano Gözenekli Kalsiyum Silikatın Üretimi ve Karakterizasyonu

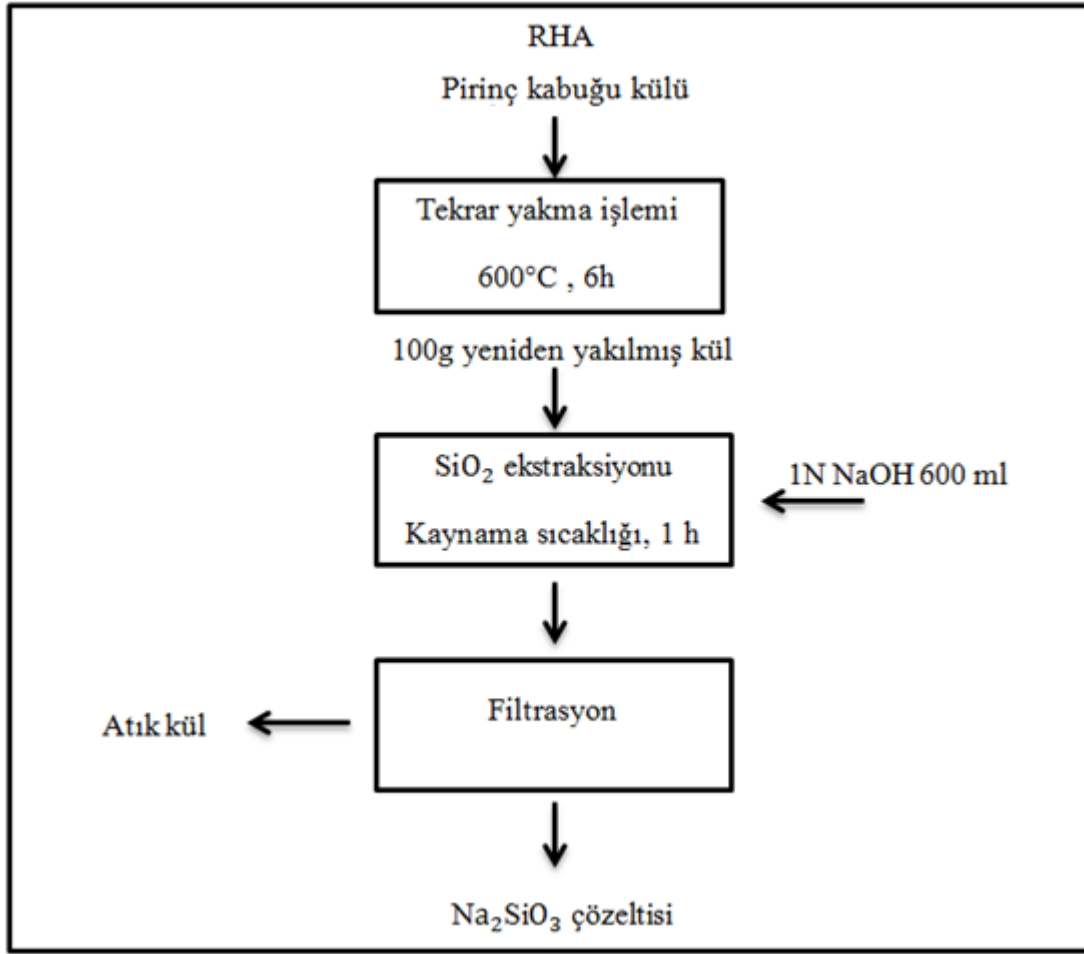
Nano yapılı kalsiyum silikat üretimi için kullanılan kimyasal maddeler; sodyum silikat çözeltisi, Merck marka susuz kalsiyum klorür ve saf su dur. Üretilen kalsiyum silikatın yıkanması için kullanılan kimyasal maddeler ise; saf su ve dietilen glikoldür.

Deneyleerde kullanılan pirinç kabuğu külü, Yetiş Çeltik Fabrikası'ndan (İpsala/Edirne) temin edilmiştir. Yanma koşulları bilinmediğinden 6 saat süre ile 600°C sıcaklıkta tekrar yakma işlemine tabi tutulup, sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) çözeltisi üretilmesi için hazırlanmıştır. Bu işlemde sonra 100 gram pirinç kabuğu külü 600 mL 1 N sodyum hidroksit (NaOH) ile 1 saat kaynatılmış ve vakumda süzme işlemi ile süzülerek sodyum silikat çözeltisi elde edilmiştir [3]. Bu  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  üretim prosesi Şekil 3.1'de şematik olarak da verilmiştir.

Sodyum silikat, genellikle diğer silika ve silikatların hazırlanması için sulu çözeltilerde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır [3].

Endüstride ise, sodyum silikat sodyum tuzu ve silikat asitlerinin karışımının tamamen koloidal olmayan sudaki çözeltisine su camı denir. İnce toz haline getirilmiş kuvarsın soda ile beraber eritme işlemi ile elde edilir. Redüksiyona bağlı olarak odun rengini açıcı özelliği bulunmaktadır [55].

Ayrıca seçiciliği arttırmak ve viskoziteyi düşürmek amacıyla katkı maddesi olarak kullanılan ticari sodyum silikat, seramik endüstrisinde de kum ve kilin birbirinden ayrılması işleminde kullanılmaktadır. Yıkama işlemi için kullanılan dietilen glikolün kapalı kimyasal formülü  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$  şeklindedir. Doymamış polyester reçinelerinin üretiminde, poliüretan ve plastikleştirilmelerde, tütün endüstrisinde ise nem tutucu olarak yer almaktadır [56]. Aynı zamanda dietilen glikol metallerin indirgenmesi işlemi için de kullanılmaktadır [57].



**Şekil 3.1:** Pirinç kabuğu külünden  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  çözeltisinin üretim şeması [58].

### 3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bakır, kurşun ve çinko ağır metallerinin adsorpsiyonu için

1. Bakır asetat  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$
2. Kurşun asetat  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
3. Çinko sulfat  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

tozlarının sudaki çözeltileri kullanılmıştır.

### 3.3 Kullanılan Araç ve Gereçler

Orbital Karıştırıcı, manyetik karıştırıcı, su trompu, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR), Geçirimli Elektron Mikroskobu Analizleri (TEM), Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS), X-RD, ASAP (yüzey alanı ölçüm cihazı).

### 3.4 Çalışma Yöntemi

#### 3.4.1 Kalsiyum silikat üretimi için çözeltilerin hazırlanması

Nano yapılı kalsiyum silikat üretimi için gerçekleşecek reaksiyon (3.1) numaralı denklemde verilmiştir. Bu reaksiyonda sodyum silikat çözeltisi ile reaksiyona tabi tutulan susuz kalsiyum klorürden, kalsiyum silikat ve sodyum klorür oluşmaktadır.



Daha önce üretilen sodyum silikat çözeltisinin 100 mL sinde 11.78 gram silisik asit ( $SiO_2.H_2O$ ) içerdiği hesaplanmıştır [3].

Bu reaksiyon şartlarına göre gerekli kimyasal maddelerin miktarları şöyle hesaplanmıştır.

$$M_{Na_2SiO_3} = 122 \text{ g/mol}$$

$$M_{CaCl_2.2H_2O} = 147 \text{ g/mol}$$

$$M_{SiO_2.H_2O} = 78 \text{ g/mol}$$

$$n_{SiO_2.H_2O} = 11.78 / 78 = 0.151 \text{ mol}$$

$$n_{SiO_2.H_2O} = n_{Na_2SiO_3} = n_{CaCl_2} = 0.151 \text{ mol}$$

şeklinde hesaplanmıştır.

100 mL sodyum silikat çözeltisi kullanıldığında reaksiyona 0.151 mol kalsiyum klorür ( $CaCl_2$ ) girmesi gerekmektedir. Kalsiyum silikat üretimi sırasında 10 mL sodyum silikat ile çalışılacağından reaksiyona girmesi gereken stokiyometrik orandaki kalsiyum klorür miktarı 0.0151 mol kalsiyum klorürdür.

$$n_{CaCl_2} = 0.0151 \text{ mol}$$

$$M_{CaCl_2} = 111 \text{ g/mol}$$

$$111 \text{ g/mol} * 0.0151 \text{ mol} = 1.6761 \text{ g}$$

kalsiyum klorür kullanılmalıdır.

### 3.4.2 %8 mol kalsiyum klorür fazlası için yapılan hesaplamalar

Deneylerde daha önce saptanan %8 mol fazlası ile çalışılmıştır [4]. Bu ölçüm için 10 mL sodyum silikat ve %8 kalsiyum klorür fazla mol oranı için hesaplamalar aşağıda yapılmıştır.

$$n \text{ CaCl}_2 = 0.0151 \text{ mol}$$

%8 kalsiyum klorür fazlası için;

$$(n \text{ CaCl}_2 * 0,08) + n \text{ CaCl}_2 = 0.0163 \text{ mol kalsiyum klorür gerekmektedir.}$$

$$0.0163 \text{ mol} * 111 \text{ g / mol} = 1.81 \text{ g kalsiyum klorür hesaplanmıştır.}$$

### 3.4.3 Kalsiyum silikat numunelerinin yıkama işlemi

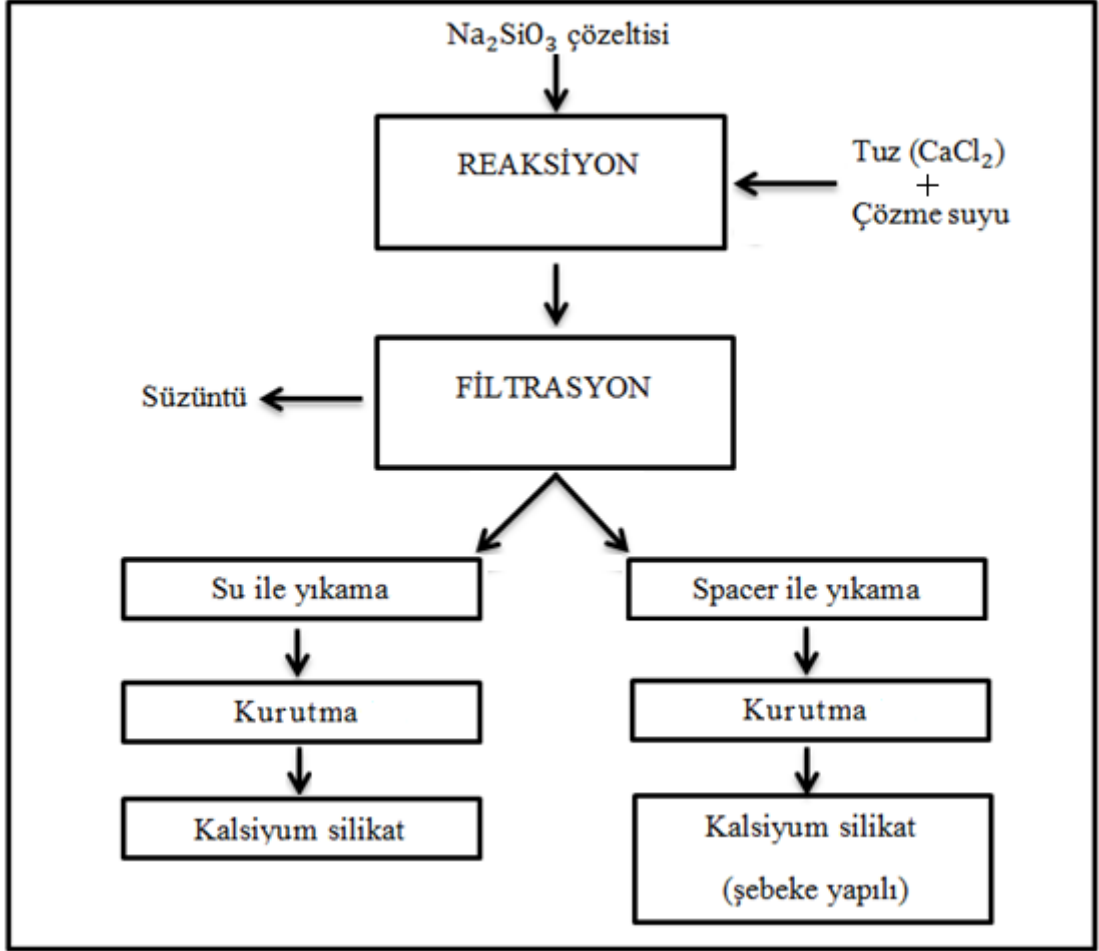
Kalsiyum silikat numunelerinin elde edilmesinden sonra yıkama işlemi ayrı ayrı su ve dietilen glikol ile vakum altında gerçekleştirilmiştir. Bu farklı yıkama işlemindeki amaç iki farklı özellikte kalsiyum silikat numuneleri elde etmek ve bu iki numunenin karakterizasyonunu yapmak ve ağır metal adsorpsiyon özelliklerine karşılaştıra bilmektir.

### 3.4.4 Deneyin yürütülüşü

Kalsiyum silikat üretimi için yapılan deneylerde 10 mL sodyum silikat ile çalışılmıştır. Sodyum silikat miktarına bağlı olarak alınan katı haldeki kalsiyum klorüre (daha önceki çalışmalarda saptanan [58]) 14 mL saf su eklenmiş ve kalsiyum klorürün çözünmesi, sağlanmıştır. Bu işlemden sonra sodyum silikat pH değeri 12 olarak ölçülmüştür. Kalsiyum klorür çözeltisinin pH değerinin 12 olması içinse gerekli miktarda sodyum hidroksit (NaOH) çözeltiliye eklenmiştir. Yapılan tüm deneyler oda sıcaklığında (20-25°C) gerçekleştirilmiştir. Daha sonra kalsiyum klorür çözeltisi ve sodyum silikat çözeltisine 14 mL saf su eklenerek 5 dakika boyunca en yüksek hızda (1000 rpm) manyetik karıştırıcıda karışması sağlanmıştır. 5 dakika sonunda ise karıştırıcının hızı orta seviyeye (200–250 rpm) getirilerek 6 saat karışması sağlanmıştır. Karıştırma işleminin sonunda oluşan kalsiyum silikat yıkama işlemine tabii tutulmuştur. Yıkama işlemi için numune ikiye ayrılmış, su ve dietilen glikol ile ayrı ayrı yıkanan numuneler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Tane boyutu analizi yıkama ve kurutma işlemlerinden önce, direkt olarak reaksiyon sonundaki süspansiyonda yapılmıştır.

Şekil 3.2’de kalsiyum silikat üretim akım şeması yer almaktadır.



Şekil 3.2: Kalsiyum silikat üretim akım şeması.

### 3.5 Analiz Yöntemleri

#### 3.5.1 Su va spacer ile ayrı ayrı yıkanan kalsiyum silikatın yüzey özelliklerinin saptanması

Yüzey özelliklerinin BET (Brunaur-Emmett-Teller) yöntemi ile saptanması için, Micrometrics ASAP 2000 Interface Controller kullanılmıştır. Bu cihazda yapılan analizler sonucu, üretilen kalsiyum silikatın BET yüzey alanı ( $\text{m}^2 / \text{g}$ ) elde edilmiştir. Kimyasal Analiz de AAS ile yapılmıştır [54].

### **3.5.2 X-Ray Spektrumu**

Numunelerin, yapısal analizi için Panalytical X'Pert Pro (Philips Electronic Ins, Hollanda) cihazı kullanılmıştır [54].

### **3.5.3 Tane boyutu analizi**

Tane boyutu analizi için Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, UK) cihazı kullanılmıştır [54].

### **3.6 Adsorpsiyon Çalışmaları**

Adsorpsiyon çalışmaları boyunca adsorban madde olarak su ve spacer ile ayrı ayrı yıkanmış farklı özellikteki iki kalsiyum silikat numunesi kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi orbital karıştırıcı üzerinde, oda sıcaklığında (20-25°C) yapılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları spacer ile yıkanarak elde edilmiş kalsiyum silikat için optimum adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi yolu ile yapılmıştır. Bu amaçla önce adsorpsiyon süresi, sonra pH, ve daha sonra da adsorban miktarı belirlenmiş ve bu parametre optimizasyonları sonucu en uygun koşullarda adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. Ayrıca Langmuir ve Freundlich izotermi çıkarılarak adsorpsiyon mekanizması hakkında fikir edinilmesi amaçlanmıştır.

