

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AĞIR METALLERİN FOSFONİK ASİT BAZLI
BİLEŞİKLERLE GİDERİMİNİ
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Y. Müh. Tuncay ÖZKÖK**

Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÇEVRE BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİĞİ

OCAK 2008

**AĞIR METALLERİN FOSFONİK ASİT BAZLI
BİLEŞİKLERLE GİDERİMİNİN
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Y. Müh. Tuncay ÖZKÖK
(501041722)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28 Aralık 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Ocak 2008**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Olcay TÜNAY
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Semiha ARAYICI (İ.Ü.)
Doç.Dr. Kadir ALP (İ.T.Ü.)**

OCAK 2008

ÖNSÖZ

Bu çalışma sırasında ve öncesinde değerli bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan beni yönlendiren, bana ve çalışmama katkılarından dolayı saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Olcay TÜNAY'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmam boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen görüş ve önerileriyle çalışmama en büyük katkıyı sağlayan değerli hocam Araş.Gör.Dr. Tuğba ÖLMEZ'e ve başta Prof.Dr. Işık KABDAŞLI ve Yard.Doç.Dr. Özlem KARAHAN olmak üzere yardımlarını gördüğüm tüm hocalarıma, gösterdikleri ilgi ve sabırları için teşekkür ederim.

Çalışmamın başından sonuna kadar destek ve yardımlarının yanında dostlukları ile benimle birlikte olan, çalışma arkadaşım Gülin ARSLAN başta olmak üzere, Tolga TEZGEL, Teoman DİKERLER ve Mansoor Ahmed BALOCH'a ve en zor dönemlerimde eşsiz desteği ve anlayışıyla hep yanımda olan sevgili İlke PALA'ya sonsuz teşekkürler ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi tez çalışmamda da beni destekleyen, bana güvenen ve her zaman yanımda olan canım aileme tüm özverileri ve sonsuz sevgileri için ayrı ayrı teşekkür ederim.

Aralık, 2007

Tuncay ÖZKÖK

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Önemi	2
2. AĞIR METALLER	3
2.1. Ağır Metallerin Özellikleri ve Çevreye Etkisi	3
2.2. Ağır Metallerin Kaynakları	3
2.2.1. Kadmiyum	3
2.2.2. Bakır	4
2.2.3. Kurşun	4
2.3. Ağır Metal Giderim Yöntemleri	4
2.3.1. Kimyasal Çöktürme	4
2.3.1.1. Hidroksit Çöktürmesi	4
2.3.1.2. Sülfür Çöktürmesi	7
2.4. Diğer Ağır Metal Giderim Yöntemleri	8
2.4.1. Membran Filtrasyon	8
2.4.2. İyon Değişimi	9
2.4.3. Adsorbsiyon	9
2.4.4. Flotasyon	10
2.4.5. Elektrokimyasal Çöktürme	10
2.4.6. Elektrodializ	10
2.5. Yeni Geliştirilen Kimyasal Çöktürme Yöntemleri	11
2.5.1. PPEI – Ca ²⁺ Çöktürmesi	11
2.6. Fosfonatların Yapısı ve Özellikleri	13
2.6.1. Fosfonatların Kullanım Alanları ve Özellikleri	14
2.7. Kullanılan Fosfonatlar	16
2.7.1. HEDP	16
2.7.2. ATMP	17
2.7.3. EDTMP	18
2.7.4. HDTMP	20
2.7.5. DTPMP	21
3. LİTERATÜR ÖZETİ	22
3.1. Şelatasyon	22
3.2. Korozyon	22
3.3. Çökme Başlangıç Eşiği	23
3.4. Mineral Taşlaşma İnhibisyonu	24
3.5. Konu ile İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar	25

4. DENEYSEL ÇALIŞMA	32
4.1. Materyal ve Metot	32
4.1.1. Deneysel Çalışmanın Planlanması	32
4.1.2. Çöktürme Deneyleri Prosedürü	33
4.1.3. Materyal	34
4.1.4. Analitik Yöntemler	34
4.1.4.1. pH	34
4.1.4.2. Metal Ölçümü	34
4.1.4.3. Fosfonik Asit Ölçümü	35
4.1.4.4. Katı Madde Yapısı Belirleme	36
4.2. Kadmiyum-HEDP Çöktürme Deneyleri	36
4.2.1. Giriş Metal/Fosfonik Asit Molar Oranının Proses Üzerine Etkisi	36
4.2.2. Çöktürme pH'sının Proses Üzerine Etkisi	38
4.2.3. Çöktürme Süresinin Proses Üzerine Etkisi	39
4.2.4. Ortamda Ligand Mevcudiyetinin Proses Verimi Üzerine Etkisi	44
4.2.5. Giriş Cd Konsantrasyonunun Proses Üzerine Etkisi	45
4.2.6. Katı Faz Deneyleri	46
4.2.6.1. Çöktürme Deneylerinde Oluşan Katı Madde Miktarı	46
4.2.6.2. İnfrared Spektroskopisi Sonuçları	47
4.2.6.3. XRD Sonuçları	49
4.2.6.4. Katı Faz Çözünme Deneyi	51
4.3. Bakır – HEDP ve Bakır – EDTMP Çöktürme Deneyleri	53
4.3.1. Bakır – HEDP Sistemi (pH=4.0)	53
4.3.2. Bakır – HEDP Sistemi (pH=6.0)	54
4.3.3. Bakır – EDTMP Sistemi	55
4.4. Nikel –HEDP ve Nikel – EDTMP Çöktürme Deneyleri	55
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	.56
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
ATMP	: Aminotrimetilen Fosfonik Asit
DTPMP	: Dietilen Triamin Pentametilen Fosfonik Asit
EDTA	: Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
EDTMP	: Etilen diamin Tetrametilen Fosfonik Asit
FTIR	: Fourier Transport Kızılötesi Spektroskopisi
HDTPMP	: Hekzametilen Diamin Tetrametilen Fosfonik Asit
HEDP	: Hidroksi Etilen Difosfonik Asit
I	: İyonik Güç (M)
NTA	: Nitrilo Triasetik Asit
PEI	: Polietilenimin
pK_ç	: Çözünürlük Çarpımı
PPEI	: Fosfonometillenmiş Polietilenimin
PVC	: Polivinilklorür
STP	: Sodyum Tripolifosfat
T	: Sıcaklık (°K)
%T	: Yüzde Transmittans Değeri
TOK	: Toplam Organik Karbon (mg/L)
XRD	: X Işınları Kırınımı Spektroskopisi

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Bazı Metal Hidroksitlerin Çözünürlük Çarpımları	5
Tablo 2.2 25°C Sıcaklıkta Bazı Metal Sülfürlerin Çözünürlük Çarpımları	8
Tablo 2.3 Fosfonik Asitlerin Kullanılan Kısaltmaları	14
Tablo 2.4 HEDP'nin Hidrojen ile Yaptığı Komplekslerin Stabilitate Sabitleri	16
Tablo 2.5 HEDP'nin Bazı Metal Katyonlarla Yaptığı Komplekslerin Stabilitate Sabitleri	17
Tablo 2.6 ATMP'nin Hidrojen ile Yaptığı Komplekslerin Stabilitate Sabitleri	18
Tablo 2.7 HEDP'nin Bazı Metal Katyonlarla Yaptığı Komplekslerin Stabilitate Sabitleri	18
Tablo 2.8 EDTMP'nin Hidrojen ile Yaptığı Komplekslerin Stabilitate Sabitleri ...	19
Tablo 2.9 EDTMP'nin Bazı Metal Katyonlarla Yaptığı Komplekslerin Stabilitate Sabitleri	20
Tablo 4.1 pH=5.0'deKadmiyum-HEDP sistemi deneysel çalışma sonuçları	37
Tablo 4.2 Kadmiyum-HEDP sistemi giderim yüzdeleri (pH=5.0)	37
Tablo 4.3 pH=6.0'deKadmiyum-HEDP sistemi deneysel çalışma sonuçları ...	40
Tablo 4.4 Kadmiyum-HEDP Sistemi giderim yüzdeleri (pH=6.0)	40
Tablo 4.5 pH=7.0'deKadmiyum-HEDP sistemi deneysel çalışma sonuçları	43
Tablo 4.6 Kadmiyum-HEDP Sistemi giderim yüzdeleri (pH=7.0)	43
Tablo 4.7 pH=6.0'da Kadmiyum ve HEDP giderim yüzdeleri	44
Tablo 4.8 Kompleks Yapıcı Madde İlavesinin Cd-HEDP Sistemine Etkisi	45
Tablo 4.9 Optimum Giderim Koşullarında Giriş Kadmiyum Konsantrasyonun Cd-HEDP Sistemine Etkisi	46
Tablo 4.10 Oluşan Katı Madde Miktarının Giderilen Cd ve giderilen TOK ile Karşılaştırılması	46
Tablo 4.11 Bakır-HEDP Sistemi Deneysel Çalışma Sonuçları	53