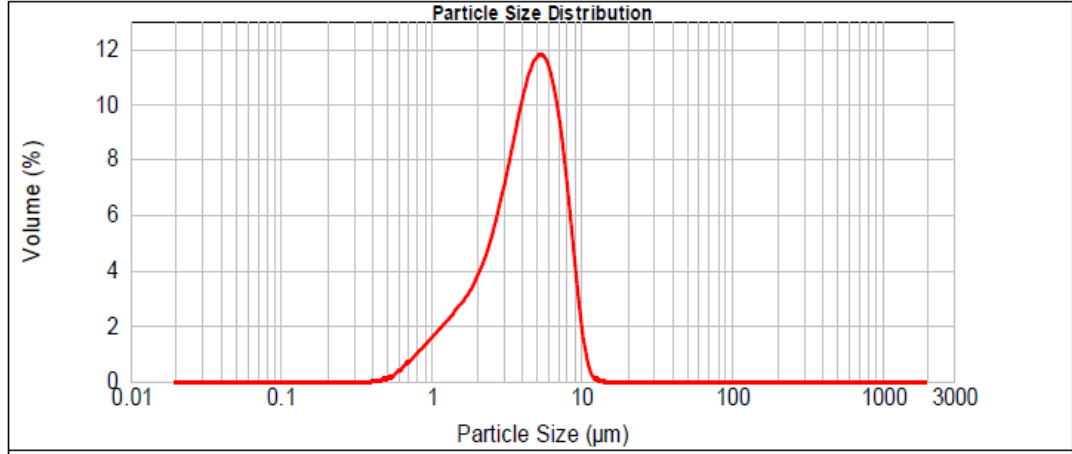
Su ile yıkanmış kalsiyum silikat için, spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat bakır adsorpsiyonundan elde edilen optimum koşullarda, konsantrasyonun etkisi incelenerek kıyaslanma yapılmıştır.



## 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

### 4.1 Tanecik Boyutu Deneyleri

Daha önceki çalışmalarda belirlenen koşullarda 10 mL  $Na_2SiO_3$  çözeltinin, 14 mL suda çözülmüş 1.6761 g susuz  $CaCl_2$  ile yine 14 mL ekstra su varlığında reaksiyona sokulmuştur. Bu koşullarda üretilen 4.5  $\mu m$  tane boyutundaki beyaz, amorf katı  $CaSiO_3 \cdot xH_2O$  üretilmiştir. Elde edilen ürünün süspansiyon halinde yapılan tane dağılım analiz eğrisi Şekil 4.1’de verilmiştir. Buna göre ürün 4.5  $\mu m$  tane boyutuna sahiptir.



**Şekil 4.1:** Toplam 28 mL çözme suyunun kullanıldığı üretimdeki kalsiyum silikat tane dağılım eğrisi.

Elde edilen ürünün %49  $SiO_2$  ve %14  $CaO$  içerdiği bulunmuştur. Yapının geri kalanı ise kristal suyudur.

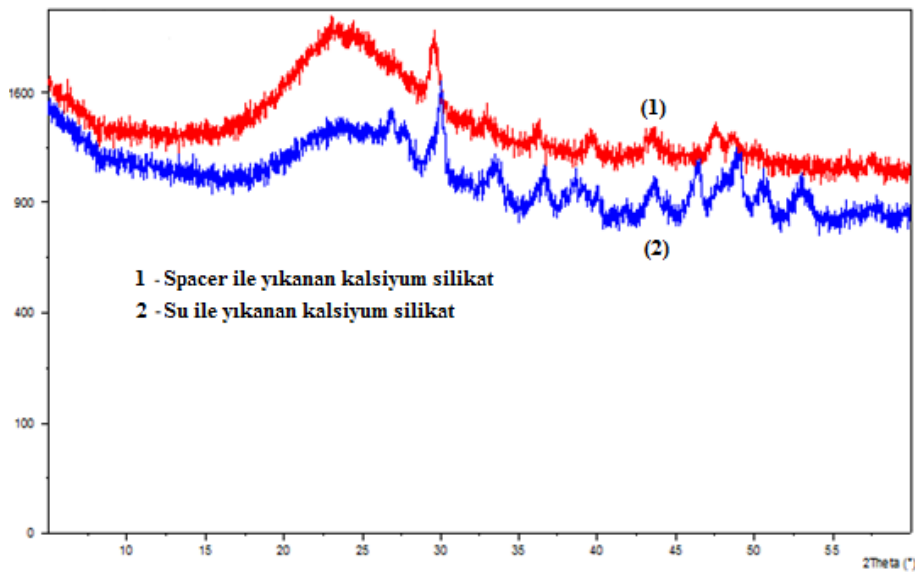
### 4.2 Üretilen Kalsiyum Silikatların Yüzey Karakterizasyonu

28 mL su ve %8  $CaCl_2$ 'un fazlasının kullanıldığı deneyde 10 mL  $Na_2SiO_3$  çözeltisinden üretilen ve iki ayrı yöntemle yıkanan numunelerin yüzey alanları ölçülmüştür. Elde edilen yüzey alanı değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Yüzey alanı ölçümleri’de  $130^{\circ}C$  degaz işlemi 18-20 saat süreyle uygulanmıştır.

**Çizelge 4.1:** BET yüzey alanı ölçümleri, adsorpsiyon ortalama gözenek çapı ve şebeke içindeki kanal (boşluk) çapları.

Adsorban madde	BET yüzey alanı ölçümleri $m^2/g$	Adsorpsiyon ortalama gözenek çapı ( $^{\circ}A$ )	şebeke içindeki kanal (boşluk) çapları
Kalsiyum silikat (su ile yıkanmış)	141	71	çökmüştür
Kalsiyum silikat (spacer ile yıkanmış)	262	70	10 – 30 nm

Çizelge 4.1’den görüldüğü üzere spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat numunesinin yüzey alanı çok daha yüksektir. Bu da spacer ile yıkananın şebekeleri koruduğunu ve dolayısıyla poroziteyi artırdığını göstermektedir. Aynı yöntemle johnston ve arkadaşları tarafından üretilen çalışmada [19] yüzey alanının  $650 m^2/g$  gibi, çok daha yüksek ölçüldüğü yazılmaktadır. Yani spacer’ın yıkama ortamında yer alması, hem şebekelerin çökmemesini sağlamakta ve hem de böylece daha yüksek yüzey alanlı ürün elde edilmesine hizmet etmektedir. Su ile yıkanan numunenin gözenek çapı  $71A^{\circ}$  iken, spacer ile yıkananınki de yine aynı değer civarında olup  $70A^{\circ}$  bulunmuştur. Kanal açıklığı dediğimiz ve şebekeyi oluşturan taneciklerin arasındaki boşluklar nispeten büyük olup spacer ile yıkama durumunda korumuş ve 10 – 30 nm çapındadırlar (Şekil 4.3 – 4.6). Su ile yıkanan numunelerde ise bu kanallar mevcut değildir (Şekil 4.7 – 4.10). Su ile yıkanmış kalsiyum silikat ve spacer ile yıkanmış kalsiyum silikata ait X-Ray spektrumu da Şekil 4.2’da verilmiştir.



**Şekil 4.2:** Kalsiyum silikatın X-Ray grafiği.

Şekil 4.2'den net olarak görüldüğü üzere, çok hafif kristalizasyon görülen spacer ile yıkanmış numuneye karşılık, su ile yıkanan spektrumda kristaller artmıştır. Yani su ile yıkama sırasında amorf yapı bozulmaktadır.

Bu sonuç yüzey alan ölçümlerile de paraleldir. Spacer ile yıkanan numunenin X-RD spektrumunda 28- 30  $\theta$  civarında bariz bir kristalleme mevcutken, su ile yıkanan numunenin amorf yapıyı gösteren 25 – 26  $\theta$  civarında, yapının amorf yapısından çıkmaya başladığı görülmektedir. Su, kristal yapısına ve poroziteye zarar vermektedir.

### **4.3 Taneciklerin Oluşturduğu Şebekelerin İncelenmesi**

Yapılan deneyler sonucunda tanecik boyutu deneyleri için yapılmış olan 9 deney sonucunda elde edilen kalsiyum silikat numuneleri su ve dietilen glikol ile yıkanmasının ardından TEM görüntüleri çekilmiştir. Dietilen glikol (spacer), kalsiyum silikat tanelerinin oluşturduğu şebekelerin yıkama sırasında çökmesini engelleyerek geniş yüzey alanlarının korunmasını sağlamaktadır. Bu sebeple, elde edilen numuneler hem su hem de dietilen glikol ile ayrı ayrı vakum altında yıkanarak kurutulmuştur. Bu amaçla orijinal süspansiyon ikiye bölünmüştür.

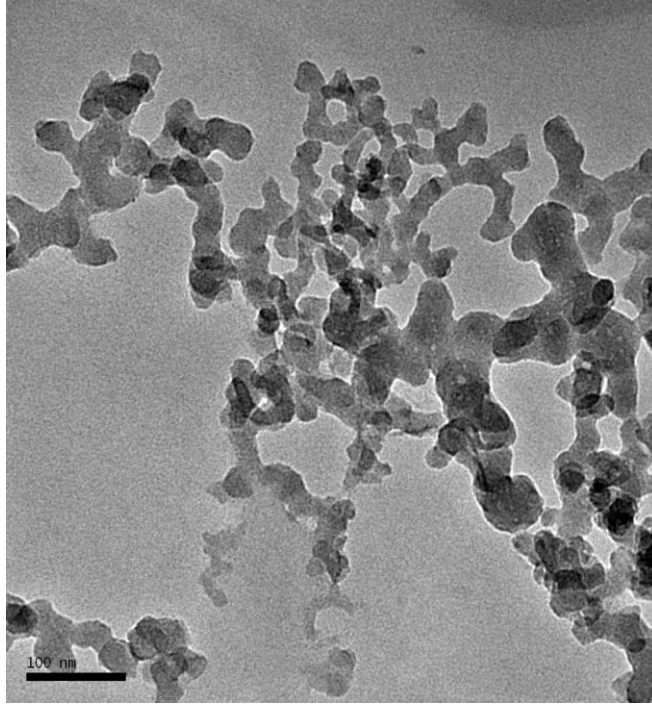
Su ve dietilen glikol ile yıkanan numunelerin analizleri yüksek çözünürlük TEM cihazında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri, su ve dietilen glikol ile yapılan yıkamalar sonucunda nano boyutundaki taneciklerin bir araya gelerek oluşturdukları şebekelerin ve bu şebekelerin yapılarının incelenmesine olanak sağlamıştır.

Yüksek çözünürlük TEM görüntülerinin elde edilmesi için numuneler, küçük tozlar halinde etanolün içine dağıtılarak konmuş, daha sonra karbon kaplı bakır TEM levhalarına damlatılarak analizleri yapılmıştır.

Elde edilen TEM fotoğrafları Şekil 4.3 – 4.11 arasında verilmiştir.

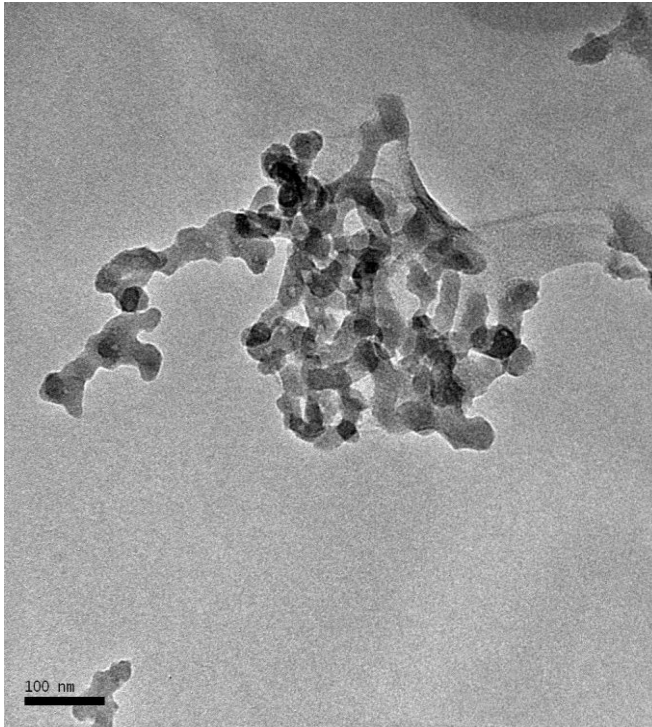
#### **4.3.1 Spacer ile yıkanan kalsiyum silikat numuneleri**

Spacer ile yıkanan kalsiyum silikat numuneleri, 59 no'lu refransta yer alan çalışmada üretilip, TÜBİTAK laboratuvarında çekilen yüksek çözünürlük TEM görüntüsü ise Şekil 4.3'da verilmiştir.



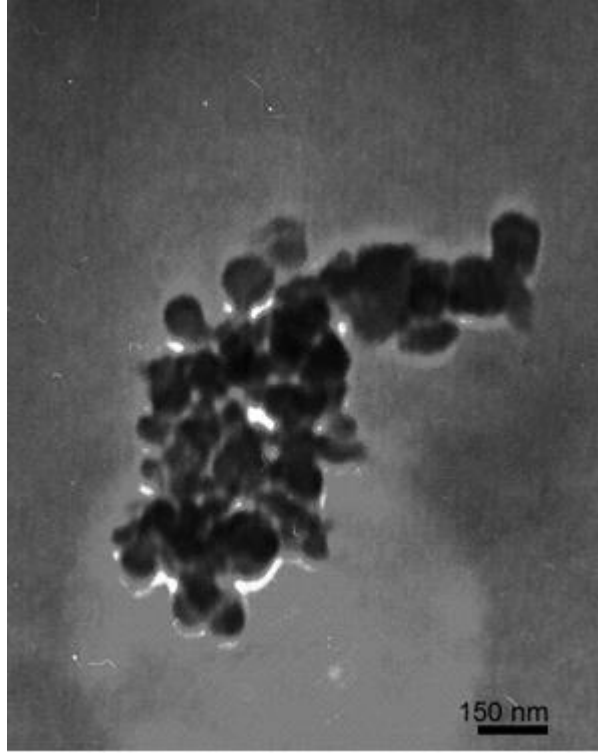
**Şekil 4.3:** Spacer ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü [59].

Şekil 4.3 ve 4.4’de yüksek çözünürlük TEM görüntüsü görülen dietilen glikol ile yıkanan kalsiyum silikat numunesinde nano boyutlu taneciklerin bir araya gelerek oluşturduğu şebeke yapısının korunduğu görülmektedir [59].

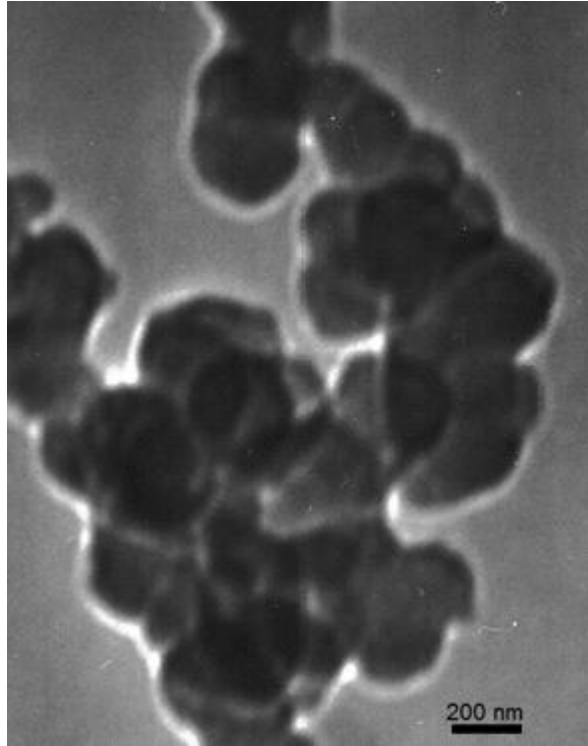


**Şekil 4.4:** Spacer ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü [59].

Şekil 4.5 ve 4.6'de İTÜ malzeme laboratuvarında yapılan ve bu çalışmada üretilen spacer ile yıkanmış kalsiyum silikata ait TEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.5: Spacer ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü.

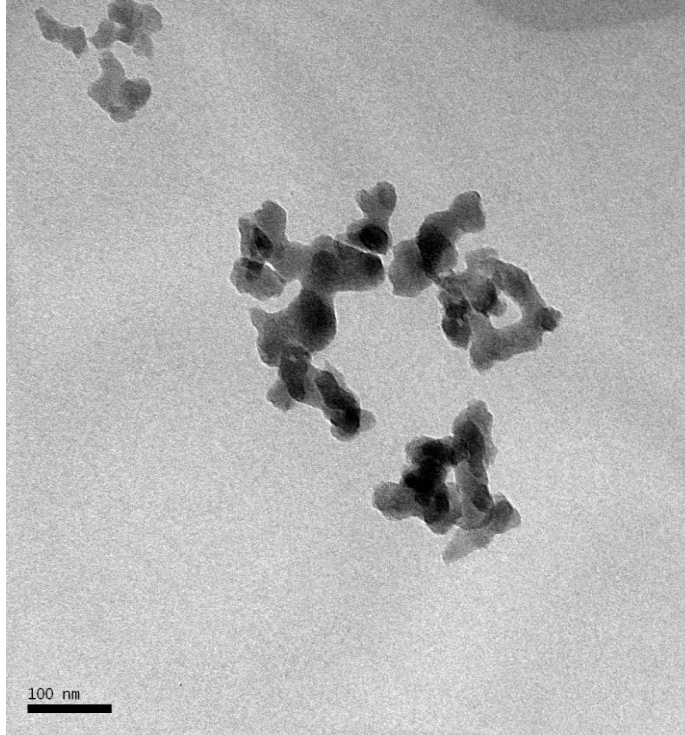


Şekil 4.6: Spacer ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü.

Yine dietilen glikol (spacer) ile yıkanan aynı kalsiyum silikat numunesinin bu çalışmada, İTÜ malzeme laboratuvarında çekilen yüksek çözünürlük TEM görüntüsü Şekil 4.5 ve 4.6'de verilmiştir. Bu görüntülerde de şebeke yapısının korunduğu ve yaklaşık 10 nm boyutlu taneciklerin bu şebekeyi oluşturduğu net olarak görülmektedir. Şebeke içinde yer alan porlar ise mezo-porlar olup 10 - 50 nm çapındadır. Bu yapı gerek adsorban olarak ve gerekse başka kullanım amaçları için son derece uygun bir yapıdır.

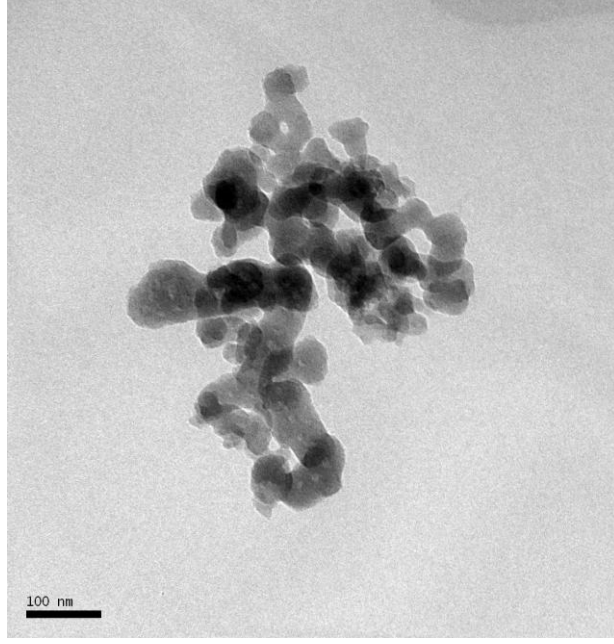
#### 4.3.2 Su ile yıkanan kalsiyum silikat numuneleri

TÜBİTAK'ta çekilen ve 59 no'lu kaynaktaki su ile yıkanan kalsiyum silikata ait yüksek çözünürlük TEM görüntüsü Şekil 4.7 - 4.9'de verilmiştir.

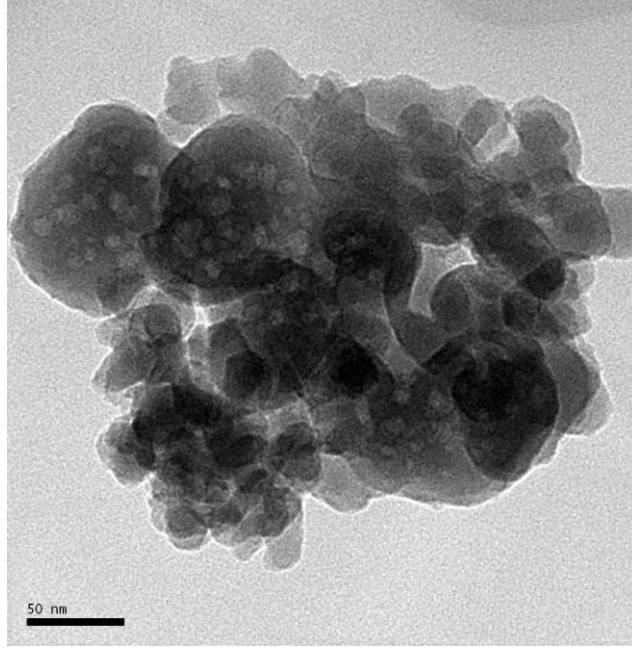


**Şekil 4.7:** Su ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü [59].

Şekil 4.7'de görülen yüksek çözünürlük TEM görüntüsünde su ile yıkanan kalsiyum silikat numunesinde yaklaşık 10 nm boyutundaki taneciklerin bir araya gelerek topaklandığı, oluşturduğu şebeke yapısının bozulduğu ve yıkama için ve kullanılan saf suyun bu şebekelerin çökmesine neden olduğu daha önceki çalışmalarda bu şekilde tespit edilmiştir [54].



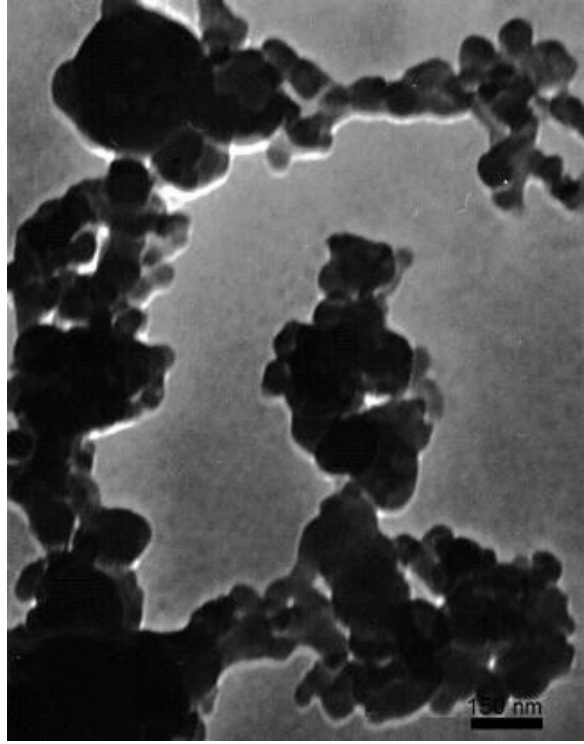
**Şekil 4.8:** Su ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü [59].



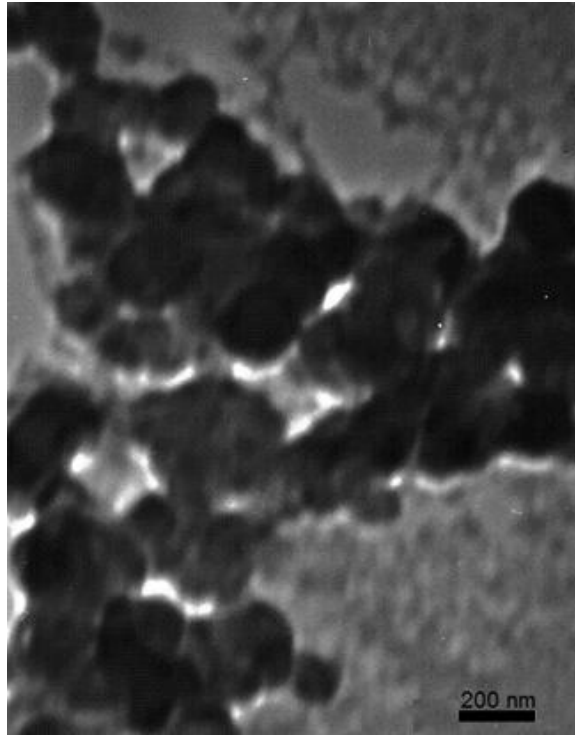
**Şekil 4.9:** Su ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü [59].

Her üç şekilden de kalsiyum silikatın şebeke yapısının bozulduğu, taneciklerin bir araya gelerek topaklandığı ve yıkama için ve kullanılan saf suyun bu şebekelerin çökmesine neden olduğu görülmektedir. Spacer ile yıkanmış numunenin TEM resimlerinde ise (Şekil 4.3-4.6), taneciklerin düzenli şebekeler oluşturduğu, aralarında düzenli boyutta (10-20nm) gözenekler oluşacak şekilde bir nano-yapı meydana getirdikleri görülmektedir.

Şekil 4.10 ve 4.11’de İTÜ malzeme laboratuvarında yapılan ve bu çalışmada üretilen su ile yıkanmış kalsiyum silikata ait TEM görüntüleri yer almaktadır.



**Şekil 4.10:** Su ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü.



**Şekil 4.11:** Su ile yıkanan kalsiyum silikat numunesi TEM görüntüsü.



Şekil 4.7 – 4.11’de görüldüğü üzere yaklaşık 10 nm boyutundaki taneciklerden oluşan şebeke yapısı bozulmuş, tanecikler toparlanarak, bir araya gelmiştir. Yani yıkama için kullanılan su, şebeke yapısını çökertmektedir.

#### **4.4 Spacer ile Yıkanarak elde edilen Kalsiyum Silikat için Adsorpsiyon Çalışmaları**

Bu kısımda spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır, kurşun ve çinko adsorpsiyonu ayrı ayrı yapılarak adsorpsiyonun hangi izotermlere uyduğu belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu kapsamda bakır, kurşun ve çinko adsorpsiyonunda optimum koşullar belirlenmiş ve izotermler çizilmiştir.

Öncelikle adsorbanın maksimum adsorpsiyon verimine hangi sürede eriştiklerini yani dengeye ulaştıklarını belirlemek için adsorpsiyon süresinin bakır adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Denge süresi belirlendikten sonra tüm deneyler bu süre baz alınarak yapılmıştır. Daha sonra çözeltinin pH’ının adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiş ve optimum koşul belirlendikten sonra daha sonraki deneyler bu pH değerinde yapılmıştır. Çözeltilerin pH ayarlaması 1M NaOH ve %37’lik HCl çözeltisi ile yapılmıştır.

Adsorban miktarının adsorpsiyon verimi incelenerek maksimum verime ne kadar adsorban ile ulaşıldığı belirlenip izoterm çalışmasında bu miktarın kullanılması hedeflenmiştir.

Tüm bu optimum koşullar belirlendikten sonra, bu koşullar altında farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorbanın adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanıp Langmuir ve Freundlich izotermlerin çizilmiştir. Kurşun ve çinko içinde aynı yöntem uygulanmıştır.

$$\% \text{ADSORPSİYON} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Co: Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (ppm)

Ce: Adsorpsiyon sonrası denge konsantrasyonu (ppm)

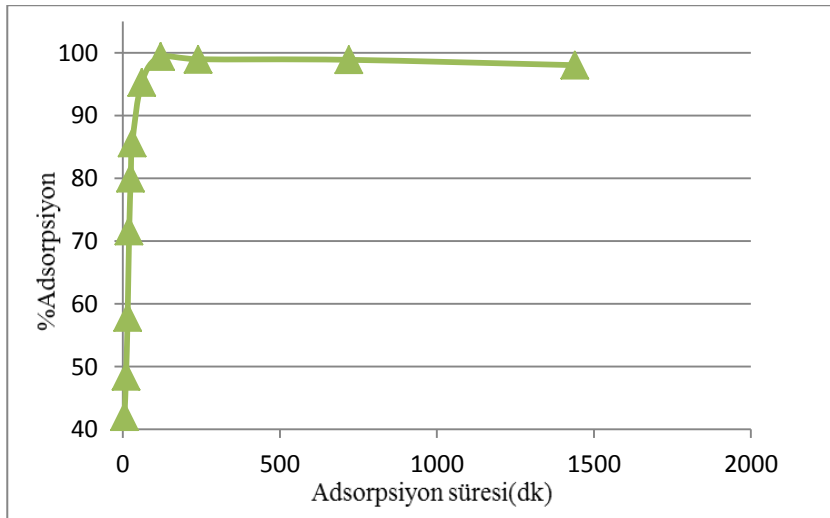
#### 4.4.1 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu

##### 4.4.1.1 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi

24 saata kadar adsorpsiyon süresinin etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 4.2 'de verilmiştir. Şekil 4.12'de de aynı değerler grafik olarak yer almaktadır.

**Çizelge 4.2:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi.

Zaman (dk)	Başlangıç derişimi (ppm)	Denge konsantrasyonu (ppm)	% Adsorpsiyon	pH
5	100	57.96	42.04	5
10	100	51.54	48.32	5
15	100	42.14	57.86	5
20	100	28.41	71.11	5
25	100	19.96	80.04	5
30	100	14.37	85.31	5
60	100	4.71	95.29	5
120	100	0.81	99.19	5
240	100	1.03	98.97	5
720	100	1.12	98.88	5
1440	100	1.98	98.02	5



**Şekil 4.12:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi.

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.12'den görüldüğü üzere, kalsiyum silikat üzerine bakır adsorpsiyonu 100 - 120 dakika civarında dengeye ulaşmaktadır. 120 dakikalık bu

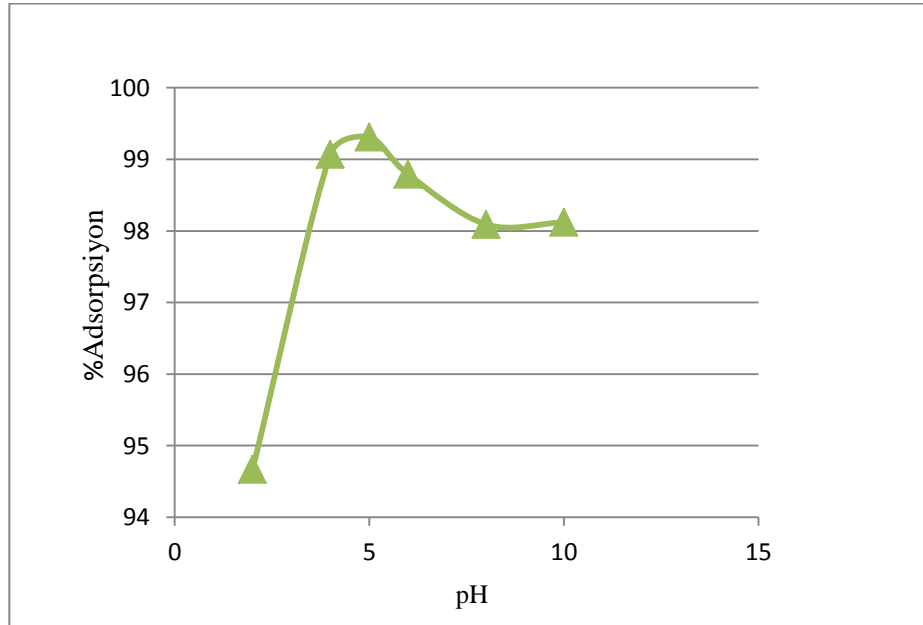
süre daha sonraki deneylerde sabit olarak alınmıştır. 24 saata kadar sürdürülen deneyde de adsorpsiyon miktarının değişmediği bulunmuştur. Bu sürenin sonunda da pH'ın 4.5 – 5 civarında sabit kaldığı tespit edilmiştir.