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Kadmiyum Hidroksitin ve Hidroksokomplekslerinin pH-Çözünürlük Grafiği	6
Şekil 2.2 : Bazı metal hidroksitlerin pH-Çözünürlük Grafiği	7
Şekil 2.3 : HEDP'nin Yapısı	16
Şekil 2.4 : ATMP'nin Yapısı	17
Şekil 2.5 : EDTMP'nin Yapısı	19
Şekil 2.6 : HDTMP'nin Yapısı	20
Şekil 2.7 : DTPMP'nin Yapısı	21
Şekil 3.1 : pH Değişiminin ATMP'nin İyonlaşmasına Etkisi	28
Şekil 3.2 : Farklı Ca/ATMP molar oranında oluşan maddelerin çözünürlük eğrisi	28
Şekil 4.1 : pH'nın Kadmiyum Giderim Verimine Etkisi	38
Şekil 4.2 : Çöktürme Süresinin Kadmiyum Giderim Verimine Etkisi (pH=5.0) ...	39
Şekil 4.3 : Çöktürme Süresinin Kadmiyum Giderim Verimine Etkisi (pH=6.0) ...	41
Şekil 4.4 : Çöktürme Süresinin Kadmiyum Giderim Verimine Etkisi (pH=7.0) ...	43
Şekil 4.5 : Kullanılan HEDP Çözeltisinin İnfrared Spektrumu	47
Şekil 4.6 : Giriş [Cd] / Giriş[HEDP] Oranının Oluşan Katı Madde IR spektrumuna Olan Etkisi	48
Şekil 4.7 : Çöktürme pH'sının Oluşan Katı Madde IR spektrumuna olan etkisi ...	49
Şekil 4.8 : Cd/HEDP sistemi XRD Spektroskopisi (pH=6.0, Cd/HEDP= 1:1)	50

AĞIR METALLERİN FOSFONİK ASİT BAZLI BİLEŞİKLERLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Birçok endüstride gerek üretim prosesleri gerekse yardımcı proseslerde sıklıkla kullanılan ağır metaller, mikrokirletici olarak adlandırılan, çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösteren ve birikim potansiyeline sahip maddelerdir. Bu yüksek toksisiteleri ve birikicilik özellikleri nedeniyle özellikle atıksulardaki ağır metallerin giderimi çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışma kapsamında, atıksularda ağır metal arıtımı için, fosfonik asit bazlı bileşiklerin kullanım potansiyellerinin araştırılması hedeflenmiş, ağır metal giderim mekanizmaları ve oluşan katı fazın (metal-fosfonik asit katısı) özellikleri incelenmiştir.

Deneyssel çalışmalar ile, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} içerikli, sentetik olarak hazırlanmış numuneler kullanılarak ağır metallerinin, fosfonik asit türevleri olan, hidroksietilen difosfonik asit (HEDP) ve etilen diammin tetrametilen fosfonik asit (EDTMP) ile çöktürme yoluyla arıtılabilirliği incelenmiş, koşullara bağlı olarak yüksek düzeylerde ağır metal giderildiği gösterilmiştir.

pH, giriş metal/fosfonik asit molar oranı, çöktürme süresi, kompleks yapıcı maddelerin varlığı ve başlangıç metal konsantrasyonunun çöktürme sistemine etkileri araştırılmış, bu çerçevede en uygun arıtma koşulları belirlenmiştir. Fosfonik asit türevi olarak EDTMP kullanılması durumunda ağır metal giderimi gerçekleşmez iken, HEDP kullanımı ile 0.2 mg/l Cd^{2+} konsantrasyonun altına inilebildiği gösterilmiştir. Cu-HEDP sistemiyle ise %85'lik bakır giderim verimine ulaşılmıştır.

Ayrıca çöktürülen katı fazın yapısının belirlenmesi, giderim mekanizmasının saptanması ve değişken koşullardaki kararlılığının incelenmesi için katı faz deneyleri yürütülmüştür. 1:1 giriş Cd/HEDP molar oranında, 3 farklı kristal yapı oluşumu gözlenirken diğer molar oranlarda amorf yapılar gözlenmiştir.

INVESTIGATION OF REMOVAL OF HEAVY METALS BY PHOSPHONIC ACID BASED COMPOUNDS

SUMMARY

Heavy metals are substances, which are used in production and side processes of many industries, are classified as micropollutants and have toxic effects at even very low concentrations. Moreover they have tendency to accumulate in the environment. Due to these properties of heavy metals to accumulate and to have high toxicity, environmentally, the removal of these compounds from wastewaters is of great importance.

The aim of this study was to investigate the potential use of phosphonic acid based compounds for the removal of heavy metals from wastewaters. Moreover, heavy metal removal mechanisms and the properties of the formed solid phase were investigated.

Experimental studies were conducted on synthetic wastewater samples containing Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} . The treatability of heavy metals by precipitating with different phosphonic acid derivatives, namely, hydroxyethylen diphosphonic acid (HEDP) and ethylene diamine tetramethylen phosphonic acids (EDTMP) was investigated, and it has been observed that depending on conditions applied high amounts of heavy metals were removed.

The effect of pH, influent metal/phosphonic acid molar ratio, precipitation duration, presence of complexing agents and initial metal concentration on the precipitation system was investigated and best treatment conditions were determined. It has been observed that the use of EDTMP as a phosphonic acid derivative resulted in no removal of heavy metals, whereas the use of HEDP resulted in effluent concentration of less than 0.2 mg/l Cd^{2+} . Moreover, 85% copper removal was achieved by Cu-HEDP system.