#### 4.4.1.2 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

pH 2 – 10 arasında yapılan deney sonuçları Çizilge 4.3 ve Şekil 4.13' de verilmiştir. Daha önce saptanan 120 dakikalık süre sabit alınmıştır.

**Çizelge 4.3:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.

pH	Zaman (dk)	Başlangıç derişimi (ppm)	Denge konstransyonu (ppm)	%Adsorpsiyon
2	120	100	5.33	94.67
4	120	100	0.93	99.07
5	120	100	0.69	99.31
6	120	100	1.21	98.79
8	120	100	1.91	98.09
10	120	100	1.88	98.12



**Şekil 4.13:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.

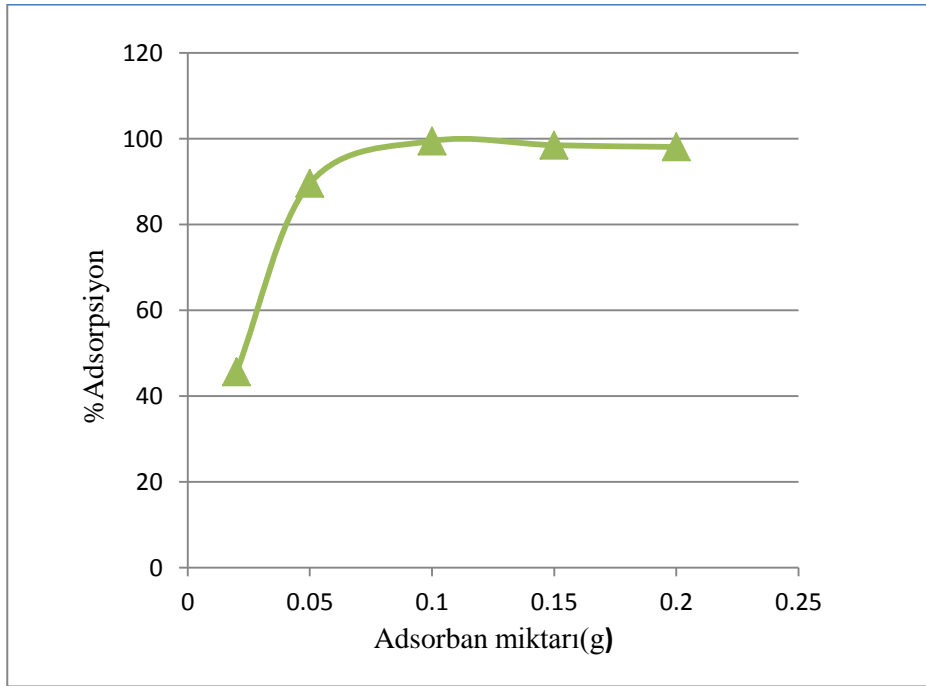
Şekil 4.13 ve Çizelge 4.3'den görüldüğü üzere maksimum kurşun adsorpsiyonuna pH 4.5-5 civarında ulaşılmaktadır. Bu pH 5 değeri daha sonraki deneylerde sabit tutulmuştur.

#### 4.4.1.3 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Deney sonuçları Çizelge 4.4 ve Şekil 4.14' te verilmiştir. Daha önce saptanan 120 dakikalık süre ve pH 5 sabit alınmıştır.

**Çizelge 4.4:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.

Adsorban Miktarı (g)	PH	Zaman (dk)	Başlangıç Derişimi (ppm)	Denge Konsantrasyonu (ppm)	%Adsorpsiyon
0.02	5	120	100	54.341	45.659
0.05	5	120	100	10.392	89.608
0.1	5	120	100	0.505	99.495
0.15	5	120	100	1.499	98.501
0.2	5	120	100	1.901	98.099



**Şekil 4.14:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.

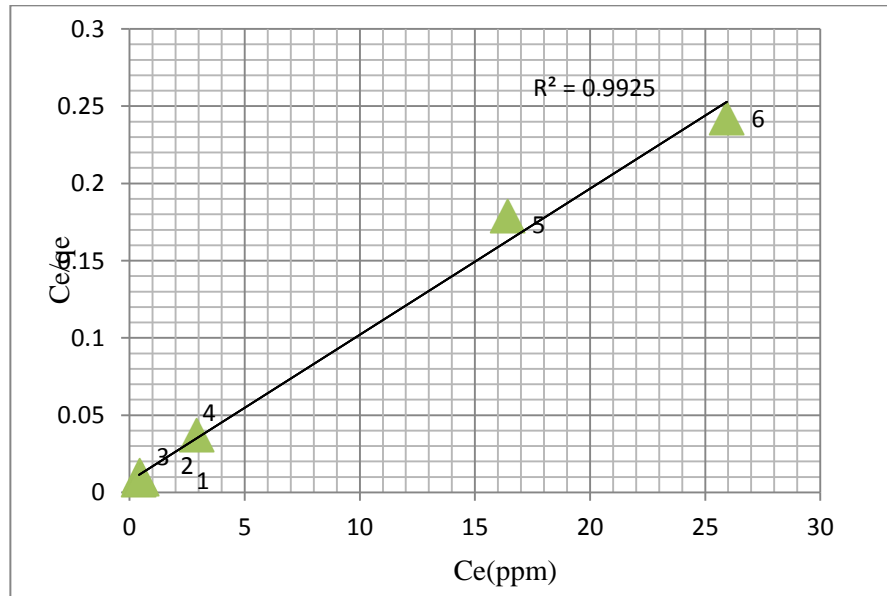
Çizelge 4.4 ve Şekil 4.14'ten görüldüğü üzere, 50 ml çözelti için 0.1 g kalsiyum silikat ile maksimum verime ulaşılmaktadır.

#### 4.4.1.4 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri

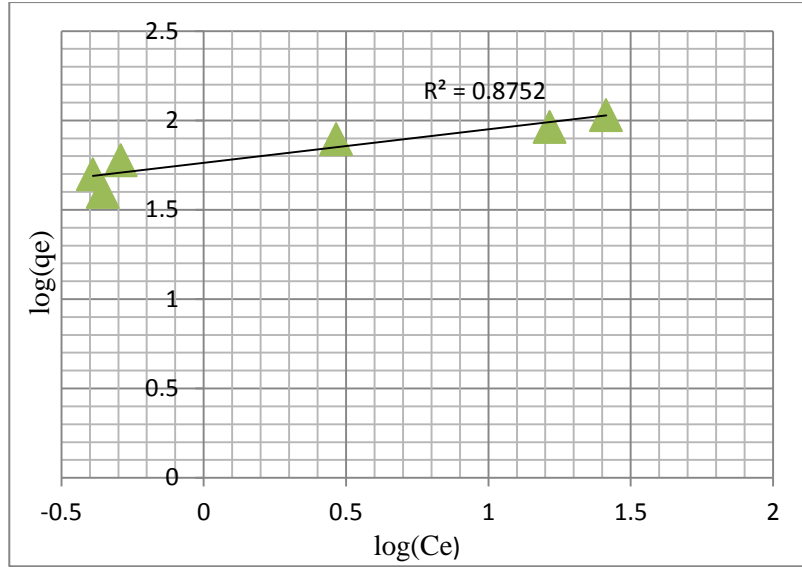
Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri hesaplanarak Çizelge 4.5, Şekil 4.15 ve 4.16 verilmiştir.

**Çizelge 4.5:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Langmuir izoterm değerleri.

<b>Başlangıç Derişimi (ppm)</b>	80	100	120	160	200	240
<b>pH</b>	5	5	5	5	5	5
<b>Zaman (dk)</b>	120	120	120	120	120	120
<b>Adsorban Miktarı (g)</b>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
<b>Denge Konsantrasyonu (ppm) (Ce)</b>	0.443	0.408	0.511	2.926	16.421	25.942
<b>%Adsorpsiyon</b>	99.44	99.59	99.57	98.17	91.78	89.19
<b>Kapasite (qe)(mg/g)</b>	39.77	49.79	59.74	78.53	91.78	107.02
<b>Ce/qe</b>	0.0111	0.0082	0.0086	0.0373	0.1789	0.2424
<b>LogCe</b>	-0.3535	-0.3893	-0.2915	0.4662	1.2153	1.4140
<b>Logqe</b>	1.5995	1.6971	1.7762	1.8950	1.9627	2.0294



**Şekil 4.15:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



**Şekil 4.16:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

Şekil 4.15 , 4.16 ve Çizelge 4.5 'ten görüldüğü üzere, spacer ile yıkanarak elde edilen kalsiyum silikatın sudan bakır adsorpsiyonu Langmuir izotermine daha çok uymaktadır. Buna göre adsorpsiyonun adsorban yüzeyinde tek tabakalı ve homojen olarak gerçekleştiği ve adsorpsiyon hızının sıvının konsantrasyonu ve katının örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olduğu söylenebilir.

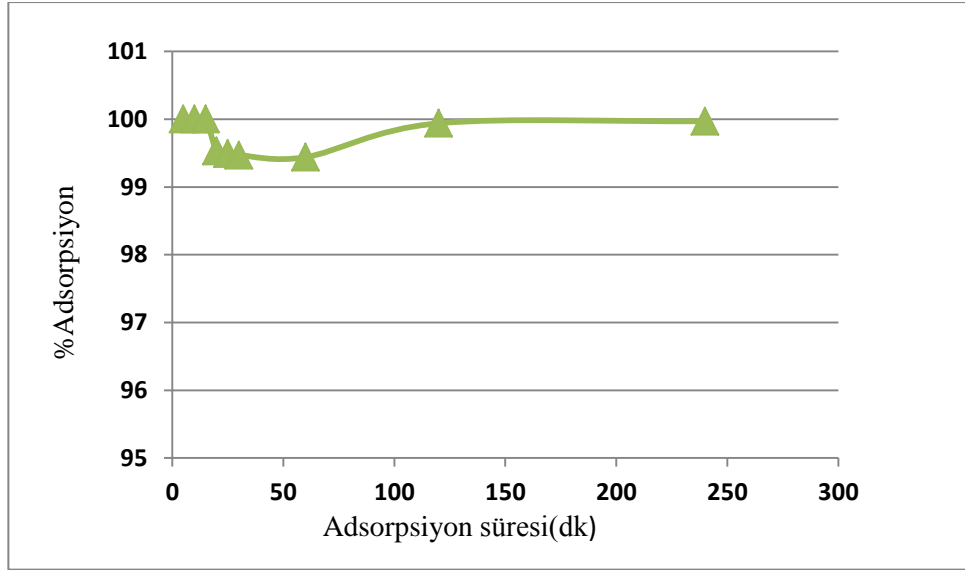
#### 4.4.2 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonu

##### 4.4.2.1 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi

Bu bölümde spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat yüzeyinde kurşun adsorpsiyonu 24 saata kadar incelenmiş olup, deney sonuçları Çizelge 4.6 ve Şekil 4.17'da verilmiştir.

**Çizelge 4.6:** Spacer ile yıkanmış Kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi.

Zaman (dk)	Başlangıç derişimi (ppm)	Denge konsantrasyonu (ppm)	%Adsorpsiyon	pH
5	100	0	100	5
10	100	0	100	5
15	100	0	100	5
20	100	0.47	99.53	5
25	100	0.51	99.49	5
30	100	0.53	99.47	5
60	100	0.56	99.44	5
120	100	0.06	99.94	5
240	100	0.03	99.97	5
720	100	0	100	5
1440	100	0	100	5



**Şekil 4.17:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi.

Şekil 4.17 ve Çizelge 4.6'ten net olarak görüldüğü üzere kalsiyum silikat üzerine kurşun adsorpsiyonu çok yüksektir ve 15 dakika civarında dengeye ulaşılmaktadır.

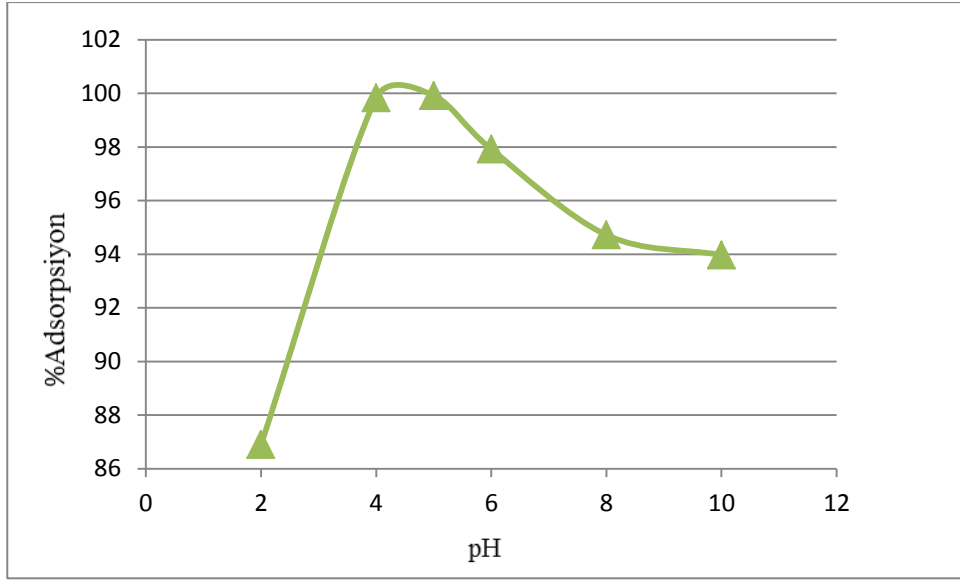
Adsorpsiyon da %99.4 - %100 arasındadır. 24 saat sonunda da değişiklik olmamıştır ve pH da 5 olarak ölçülmüştür.

#### 4.4.2.2 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

Kurşun adsorpsiyonun pH'ın etkisinin incelendiği deney sonuçları ise Çizelge 4.7 ve Şekil 4.18'de verilmiştir. Daha önce saptanan 15 dakikalık süre sabit alınmıştır.

**Çizelge 4.7:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.

pH	Zaman (dk)	Başlangıç Derişimi (ppm)	Denge Konsantrasyonu (ppm)	%Adsorpsiyon
2	15	100	13.111	86.899
4	15	100	0.172	99.828
5	15	100	0.091	99.909
6	15	100	2.082	97.918
8	15	100	5.281	94.719
10	15	100	6.029	93.971



**Şekil 4.18:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna pH'nin etkisi.

Şekil 4.18 ve Çizelge 4.7 incelendiğinde maksimum kurşun adsorpsiyonunun pH 4-5 civarında olduğu görülmektedir.

#### 4.4.2.3 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

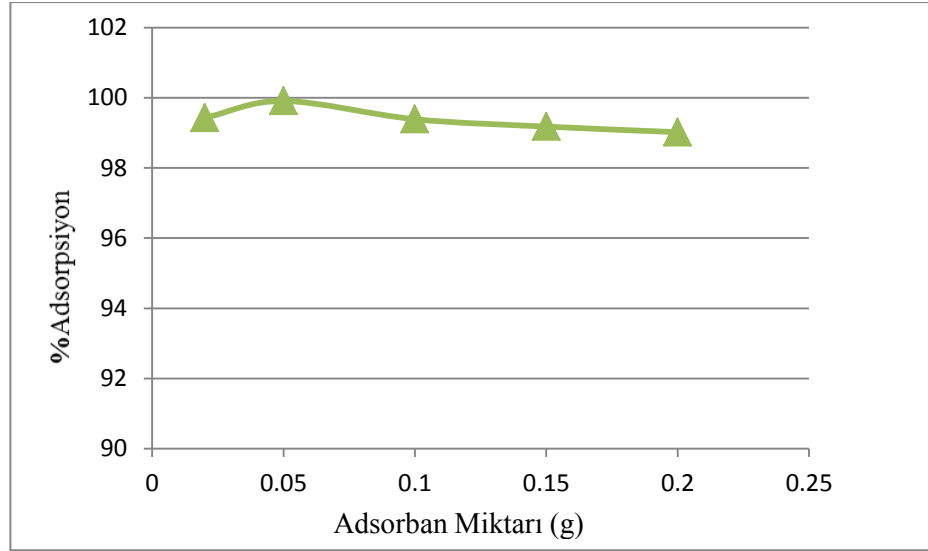
Bu deneylerde 50 mL çözelti hacminde adsorban miktarının kurşun adsorpsiyonuna etkisi incelenmiş ve maksimum verime ne kadar adsorbanla ulaşıldığı araştırılmıştır.

Adsorban miktarının araştırıldığı deney sonuçları Çizelge 4.8 ve Şekil 4.19'de verilmiştir. Bu deneylerde daha önce optimum olarak pH 5 ve 15 dakika, sabit tutulmuştur.

**Çizelge 4.8:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.

Adsorban Miktarı (g)	PH	Zaman (dk)	Başlangıç derişimi (ppm)	Denge konsantrasyonu (ppm)	%Adsorpsiyon
0.02	5	15	100	0.57	99.43
0.05	5	15	100	0.09	99.91
0.1	5	15	100	0.61	99.39
0.15	5	15	100	0.82	99.18
0.2	5	15	100	0.98	99.02





**Şekil 4.19:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.

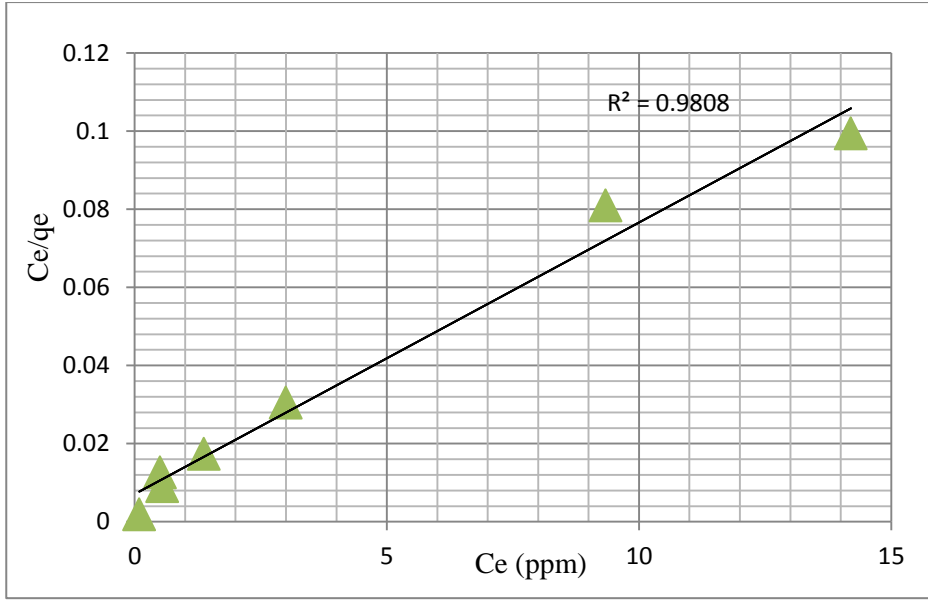
Çizelge 4.8 ve Şekil 4.19'den görüldüğü üzere maksimum verime 50 mL çözelti için 0.05 g kalsiyum silikat miktarı ile ulaşılmaktadır. Esasen kurşun adsorpsiyonu o kadar yüksektir ki 0.02 g ile 0.2 g arasında, %99 civarındadır.

#### 4.4.2.4 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri

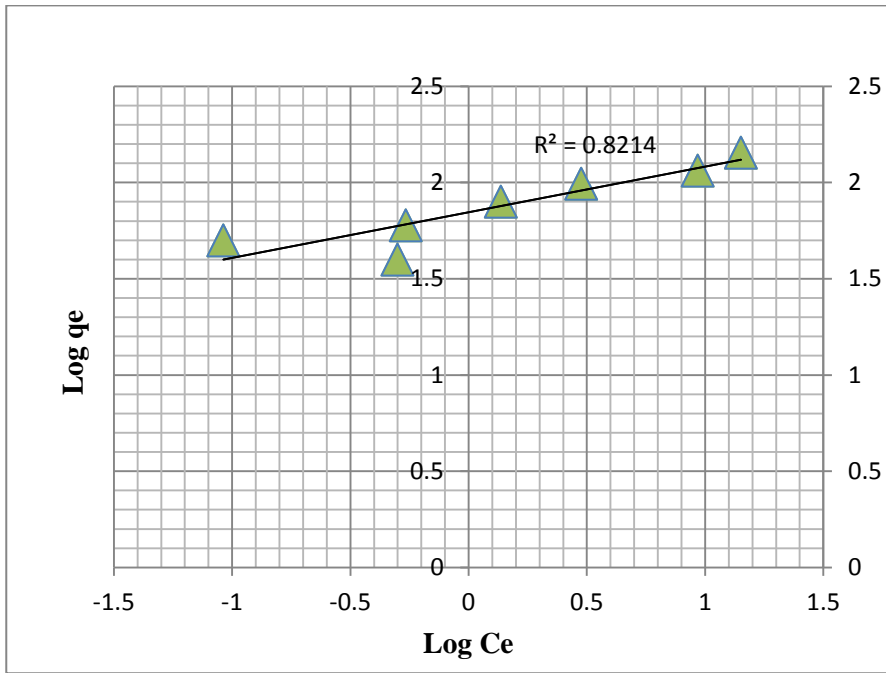
Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri hesaplanarak Çizelge 4.9, Şekil 4.20 ve 4.21 verilmiştir.

**Çizelge 4.9:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri.

<b>Başlangıç Derişimi (ppm)</b>	80	100	120	160	200	240	300
<b>pH</b>	5	5	5	5	5	5	5
<b>Zaman (dk)</b>	15	15	15	15	15	15	15
<b>Adsorban Miktarı (g)</b>	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
<b>Denge konsantrasyonu (ppm)(Ce)</b>	0.502	0.092	0.544	1.374	2.998	9.339	14.202
<b>%Adsorpsiyon</b>	99.37	99.908	99.54	99.14	98.50	96.11	95.26
<b>Kapasite (qe)(mg/g)</b>	39.74	49.95	59.72	79.31	98.50	115.33	142.89
<b>Ce/qe</b>	0.0126	0.0018	0.009	0.017	0.03	0.0809	0.0993
<b>LogCe</b>	-0.2993	-1.0362	-0.2644	0.1379	0.4768	0.9703	1.1523
<b>Logqe</b>	1.5993	1.6985	1.7761	1.8993	1.9934	2.0619	2.155



**Şekil 4.20:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



**Şekil 4.21:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile kurşun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

Şekil 4.20 , 4.21 ve Çizelge 4.9 'ten görüldüğü üzere spacer ile yıkanarak elde edilen kalsiyum silikatın kurşun adsorpsiyonu Langmuir izotermine daha çok uymaktadır. Buna göre adsorpsiyonun adsorban yüzeyinde tek tabakalı ve homojen olarak gerçekleştiği ve adsorpsiyon hızının sıvının konsantrasyonu ve katının örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olduğu söylenebilir.

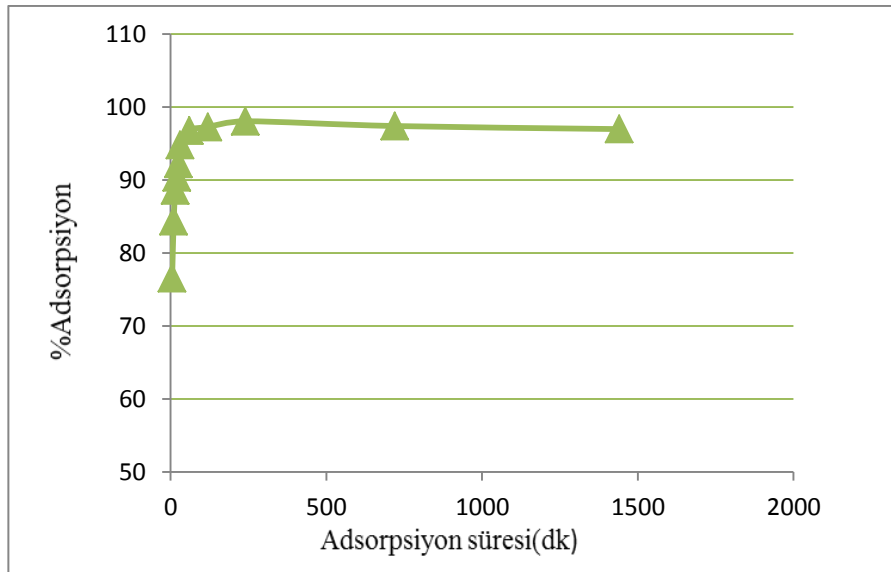
#### 4.4.3 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonu

##### 4.4.3.1 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi

Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat yüzeyinde çinko adsorpsiyonu 24 saata kadar incelenmiş olup, deney sonuçları Çizelge 4.10 ve Şekil 4.22’de verilmiştir.

**Çizelge 4.10:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi.

zaman (dk)	başlangıç derişimi (ppm)	denge konsantrasyonu (ppm)	%Adsorpsiyon	PH
5	100	23.43	76.57	5
10	100	15.66	84.34	5
15	100	11.43	88.57	5
20	100	9.65	90.35	5
25	100	7.77	92.23	5
30	100	5.22	94.78	5
60	100	3.21	96.79	5
120	100	2.63	97.27	5
240	100	1.96	98.04	5
720	100	2.61	97.39	5
1440	100	2.93	96.97	5



**Şekil 4.22:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi.

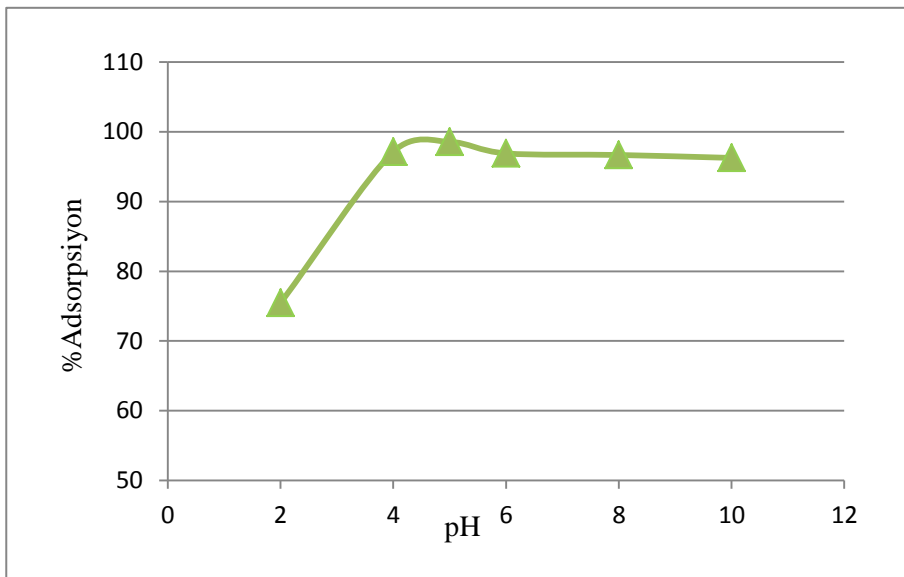
Çizelge 4.10 ve Şekil 4.22'den görüldüğü gibi, çinko adsorpsiyonu da 100 – 120 dakika civarında dengeye ulaşmaktadır.

#### 4.4.3.2 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna pH'nin etkisi

pH'nin etkisinin incelendiği, kalsiyum silikat çinko adsorpsiyonu deneylerinin sonuçları da Çizelge 4.11 ve Şekil 4.23'de verilmiştir. Daha önce saptanan 120 dakikalık süre sabit alınmıştır.

**Çizelge 4.11:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna pH'nin etkisi.

pH	Zaman (dk)	Başlangıç derişimi (ppm)	Denge konstransyonu (ppm)	%Adsorpsiyon
2	120	100	24.56	75.44
4	120	100	2.87	97.13
5	120	100	1.45	98.55
6	120	100	3.09	96.91
8	120	100	3.32	96.68
10	120	100	3.74	96.26



**Şekil 4.23:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna pH'nin etkisi.

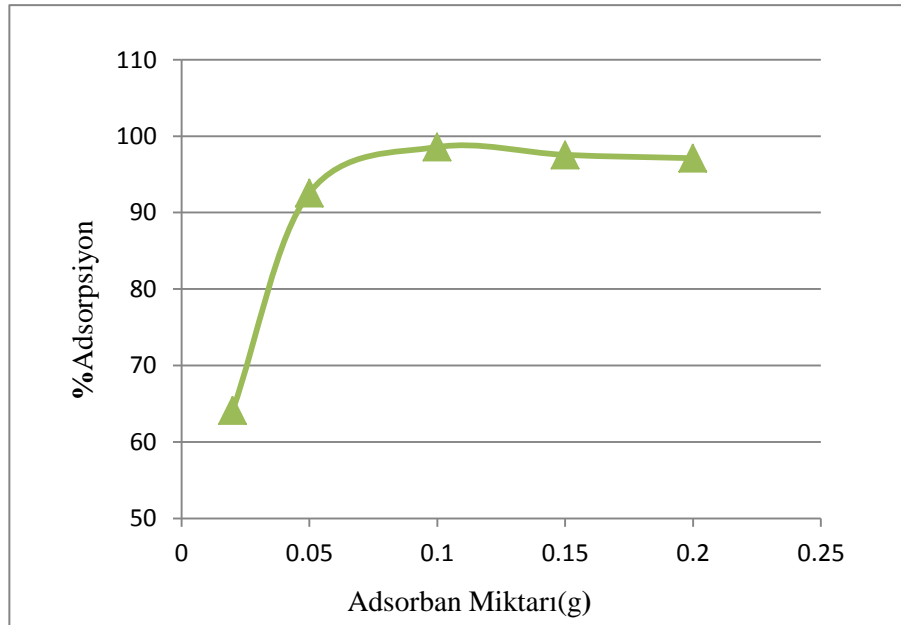
Çizelge 4.11 ve Şekil 4.23'den anlaşıldığı gibi maksimum çinko adsorpsiyonu verimine pH 5 civarında ulaşılmaktadır.

#### 4.4.3.3 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarının belirlemek amacıyla yapılan deney sonuçları Çizelge 4.12 ve Şekil 4.24'te verilmiştir. Daha önce saptanan 120 dakikalık süre ve pH 5 sabit alınmıştır.

**Çizelge 4.12:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.

Adsorban miktarı (g)	pH	Zaman (dk)	Başlangıç derişimi (ppm)	Denge konsantrasyonu (ppm)	%Adsorpsiyon
0.02	5	120	100	35.88	64.12
0.05	5	120	100	7.43	92.57
0.1	5	120	100	1.43	98.57
0.15	5	120	100	2.45	97.55
0.2	5	120	100	2.89	97.11



**Şekil 4.24:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.

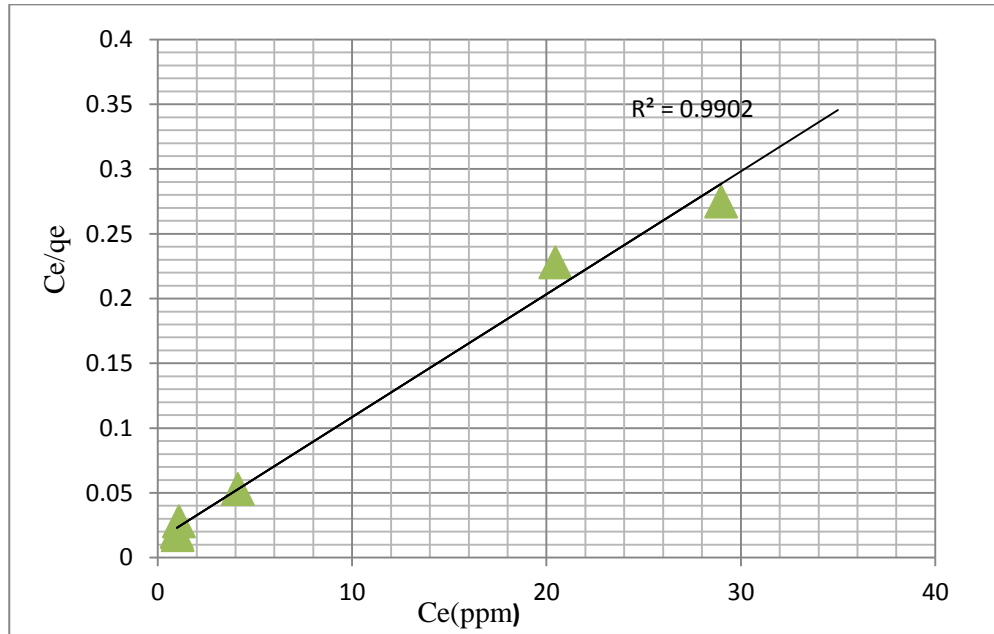
50 mL çözelti hacminde adsorban miktarının çinko adsorpsiyonuna etkisinin incelenmediği ve Çizelge 4.12 ve Şekil 4.24'e göre 0.1 g kalsiyum silikat ile maksimum verime ulaşılmaktadır.