Additionally, solid phase experiments were conducted to determine the structure of the precipitated solid phase and to investigate the stability under different conditions. With 1:1 Cd/HEDP influent molar ratio, 3 different crystal structures were observed, whereas with other molar ratios amorphous structures were observed.

1.GİRİŞ

Çevrede, özellikle de canlılar üzerinde ciddi olumsuzluklar yaratan ağır metallerin giderimi, çevreye olan zararlarının minimize edilmesi ve kirlilik kontrolünün sağlanması bakımından, büyük önem taşımaktadır. Birçok endüstride gerek üretim prosesleri gerekse yardımcı proseslerde sıklıkla kullanılan ağır metaller mikrokirletici olarak adlandırılan, çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösteren ve birikim potansiyeline sahip maddelerdir. Bu yüksek toksisiteleri ve birikicilik özellikleri nedeniyle ağır metallerin giderimi çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır.

Ağır metal içeren atıksuların arıtımında, ağır metalin türüne, arıtma ihtiyacının büyüklüğüne ve arıtılacak suyun diğer özelliklerine göre, hidroksit çöktürmesi, sülfür çöktürmesi, adsorbsiyon, evaporasyon, iyon değiştirme gibi değişik metotlar uygulanabilmesine karşın yeni metotların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Atıksulardaki metal içeriğinin azaltılması için, fosfonik asit bazlı bileşiklerin kullanımı son yıllarda tüm dünyada araştırılmaya başlanmıştır. Ancak yapılan bu çalışmalarda fosfonik asit türevlerinin kullanımı ile metallerin giderim mekanizmasının tanımlanmasında eksiklikler bulunmaktadır. Özellikle de ağır metallerin kullanıldığı çalışmaların sayısı yok denecek kadar azdır.

Bu çalışmada, atıksulardaki ağır metal içeriğinin arıtımı için, fosfonik asit bazlı bileşiklerin kullanım potansiyelleri araştırılmış ağır metal giderim mekanizmaları incelenmiş ve oluşan katı maddenin yapısının belirlenmesine çalışılmıştır. Ülkemizde ve dünyada henüz yeni sayılabilecek bu metodun ağır metal içeren atıksuların arıtılmasında farklı bir bakış açısı getirebileceği düşünülmektedir.

1.1.Çalışmanın Amacı ve Önemi

Bu çalışmada, sentetik olarak hazırlanmış numunelerde, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ağır metallerinin, fosfonik asit türevleri olan, hidroksietilen difosfonikasit (HEDP) ve etilen diamin tetrametilen fosfonikasit (EDTMP) ile arıtılabilirliğinin incelenmesi, pH, giriş metal/fosfonik asit molar oranı çöktürme süresi ve kompleks yapıcı maddelerin varlığının arıtma verimine etkisi belirlenerek en uygun arıtma koşullarının önerilmesi, çöktürülen katı fazın yapısı ve değişken koşullardaki kararlılığı incelenerek geri kazanım ve uzaklaştırma açısından değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Yukarıda anlatılan amaç doğrultusunda, yapılan literatür çalışması ile ağır metal içerikli atıksuların arıtılmasında kullanılan yöntemler araştırılmış, fosfonik asit ve metallerin özellikleri ve birbirleriyle olan ilişkileri incelenmiş ve yapılan deneysel çalışmalara yön verilmiştir.

Sentetik olarak hazırlanmış ağır metal içerikli numuneler üzerinde farklı pH, giriş metal/fosfonik asit konsantrasyonu ve molar oranı ile farklı çöktürme sürelerinde deneysel çalışmalar yürütülmüş, çöktürme deneylerinde oluşan katı ve sıvı fazların analizleri gerçekleştirilmiş, yürütülen deneysel çalışmaların sonuçları oluşturulan katı maddenin yapısı ve ağır metal giderim verimleri göz önünde tutularak değerlendirilmiştir.

2.AĞIR METALLER

2.1.Ağır Metallerin Özellikleri ve Çevreye Etkisi

Birçok endüstride gerek üretim prosesleri gerekse yardımcı proseslerde sıklıkla kullanılan ağır metaller mikrokirletici olarak adlandırılan, çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösteren ve birikim potansiyeline sahip maddelerdir. Bu yüksek toksisiteleri ve birikicilik özellikleri nedeniyle ağır metallerin giderimi çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır.

Ağır metaller doğada biyolojik olarak parçalanamazlar ve çevredeki birikimleri günümüzde insan ve hayvan sağlığı için önemli bir risk taşımaktadır. Doğal yollarla birçok metalin suya ve havaya karıştığı bilinmektedir ancak insan kaynaklı kirlilik doğal yolla gerçekleşenin çok üzerindedir. Ortamda bulunan ağır metaller ekosistem döngüsüne katılırlar ve doğal mekanizmalarla atılamadıkları için vücutta birikim yaparak toksik etki göstermektedirler (Kabdaşlı, 1990).