#### 4.4.3.4 Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri

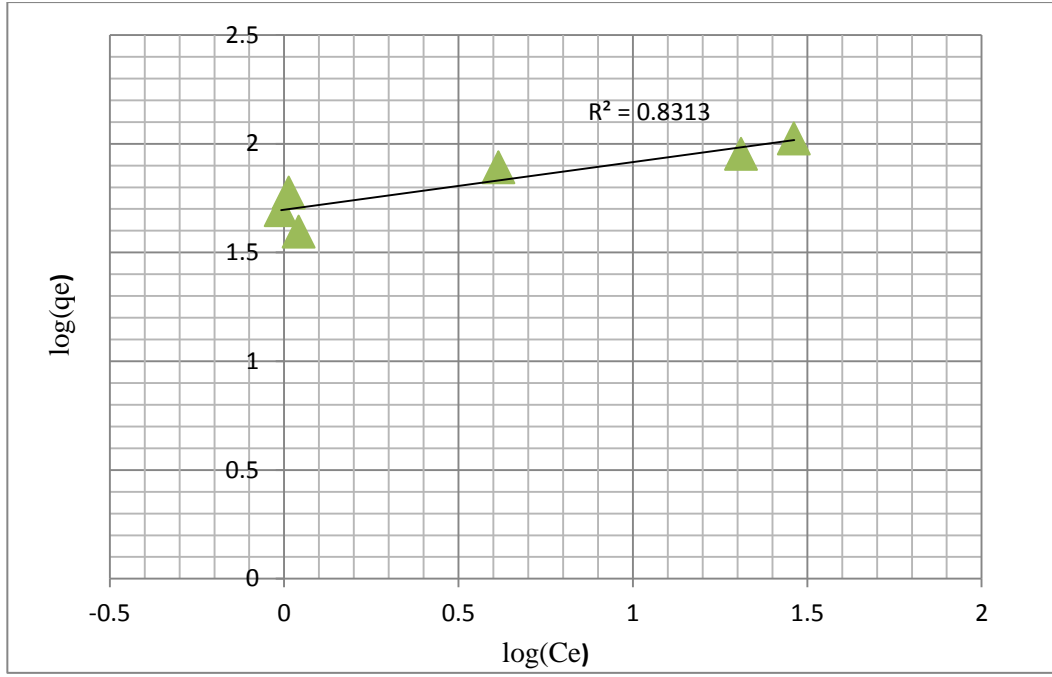
Optimum süre, pH, adsorban miktarı ve denge konsantrasyonu ve başlangıç derişiminin sonuçunda hesaplanan Langmuir ve Freundlich değerleri Çizelge 4.13 ve Şekil 4.25 ve 4.26’te verilmiştir.

**Çizelge 4.13:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri.

Başlangıç Derişimi (ppm)	80	100	120	160	200	240
pH	5	5	5	5	5	5
Zaman (dk)	120	120	120	120	120	120
Adsorban Miktarı (g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Denge konsantrasyonu (Ce)(ppm)	1.102	0.98	1.032	4.121	20.455	28.998
%Adsorpsiyon	0.9862	0.9902	0.9914	0.9742	0.8977	0.8791
Kapasite (qe) (mg/g)	39.449	49.51	59.484	77.939	89.772	105.501
Ce/qe	0.0279	0.0197	0.0173	0.0528	0.2278	0.2748
LogCe	0.0421	-0.008	0.0136	0.615	1.3107	1.4623
Logqe	1.5960	1.6946	1.7744	1.8917	1.9531	2.0232



**Şekil 4.25:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



**Şekil 4.26:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile çinko adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

Şekil 4.25 ve 4.26'ten görüldüğü üzere,  $R^2$  değerleri karşılaştırıldığında, Langmuir değeri 0.9902 ve Freundlich değeri ise 0.8313 bulunmuştur. Ayrıca bu sonuçlar literatür ile de uyumluluk göstermektedir. Buna göre adsorpsiyonun adsorban yüzeyinde tek tabakalı ve homojen olarak gerçekleştiği adsorpsiyon hızının sıvının konsantrasyonu ve katının örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olduğu ve kalsiyum silikat için çinko adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile daha iyi temsil edilebileceği söylenebilir.

#### 4.5 Su ile yıkanarak elde edilen kalsiyum Silikat için bakır izoterm çalışmaları

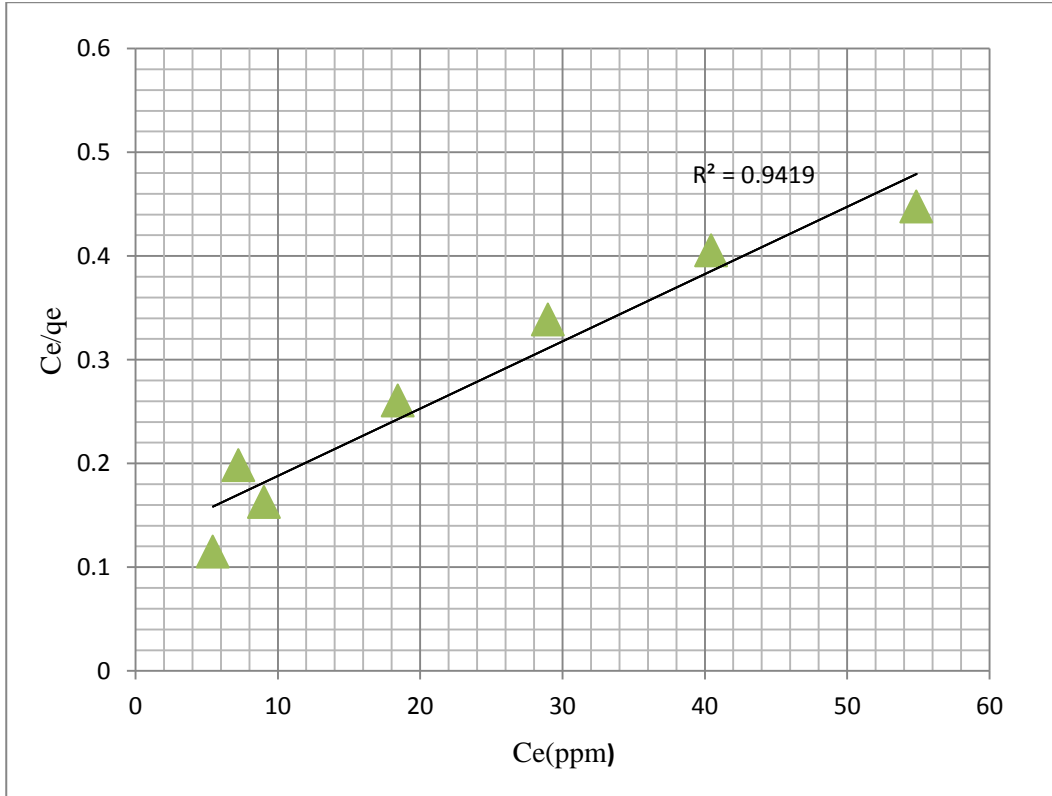
Çalışmanın bu bölümünde spacer ile yıkanarak elde edilen kalsiyum silikat için bulunan optimum koşullar altında, su ile yıkanarak elde edilen kalsiyum silikatın farklı bakır başlangıç konsantrasyonlarında adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi belirlenip, Langmuir ve Freundlich izotermelerinin çizilmesi sağlanmıştır.

##### 4.5.1 Su ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri

pH 5'te, 120 dakika süre ve 0.1 g adsorban miktarı ile yapılan deneylerin sonuçları, Çizelge 4.14 ve Şekil 4.27 ve 4.28'de verilmiştir.

**Çizelge 4.14:** Su ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri.

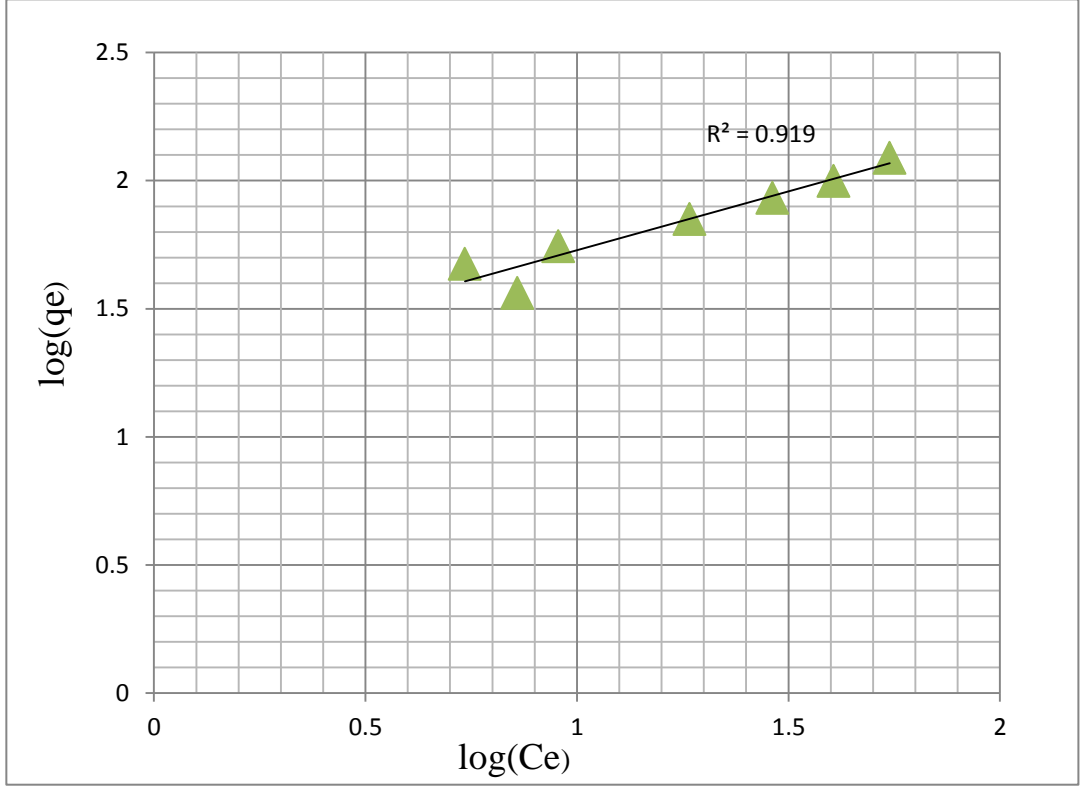
Başlangıç Derişimi (ppm)	80	100	120	160	200	240	300
pH	5	5	5	5	5	5	5
Zaman (dk)	120	120	120	120	120	120	120
Adsorban Miktarı (g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Denge Konsantrasyonu (Ce) (ppm)	7.224	5.434	9.032	18.443	28.978	40.454	54.865
%Adsorpsiyon	0.9097	0.9456	0.9247	0.8847	0.8551	0.831	0.8171
Kapasite (qe) (mg/g)	36.388	47.283	55.484	70.7785	85.511	99.773	122.567
Ce/qe	0.1985	0.1149	0.1627	0.2605	0.3388	0.405	0.4476
Log Ce	0.8587	0.7351	0.955	1.2658	1.462	1.606	1.7392
Log qe	1.5609	1.6747	1.7441	1.8499	1.932	1.999	2.0883



**Şekil 4.27:** Su ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



Su ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Freundlich izotermi Şekil 4.28 verilmektedir.



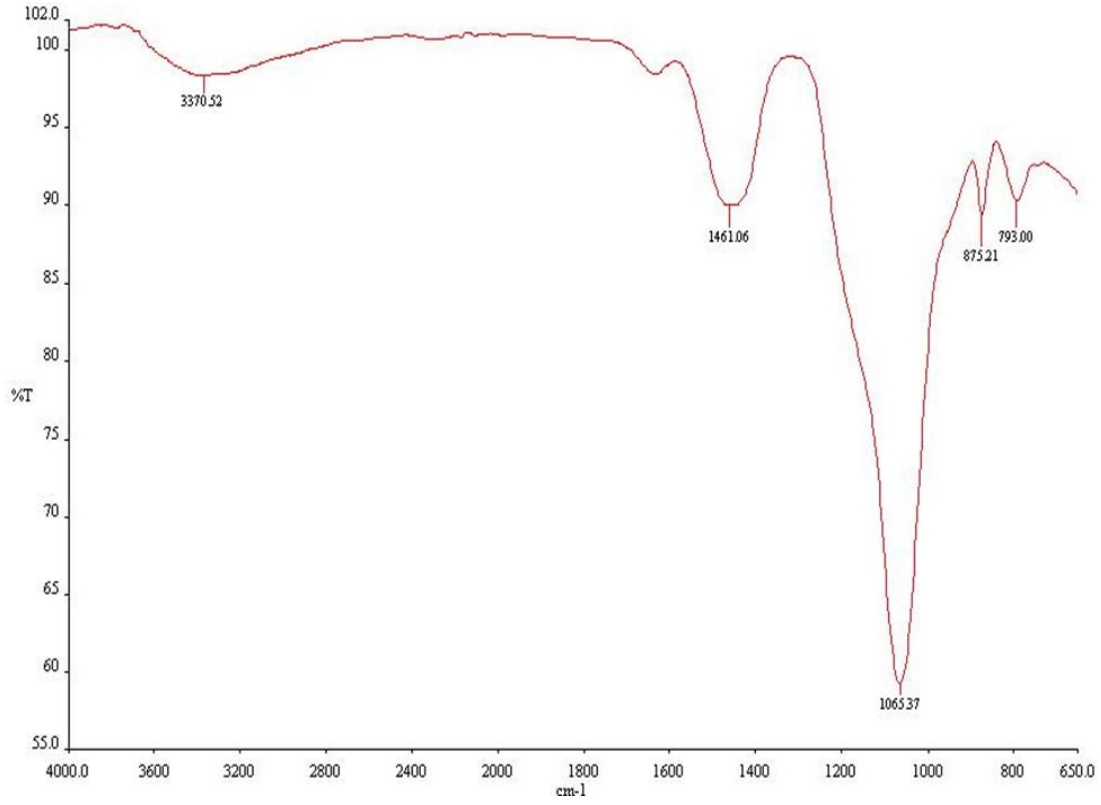
**Şekil 4.28:** Su ile yıkanmış kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

Şekil 4.27 ve 4.28'den görüldüğü üzere, su ile yıkanarak elde edilen kalsiyum silikatın sudan bakır adsorpsiyonu da Langmuir izotermine daha çok uymaktadır. Yani spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat ile aynı tip adsorpsiyon davranışı göstermektedir.