2.2.Ağır Metallerin Kaynakları

2.2.1 Kadmiyum

Günümüzde kadmiyum, endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanması, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılmaktadır. Kadmiyum fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunmaktadır ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliği ortaya çıkmaktadır. (ATSDR, 1999).

Kadmiyum biyolojik olarak kullanımı olmayan, çeşitli dokularda birikim yaparak zararlı etkiler gösteren bir elementtir. İnsanlarda başta kemik ve böbrek hastalıklarına yol açan kadmiyum birikicilik özelliği de dikkate alındığında insan sağlığı açısından önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Sudaki yaşama da zehirli etkisi

olan kadmiyumun etki derecesi sıcaklık, pH, alkalinite, su sertliği, ve diğer metallerin varlığına bağlı olarak değişmektedir (Tunay, 1984).

2.2.2 Bakır

Biyolojik olarak kullanılan eser elementlerden biri olan bakır, doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Bakırın sudaki canlı ortama etkisi suyun alkalinitesine, pH'sına, ve sudaki organik madde konsantrasyonuna bağlıdır. Ayrıca bakırın diğer metallere birlikte bulunması durumunda toksik etkisinin arttığı da bilinmektedir (ATSDR,1999).

2.2.3 Kurşun

Kurşun, insan ve diğer canlıların dokularında birikme özelliğine sahip toksik etki gösteren bir ağır metaldir. İnsanlarda günde 0.6 mg'dan fazla alınması durumunda solunum ve sinir sistemine ve beyne zararlı etkilere sebep olmaktadır (ATSDR,1999).

2.3.Ağır Metal Giderim Yöntemleri

2.3.1. Kimyasal Çöktürme

2.3.1.1. Hidroksit Çöktürmesi

Kolay uygulama imkanı, oluşan çamurun uzaklaştırılmasındaki kolaylık nedeniyle hidroksit çöktürmesi ağır metal gideriminde kullanılan en yaygın kimyasal çöktürme yöntemidir. Suda serbest halde yada zayıf kompleksleri halinde bulunan metalin giderilmesinde uygulanabilmektedir. Serbest metal iyonlarının hidroksil iyonları ile birleşerek metal hidroksit formunda çökmesi esasına dayandığı bilinmektedir.



Hidroksit Çöktürmesinin uygulanabilmesi için metallerin serbest halde yada zayıf komplekslerle bağlı olmaları gerekir. NaOH yada kireç ilavesi ile alkali pH'da metal iyonları hidroksit olarak sudan ayrılır. Bazı metal hidroksitlerin 25°C'deki çözünürlük çarpımları tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Bazı Metal Hidroksitlerin Çözünürlük Çarpımları (Tünay, 1996)

Metal Hidroksit	pK _ç
Cu(OH) ₂	19,3
Pb(OH) ₂	14,3
Zn(OH) ₂	17,2
Cd(OH) ₂	13,7
Ni(OH) ₂	15,7
Cr(OH) ₂	30,2

Ligand olarak adlandırılan kompleks yapıcı maddelerin sudaki varlığı metallerin koordinasyon bağları olarak bilinen güçlü bağlarla bu maddelere bağlanarak suda çok çözünen kompleks bileşiklerinin oluşmasına sebep olur. Suda güçlü kompleks yapıcı maddelerin olmaması durumunda bile ligand özellik gösteren OH⁻ iyonlarının varlığı özellikle yüksek pH'da kompleks türlerin oluşumuna neden olmaktadır.

Metallerin çözünürlüğünü etkileyen en önemli faktör ortamda kompleks yapıcı maddelerin varlığıdır. Kompleks bileşiklerinin denge denklemleri kompleks oluşumu yönünde yazılır ve buradaki denge sabiti de stabilite sabiti olarak adlandırılır. (Tünay, 1996)

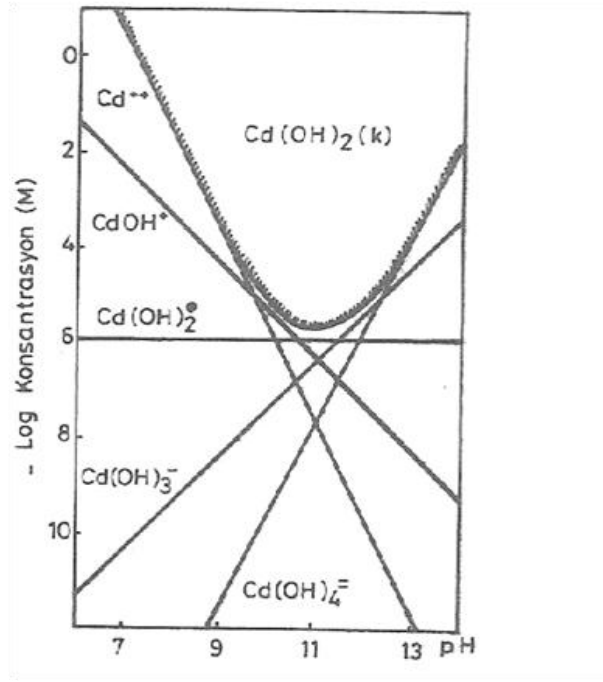


$$\beta = \frac{[MeL^{2-}]}{[Me^{2+}][L^{4-}]} \quad (2.3)$$

Stabilite sabiti (β) ne kadar büyükse kompleks o kadar karardır.

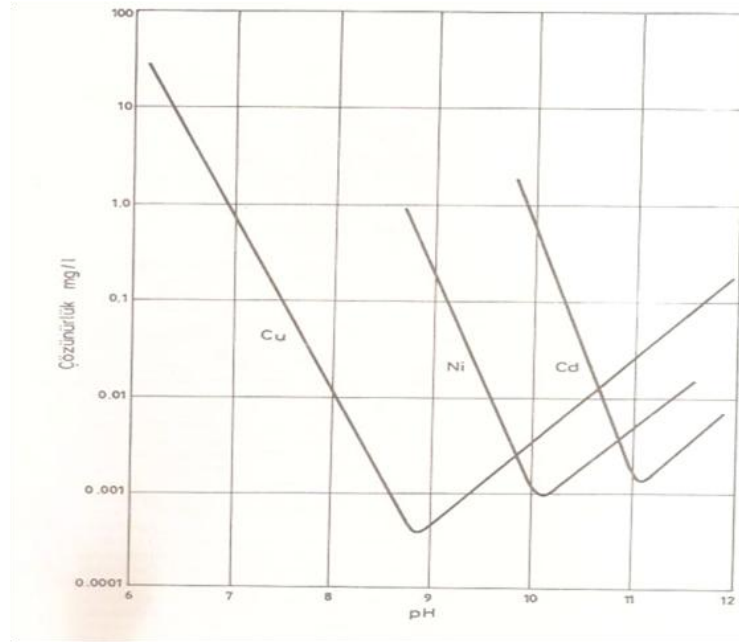
Metalhidroksitin çözünürlüğü pH'nın artması ile azalır ve metalin sudaki konsantrasyonu düşer ancak belirli bir pH'dan sonra metalin hidroksil iyonları ile yaptığı kompleks türlerin çözeltide artması sudaki metal konsantrasyonun artmasına

sebepler olur. Minimum metal konsantrasyonunun görüldüğü pH ise “optimum pH” olarak adlandırılır. Farklı metaller için farklı hidroksokomplekslerin oluşması optimum pH değerlerinin metallere göre farklılık göstermesine sebep olur. Metallerin pH-Çözünürlük grafikleri hidroksit çöktürmesindeki en önemli faktör olan optimum pH’nın belirlenmesinde kullanılır. Kadmiyum hidroksitinin ve hidroksokomplekslerinin pH-çözünürlük grafiği ve buna bağlı olarak optimum pH değeri şekil 2.1’de verilmiştir. Kadmiyumun hidroksokompleksleri göz önüne alındığında optimum pH’nın 11.1 civarında olduğu görülmektedir. (Kabdaşlı, 1990)



Şekil 2.1: Kadmiyum Hidroksitinin ve Hidroksokomplekslerinin pH-Çözünürlük Grafiği

Ortamda farklı bir metal olması durumunda çöktürme yapılırken her metalin farklı optimum pH’sının olduğu göz önüne alınarak işlem yapılmalıdır. Çeşitli metallerin Hidroksit çözünürlüklerinin pH ile değişim grafiği şekil 2.2’de görülmektedir. Buna göre bakır ve kadmiyum bulunan bir atıksuda çöktürme yaparken, bakırın optimum pH’sı olan 8.8 civarında kadmiyumun çözünürlüğünün çok fazla olduğundan kadmiyumun optimum pH’sına yakın bir pH seçilmesi uygun olacaktır (Tünay,1984).



Şekil 2.2: Bazı metal hidroksitlerin pH-Çözünürlük Grafiği (Tünay, 1996)

Kompleks metallerin bulunduğu atıksuların arıtılmasında hidroksit çöktürme uygulanmadan önce yüksek pH'da kompleks halde bulunan metalin serbest hale getirilmesi gerekmektedir. Kompleks metal içeren atıksuların arıtımı için kullanılan bir diğer yöntemde ise metal kompleksini kırmak için pH düşürülür ve bir indirgeyici ilavesiyle metaller serbest iyonlara dönüştürülür, daha sonra ise pH yükseltilerek metallerin hidroksit halinde sudan ayrılması sağlanır (Kabdaşlı, 1990).