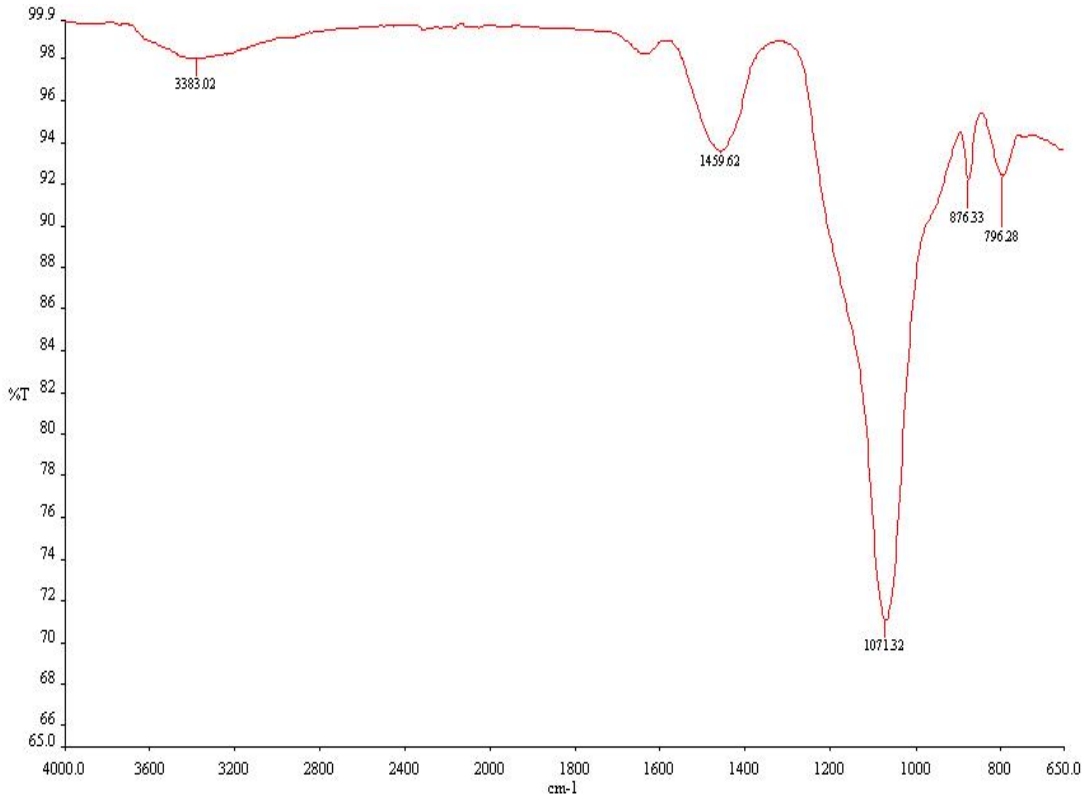
#### 4.6 FTIR Spektroskopisi ile Adsorpsiyonun İncelemesi

Hem su ve hem de spacer ile yıkanmış kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları çekilerek, yapıda bir değişiklik olup, olmadığı ve adsorpsiyonun tipi aydınlatılmaya çalışılmıştır.

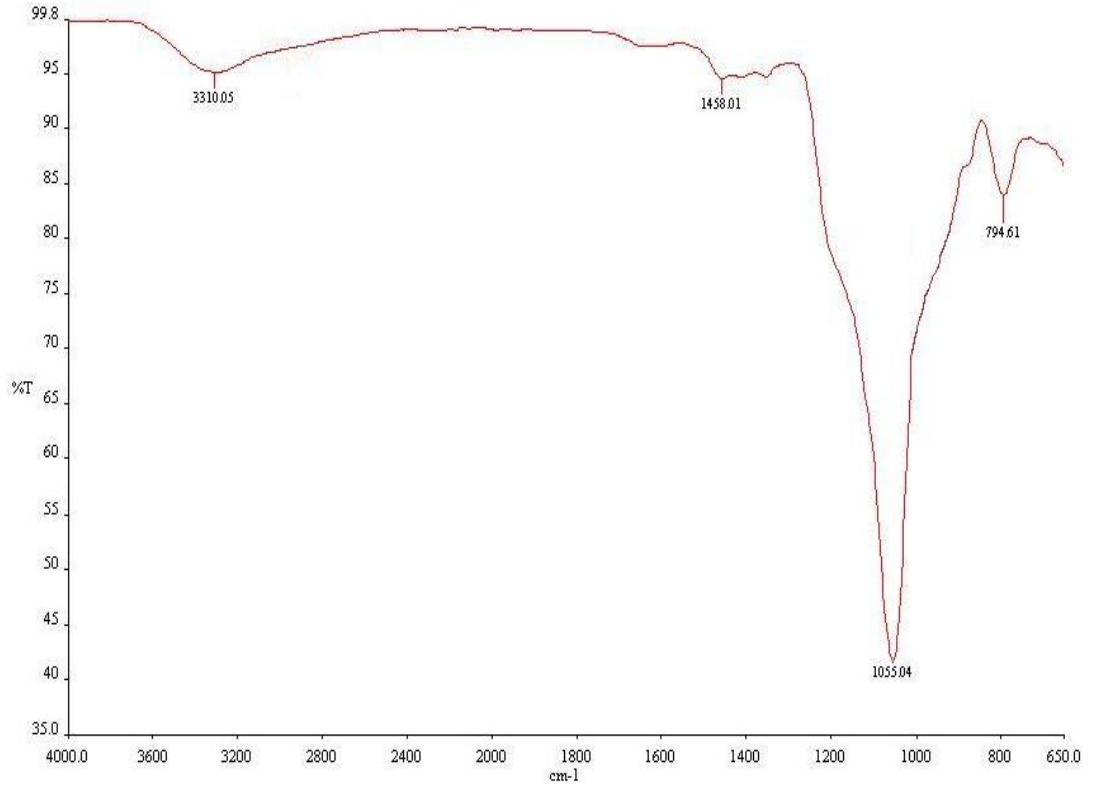
Şekil 4.29 - 4.34 de su ile yıkanmış ve spacer ile yıkanmış kalsiyum silikat bakır adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları verilmiştir.



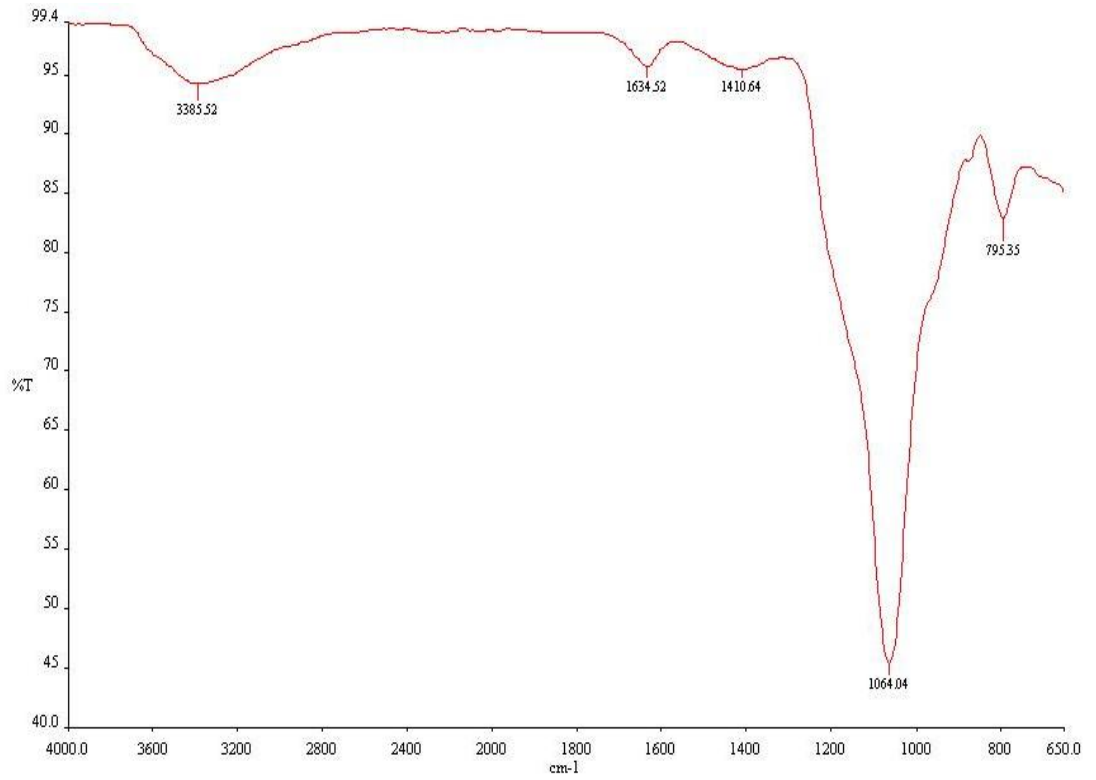
**Şekil 4.29:** Su ile yıkanmış kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu öncesi FTIR spektrumları.



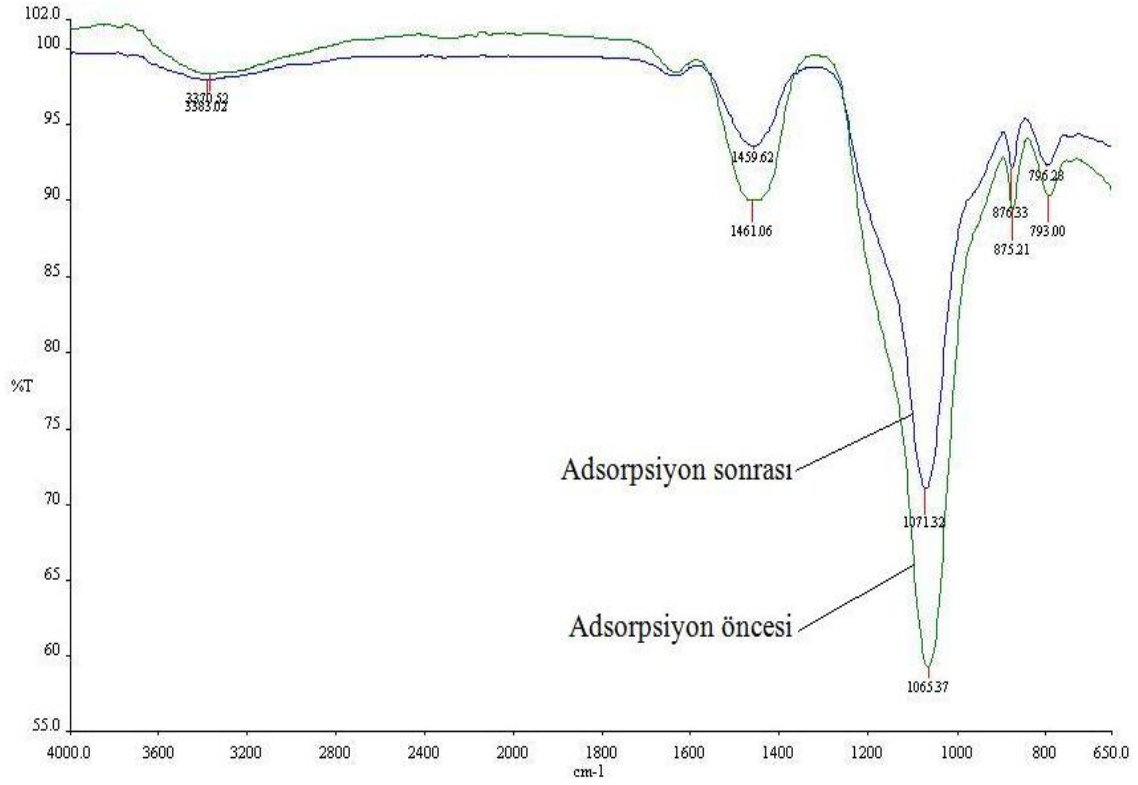
**Şekil 4.30:** Su ile yıkanmış Kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumları.



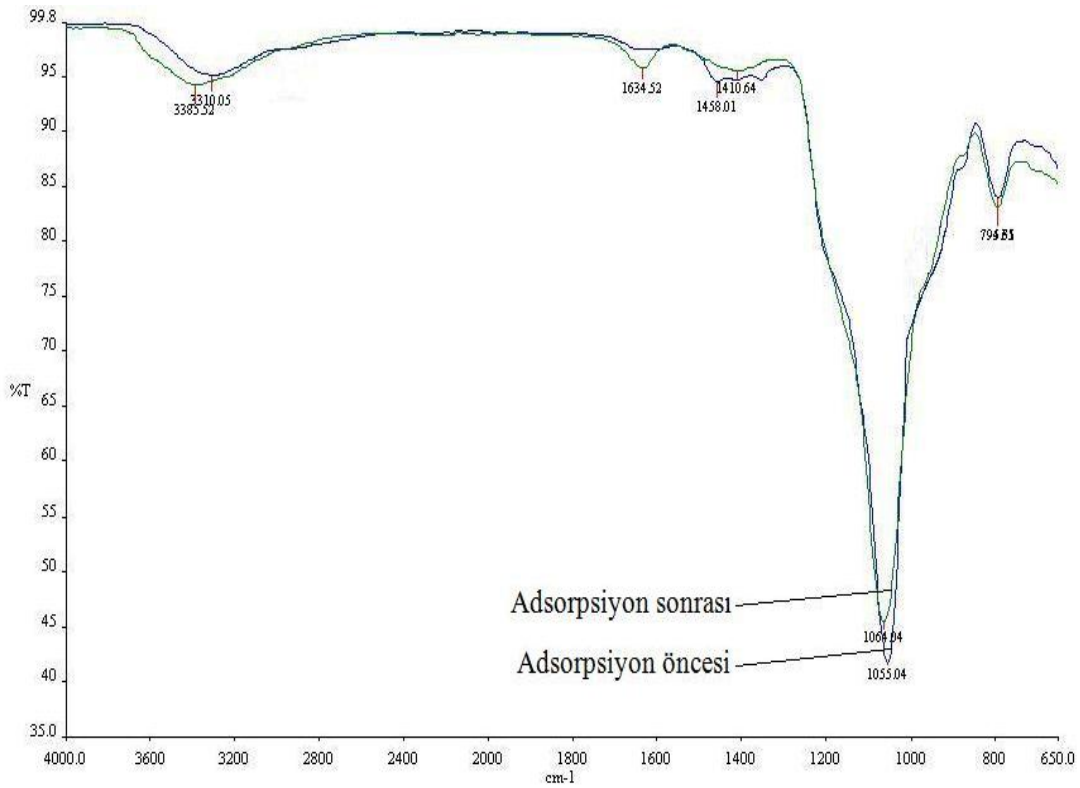
**Şekil 4.31:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu öncesi FTIR spektrumları.



**Şekil 4.32:** Spacer ile yıkanmış Kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumları.



**Şekil 4.33:** Su ile yıkanmış kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.



**Şekil 4.34:** Spacer ile yıkanmış kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.

Şekil 4.34'den görüldüğü üzere dietilen glikol (spacer) ile yıkanan kalsiyum silikat bakır adsorpsiyonundan sonra  $1634\text{ cm}^{-1}$  deki pik şiddetlenmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi her iki kalsiyum silikat numunesi için de adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumlarında farklı bir bağı gösteren bir pik bulunmamakla birlikte, pik şiddetleri küçülmüştür. Yani adsorban gözeneklerine hapsolme şeklinde gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Şekil 4.33 ve 4.34'deki su ile yıkanmış kalsiyum silikat ve spacer ile yıkanmış kalsiyum silikata ait spektrumlardaki  $900 - 1100\text{ cm}^{-1}$  arasındaki  $\text{SiO}_2$  piki ve  $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$  arasındaki yüzeye tutunmuş sudan gelen  $\text{OH}^-$  piklerinin bakır adsorpsiyonu sonucunda küçüldüğü görülmektedir.

Spacer ve su ile yıkanmış kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu öncesi ve sonrası çekilen FTIR'lar kıyaslandığında, adsorpsiyon sonrası  $1055\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\text{SiO}_2$  pikinin küçüldüğü ve  $1064\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı görülmektedir. Bu küçülme ve kayma,  $\text{CaSiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  yüzeyinde bakır tutulduğu zaman  $\text{SiO}_2 - \text{Ca}$  bağında bir zayıflama meydana gelmesi nedeni ile dir.

Benzer sonuçlar literatürde de yer almakta olup, bu şekildeki kayma ve pik şiddetlerindeki küçülmelerin “fiziksel adsorpsiyonun” yanısıra “kimyasal adsorpsiyonun” da varlığına işaret ettiği şeklinde açıklanmaktadır [61, 62, 63].

Yine bölümümüzde aynı laboratuvarında yapılan bir başka çalışmada da bakır, kurşun ve çinko'nun kalsiyum silikat yüzeyinde adsorplandığı, pH 5 ve pH 3'te de fazla desorplandığı tespit edilmiştir [64].