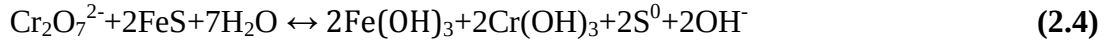
Hidroksit Çöktürmesinin uygulama kolaylığı ve ekonomik olmasına karşın; Metal hidroksitlerin jelatinsi yapısı sebebiyle filtrasyonu zordur, Oluşan çamur miktarı fazladır, Alkali pH'larda çöktürme yapıldığından arıtma sonrası nötralizasyon için ilave kimyasala ihtiyaç duyulur, kuvvetli komplekslerle bağlı metallerin çok yüksek pH'lara çıkılmadıkça hidroksit çöktürmesi ile giderilmesi mümkün değildir.

2.3.1.2. Sülfür Çöktürmesi

Metaller hidrojen sülfür veya demir sülfür, sodyum sülfür gibi bir sülfür tuzu kullanılarak metal sülfürler olarak çöktürülebilir. Metal sülfürlerin çözünürlükleri alkali pH'larda metal hidroksitlere göre daha az olduğundan hidroksit çöktürmesine göre daha verimlidir. Metal sülfürlerin çözünürlüğü pH'ya bağlı olmakla beraber optimum pH görülmez, pH'nın artması ile çözünürlükleri azalır (Çeviker, 1994).

Sülfür ortamda kompleks yapıcı maddeler olması durumunda da birçok kompleksten metal iyonunu ayırarak çöktürebilir (Tünay, 1996).

Sülfürle çöktürme işleminde FeS kullanılması durumunda pH = 8-9 civarında +6 değerlikli krom iyonu +3 değerlikli hale indirgenerek hidroksit şeklinde çöker;



Oluşan çamur hidroksit çöktürmesine kıyasla daha azdır, ancak çamurun zehirlilik özelliği yüzünden çamurun uzaklaştırılması güçlüğü vardır. Bunun yanında bu yöntemde asidik bir atıksu ile karşılaşılması durumunda çıkacak hidrojen sülfür buharı tehlike yaratmaktadır. Bu dezavantajlar nedeniyle hidroksit çöktürmesine göre daha verimli olmasına karşın daha az tercih edilmektedir (Tünay, 1996).

Bazı metal sülfürlerin 25°C sıcaklıktaki çözünürlükleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2: 25°C Sıcaklıkta Bazı Metal Sülfürlerin Çözünürlük Çarpımları (Tünay, 1996).

Metal sülfür	P _{kç}
CuS	35.0
PbS	27.0
ZnS	21.5
CdS	26.1
NiS	18.5

2.4.Diğer Ağır Metal Giderim Yöntemleri

2.4.1. Membran Filtrasyon

Membran filtrasyon yalnızca askıda katı ve organik bileşiklerin gideriminde değil, ağır metaller gibi inorganik kirliliğin gideriminde de etkili olabilmektedir. Partiküllerin büyüklüğüne bağlı olarak;

Ultrafiltrasyon,

Nanofiltrasyon,

Ters ozmos,

gibi membran filtrasyon teknikleri uygulanabilmektedir. Ters ozmos ve nano filtrasyon doğrudan iyon giderimi ile ağır metal giderim yöntemi olarak ele alınabilirken ultrafiltrasyon bir yardımcı proses olarak değerlendirilmektedir.

Ultrafiltrasyonda; ağır metalleri makromolekülleri ve askıda katı maddeyi çözeltiden ayırmak için por genişliği 5 ila 20 nm olan membranlar kullanılmaktadır.

Nanofiltrasyon ile ayırma mekanizması filtre etme ve elektriksel etkileri barındırır. Membran içinde yeralan yüklü iyonlar ile su içerisindeki iyonlar arasında bir elektrik potansiyeli yaratarak yüklü taneciklerin porlardan geçmesi engellenir.

Ters Ozmos tekniğinde basınç mekanizmalı membran uygulaması ile su 0,1nm por çapına sahip membrandan geçerken ağır metaller tutulur. Beslenen suyun ozmotik basıncından daha büyük bir hidrostatik basınç uygulanarak katyonik bileşikler sudan ayrılabilir. (Kurniawan, 2006).

2.4.2. İyon Değişimi

Ağır metal gideriminde sıklıkla kullanılan bir yöntem olan iyon değişimi iyonların katı ve sıvı fazlar arasında karşılıklı değişimi esasına dayanmaktadır. Kullanılan reçine elektrolitik çözelti içinde bulunan iyonların giderilmesini sağlarken yapısında bulunan aynı yükte yüklü iyonlar çözeltiye verilmektedir.

İyon değişimi yönteminin kullanılması ile atıksudan kayda değer ağır metal geri kazanımına olanak verilir. Ağır metal ile yüklenmiş reçine uygun kimyasallar ile yıkanarak geri kazanım gerçekleştirilir (Kurniawan, 2006).