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- 1- Pirinç kabuğu külünden çok basit bir prosesle, normal basınç ve sıcaklıkta, nano yapıda kalsiyum silikat üretilmektedir.
- 2- X-ray analizlerine göre çok hafif kristalizasyon görülen spacer ile yıkanmış numuneye karşılık, su ile yıkanan spektrumda kristaliller artmıştır. Yani su ile yıkama sırasında amorf yapı bozulmaktadır. Bu sonuç yüzey alan ölçümlerile de paraleldir. Su, kristal yapısına ve poroziteye zarar vermektedir.
- 3- Su ile yıkanan kalsiyum silikatın şebeke yapısı çökmekte ve yüzey alan  $141 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunmaktadır.
- 4- Dietilen glikol (spacer) ile yıkanan kalsiyum silikatda şebeke yapısı korunmuş olup ve tanecikler arasındaki boşluklar oluşturan kanal çapları 10-30 nm olarak tespit edilmiştir. Bu şekilde üretilen numunenin yüzey alanı daha yüksek olup  $262 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçülmüştür.
- 5- Dietilen glikol (spacer) ile yıkanan kalsiyum silikat numunesinin TEM görüntülerine göre şebeke yapısının korunduğu ve yaklaşık 10 nm boyutlu taneciklerin bu şebekeyi oluşturduğu net olarak görülmektedir.
- 6- Su ile yıkanan kalsiyum silikat numunesinin TEM görüntülerinden görüldüğü üzere, yaklaşık 10 nm boyutundaki taneciklerden oluşan şebeke yapısı bozulmuş, tanecikler toparlanarak, bir araya gelmiştir. Yani yıkama için kullanılan su, şebeke yapısını çökertmektedir.
- 7- Elde edilen nano gözenekli kalsiyum silikat çok etkin bir şekilde ağır metal adsorpsiyonunda kullanılabilir.
- 8- Hem bakır, hem kurşun hem de çinko adsorpsiyonu için, spacer ile yıkanarak elde edilmiş kalsiyum silikatın su ile yıkanarak elde edilmiş kalsiyum silikattan daha iyi bir adsorban olduğu görülmüştür.

- 9-** Spacer ile yıkanarak üretilmiş kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonunun optimum koşulları şu şekildedir.
- Adsorpsiyon süresi: 120 dk
  - pH: 5
  - Adsorban miktarı: 0.1 g.
- 10-** Spacer ile yıkanarak üretilmiş kalsiyum silikatın kurşun adsorpsiyonunun optimum koşulları şu şekildedir.
- Adsorpsiyon süresi: 15 dk
  - pH: 5
  - Adsorban miktarı: 0.05 g.
- 11-** Spacer ile yıkanarak üretilmiş kalsiyum silikatın çinko adsorpsiyonunun optimum koşulları şu şekildedir.
- Adsorpsiyon süresi: 120 dk
  - pH: 5
  - Adsorban miktarı: 0.1 g.
- 12-** Hem su ve hem de dietilen glikol (spacer) ile üretilen kalsiyum silikatın adsorpsiyonu “Langmuir” tipi izoterme uymaktadır. Buna göre adsorpsiyonun adsorban yüzeyinde tek tabakalı ve homojen olarak gerçekleştiği ve adsorpsiyon hızının sıvının konsantrasyonu ve katının örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olduğu söylenebilir.
- 13-** Adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumlarına bakılarak spacer ve su ile yıkanmış kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonun fiziksel olduğu kadar kimyasal da olabileceği saptanmıştır.



## KAYNAKLAR

- [1] **Özbay, E.**, 2008. Günümüzde nanoteknoloji ve uygulamaları, *Çerçeve Dergisi*, 47, 54-57.
- [2] **Bayındır, M.**, Nanoteknoloji devrimi geliyor [http://www.fen.bilkent.edu.tr/~mb/dokumanlar/NanoteknolojiDevrimiGeliyorTED\\_Mesale.pdf](http://www.fen.bilkent.edu.tr/~mb/dokumanlar/NanoteknolojiDevrimiGeliyorTED_Mesale.pdf) .alındığı tarih: 23.10.2011.
- [3] **Sadıç, E.**, 2008. Pirinç kabuğu külünden çeşitli silikatların üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **T.Nalbantoğlu, İ. öztürk**, 2010. Pirinç kabuğu külünden kalsiyum silikat üretimi ve karakterizasyonu, *lisans bitirme Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Teir, S., Eloneva, S. and Zevenhoven, R.**, 2005. Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicate and carbon dioxide, *Energy Conversion and Management*, **46**, 2954-2979.
- [6] **Johnston, J.H., McFarlane, A.J., Bormann, T. and Moraes, J.**, 2004. Nano structured silicas and silicates-new material and their applications in paper, *Current Applied Physics*, **4**, 411-414.
- [7] **Bormann, T., Edgar, K., McFarlane, A.J., Spencer, J.N. and Johnston, J.H.**, 2004. Calcium silicate-carbon nanotube composites, *Current applied Physics*, **4**, 359-361.
- [8] **Southam, D.C., Lewis, T.W., McFarlane, A.J., Bormann, T. and Johnston, J.T.**, 2007. Calcium phosphorous interactions at nano-structured silicate surface, *Colloidal and Interface Science*, **319**, 489-497.
- [9] **Wang, Q., Zhang, J.P., Smith, T.R., Hurst, W.E. and Sulpizio T.**, 2005. An electrokinetic study on a synthetic adsorbent of crystalline calcium silicate hydrate and its mechanism of endotoxin removal, *Colloids and Surfaces*, **44**, 110-116.
- [10] **Wang, Q., Zhang, J.P., Smith, T.R., Hurst, W.E. and Sulpizio T.** 2005. Endotoxin removal using a synthetic adsorbent of crystalline calcium silicate hydrate, *Biotechnol. Prog.*, **21**, 1220-1225.

- [11] **Ito, Y., Kusakawe, T., Ishida, M., Shibata, N. and Takada, K.,** 2005. Oral solid gentamicin preparation using emulsifier and adsorbent, *Journal of Controlled Release*, **105**, 23-31.
- [12] **Bonder, D., Lynsdale, C.J., Milestone, N.B., Hassani, N. and Ramezani-pour, A.A.,** 2011 . Effect of heat treatment on reactivity strength of alkali-activated natural pozzolans, *Construction and Building Materials*, **25**, 4065-4071.
- [13] **Camileri, J., Montesin, F.E., Brady, K., Sweeney, R. and Curtis, R.,** 2004. The constitution of mineral trioxide aggregate, *Dental Materials*, **21**, 297-303.
- [14] **Beaudoin, J.J., Raki, L. and Alizadeth, R.,** 2008. A29 Si MAS NMR study of modified C- S-H nanostructures, *Cement Concrete Composites*.
- [15] **Xue, W., Bandyopodhyay, A. and Bose, S.,** 2009. Mesoporous calcium silicate for controlled release of bovine serum albumin protein, *Acta Biomaterialia*.
- [16] **Cairns, M.J., Borrmann, T., Höll, W.H. and Johnston, J.H.,** 2006. A study of the uptake of copper ions by nanostructured calcium silicates, *Microporous and Mesoporous Materials*, **95**, 126-134.
- [17] **Can, G.,** 1991. Wollastonit yataklarının jeolojisi, madenciliği ve Dünya üretimi, *Jeoloji Mühendisliği*, **39**, 55-62.
- [18] **Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği**  
[http://www.kkgm.gov.tr/TGK/ekler/Gida\\_Kodex\\_ek13A.htm](http://www.kkgm.gov.tr/TGK/ekler/Gida_Kodex_ek13A.htm).
- [19] **Johnston, J.H., McFarlane, A.J. and Borrmann, T.,** 2008. Nano-structured silicate, functionalised form thereof, preparation and uses, United States Patent and Trademark Office, No: 20080305027 dated 12.11.2008.
- [20] **James H. Johnston, Andrew J. McFarlane, Thomas Borrmann, John Moraes,** Nano-structured silicas and silicates—new materials and their applications in paper, Alınma tarihi 20.02.2011.
- [21] **Yıldız, S., Balaydın, İ. ve Ulucan, Ç.,** 2007. Piriñ kabuğu külünün beton dayanımına etkisi, *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi*, **19**, 85-91.
- [22] **Özgül, S.,** 1991. Piriñ kepeği yağının metanol ve etanol ile yerinde esterleştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [23] **Mazlum, F.,** 1989. Piriñ kabuğu külünün puzzolanik özellikleri ve külün çimento harcının dayanıklılığına etkisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [24] **Kuşkonmaz N.,** 1993. Piriñ kabuğundan silisyum nitrür tozunun sentezi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [25] **Özgül-Yücel, S., Tolay, M., Erdağ, S. and Türkay S.**, 2004. Magnesium silicate synthesis from rice hull ash, *JAOCS*, **81**, 619-620.
- [26] **Sun, L. and Gong, K.**, 2001. Silicon based materials from rice husks and their applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 5861-5877.
- [27] **Varol, D.**, 2006. Pirinç kabuğu külünden magnezyum silikat üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] **Kalapathy, U., Proctor, A. and Shultz, J.**, 2000. A simple method for production of pure silica from rice hull ash, *Bioresource Technology*, **73**, 257-262.
- [29] **Bakırcıoğlu, D.**, 2004. Pirinç kabuğu ve külü üzerinde bazı eser elementlerin adsorpsiyonun ve desorpsiyonun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- [30] **Mehta, P.K and Pitt, N.**, 1976. Energy and industrial materials from crop residues, *Resource Recovery and Conserv.*, **2**, 23-28.
- [31] **Bidin, R., Ngee, C.C., Yeoh, A.K. and Ping, C.B.**, 1984. Rice husk cement, *Standards Industrial Research Institute of Malaysia*, Malaysia.
- [32] **Sarıkaya, Y.**, 1997, Fizikokimya, II. Baskı, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 633-647.
- [33] **Brunauer, S.**, 1942, The Adsorption of Gases and Vapors, Vol. I, Oxford University Press, London.
- [34] **Levine, I. N.**, 1995, Physical Chemistry, 4th ed., International Editions, McGraw-Hill, Inc., pp. 363-368.
- [35] **Noll, K. E., V. Gounaris and Wain-Sun Hou**, 1992, Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers Inc., USA.
- [36] **Thomas, J. M., and W. J. Thomas**, 1997, Principles and Practice Heterogeneous Catalysis, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D 69451 Weinheim (Germany), pp. 65-69.
- [37] **Langmuir, L.**, 1916, J. Am. Chem. Soc., 38,2221.
- [38] **Berkem, A. R., S. Baykut ve M. L. Berkem**, 1994, Fizikokimya, İkinci Cilt, İ. Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, sayfa: 835-842.
- [39] **Saleh, M. I., and F. Adam**, 1994, Adsorption Isotherms of Fatty Acids on Rice Hull Ash in a Model System, J. Am. Oil Chem. Soc., 71, 1363-1366.
- [40] **Hall, K. R., L. C. Eagleton, A. Acrivos, and T. Vermeulen**, 1966, Ind. Eng. Chem. Fundam., 5, 212.

- [41] **CEBE, M.** 1987. Fizikokimya, Uludag Üniversitesi Basımevi, Cilt – 1, sayfa. 420–443.
- [42] **Uysal, Muradiye,** 2004 Endüstriyel Atık sularından Cr(vi)'nin Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi F.B.E.
- [43] **Sağ, Y., Nourbakhsh, M., Aksu, Z., Kutsal, T.** 1995. Dolgulu kolon reaktörde Ca-Aljinat ve tutuklanmış mikroorganizma sistemleriyle karşılaştırılmalı ağır metaladsorpsiyonu. *Tr. J. Of Engineering and Enviromental Sciences*. TÜBİTAK 19:145-157.
- [44] **Patterson, J.W.** 1977. Wastewater Treatment, Science Publishen Inc. New York, USA.
- [45] (<http://www.diyadinnet.com/YararlıBilgiler-1223&Bilgi=bak%C4%B1r>) alındığı tarih: 20.10.2011.
- [46] Metal madenler alt komisyonu bakır-pirit çalışma grubu raporu (<http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik638.pdf>) alındığı tarih: 20.10.2011.
- [47] **D. Skoog, D. West, J. Holler,** *Analitik Kimya Temelleri*, 7. baskı, Bilim Yayıncılık.
- [48] Wikipedia katılımcıları (2011). Kurşun. *Wikipedi, Özgür Ansiklopedi*. <url://tr.wikipedia.org/w/index.php?title=Kur%C5%9Fun&oldid=10366157>. alındığı tarih: 20.10.2011.
- [49] Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu metal madenler alt komisyonu bakır-kurşun-çinko-kadmiyum çalışma grubu raporu <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik639.pdf>. alındığı tarih: 20.10.2011.
- [50] **Akıncı, Ö.,** 1967. Eskisehir-124-c1 paftasının jeolojisi ve tabakalı lüetası zuhurları. *M.T.A.Derg.* **68**, (9):21-26.
- [51] **Gündüz, T.** (2002), “Instrumental Analiz”, 6. Baskı, *Gazi Kitabevi*, Ankara.
- [52] **Smith, B.C.** (1996), *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, *CRC Press*, USA.
- [53] **Bellamy, L.J.** (1975), *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, *Chapman and Hall, London, Great Britain*.
- [54] [http://che.iyte.edu.tr/tr/enstrumental\\_analiz\\_lab.php](http://che.iyte.edu.tr/tr/enstrumental_analiz_lab.php)
- [55] **Sönmez, A., Atar, M. Ve Budakçı, M.,** 2002. Karaağaç odununun renk açma işleminin vernik katmanının yapışma direncine etkisi, *Teknoloji*, **1,2**, 35-42.

- [56] **Yıldırım, İ., Kaytaç, Y. Ve Önal, G.,** 1995. Seramik killerin zenginleştirilmesinde siklon parametrelerinin araştırılması, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, Köse ve Kızıl, İzmir, 21- 22 Nisan.
- [57] Egelim Kimya,  
[www.egelimkimya.com/default.aspx?MID=21&KID=16&UID=160](http://www.egelimkimya.com/default.aspx?MID=21&KID=16&UID=160)
- [58] **Taşpınar, Ö. and Bilgin, N.,** 2008. *JAOCS*, in press.
- [59] **O. Taşpınar, T. Nalbantoglu, I. Öztürk, O. Özcan.,** (2011). Nano-structured calcium silicate hydrate production from rice hull ash, *AICHE Annual meeting mireapolis, 16-21 october, 2011.*
- [60] **Gürkaynak, T., Boz, İ., Gürkaynak, M.A.,** 2005. Polyol yöntemi ile metal nano partiküllerin hazırlanması, *II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi*, İstanbul 17-19 Kasım, s. 683-689.
- [61] **Li, S.M., Jia, N., Zhu, J.F., Maa, M.G. and Sun, R.C.** (2010). Synthesis of cellulose–calcium silicate nanocomposites in ethanol/water mixed solvents and their characterization. *Carbohydrate polymers* **80**, 270–275.
- [62] **Saravanapavan, P., Hench, L.L.** (2003). Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis. *Journal of Non-Crystalline Solids* **318**, 1–13.
- [63] **Taşpınar. O, Oglakci. A, Bağlar. T, Kol. I, Özcan. O,** (2011), comparison of the heavy metal desorption properties of rha origin calcium silicate and other adsorbents, *The 8th International Iwa Symposium on Waste Management Problems in Agro-industries 22-24 june 2011, Ilıca, Çeşme, İzmir, Turkey.*
- [64] **Oglakci. A, Bağlar. T,** (2010), Heavy Metal Desorption of Calcium Silicate and several adsorbents, *Bitirme tezi. İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*



## **ÖZGEÇMİŞ**

**Ad Soyad :** Milad POURSHAKİBA

**Doğum Yeri ve Tarihi :** İRAN (TABRİZ), 16.06.1983

**Adres :** Valiasr jonubi mah, feyzi sok, no: 137, kat: 5, daire: 5, Tabriz, İran

**E-Posta :** milad\_shakibaa@yahoo.com

**Lisans :** Kimya mühendisliği (Sharif University of Technology)

**Yüksek Lisans :** Kimya mühendisliği (İstanbul Teknik üniversitesi)