2.4.3. Adsorbsiyon

Adsorbsiyon, maddenin iki faz arasındaki ara kesit yüzeyi üzerinde birikmesi esasına dayanan fizikokimyasal bir prosestir. Bu arakesit yüzeyi sıvı- sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı ve sıvı-katı gibi herhangi iki değişik faza ait olabilir. Adsorbsiyon işlemi su ve atıksulardan metal gideriminde çeşitli şekillerde uygulanabilir. Bunlardan biri biyolojik adsorbsiyondur. Mikroorganizmalardan yararlanılarak endüstriyel atıksulardan ağır metaller giderilebilir. İkinci olarak ise katı-sıvı adsorbsiyon prensiplerine dayanarak bazı doğal ya da yapay maddelerle metal iyonları su ve atıksulardan arıtılabilmektedir (Yüksel, 2000).

Adsorbsiyon günümüzde ağır metallerin atıksulardan arıtımında en önemli alternatif teknik haline gelmiştir. Büyük yüzey alanı ve yüksek adsorbsiyon kapasitesi sayesinde, aktif karbon üzerinde tutularak, nikel, kadmiyum, bakır, çinko vb. metallerin giderimi sağlanabilmektedir (Lo ve diğ., 1999).

2.4.4. Flotasyon

Flotasyon sıvı fazda bulunan katıların ya da dispers formdaki sıvıların gaz kabarcıklarına tutunarak ayrılması şeklinde gerçekleştirilen bir arıtma yöntemidir. Kabarcıklara tutunan ağır metal içerikli partiküller gaz kabarcıklarının yükselmesiyle çözeltiden ayrılmaktadır.(Blocher ve diğ., 2003)

Flotasyon yöntemi çöktürme ile ayırımdan daha kısa sürede gerçekleşmektedir, ancak bazı durumlarda partiküllerin tamamı sistemden uzaklaştırılamamaktadır (Kurniawan, 2006).

2.4.5. Elektrokimyasal Çöktürme

Genel olarak, elektrokimyasal çöktürme prosesi ağır metal içerikli inorganik atıksuların arıtımında kullanılabilmektedir. Bu yöntemde atıksulardan metal giderimini maksimize etmek için konvansiyonel kimyasal çöktürme, elektrik potansiyelinden faydalanılarak geliştirilmiştir. Kongsricharoern ve arkadaşları (1995), metal kaplama banyolarında Cr(VI) atıksularının arıtımında uygulamışlardır. %80'nin üzerindeki krom giderim verimi ve 0.5 mg/L çıkış krom konsantrasyonu ile hedeflenen standart değerlerin altına inilebildiği belirtilmiştir.

Elektrotların karakteristiğine bağlı olarak elektrokimyasal proses asit ya da alkali şartlarda çalıştırılabilmektedir. Ağır metal giderimi için, literatürde elektrokimyasal oksidasyon redüksiyon proseslerinin, bir elektrokimyasal pil içinde, redoks kimyasallarının sürekli beslemesi olmadan uygulanabileceği belirtilmiştir. Bu şekilde yer, zaman ve enerjiden tasarruf edildiği rapor edilmiştir (Kurniawan, 2006).

2.4.6. Elektrodializ

Elektrodializ elektriksel potansiyelin sağlanmasıyla çözeltideki yüklü parçacıkların iyon değiştirici membrandan geçtiği bir prosesidir. Bu amaç ile kullanılan membranlar genellikle anodik ve/veya katodik yapıdaki ince yapılı plastik malzemelerdir. İyonik yapıdaki bir çözelti ile membrana besleme yapıldığında

anyonlar anyon değiştiriciden geçerek anoda, katyonlar da katyon değiştiriciden geçerek katoda taşınmaktadır. Sistem askıda madde ve pH kontrolü gerektirmektedir.

Literatürde, elektrodializ yöntemi ile metal konsantrasyonu 1000 mg/L'den fazla atıksuları etkili biçimde arıtılmadığı belirtilmektedir. Ancak metal konsantrasyonu 20 mg/L'den az olması durumunda etkin bir arıtma yöntemi olarak kullanılabilir. Bir membran prosesi uygulaması olduğundan temiz besleme, işletiminin dikkatle yürütülmesi ve periyodik olarak bakım ihtiyacı bulunmaktadır. Yöntemin ağır metal giderimi açısından avantajı Cr, Cu gibi metallerin geri kazanımını sağlaması, etkin bir giderim yapması ve suyu istenilen düzeyde arıtılabilmesi olarak sıralanabilmektedir (Kurniawan, 2006).

2.5.Yeni Geliştirilen Kimyasal trme Yöntemleri

2.5.1. PPEI – Ca²⁺ trmesi

Navarro ve Tatsumi (2002), yürüttükleri çalışmada, Ca²⁺ - PPEI flokülasyonu vasıtasıyla sulu zeltilerden Cu²⁺ iyonlarının giderimini incelemişlerdir. 5 mg/L gibi düşük başlangıç metal konsantrasyonlarında bile önemli miktarda flok oluşumu ile birlikte Cu²⁺ tutulması belirlenmiştir. pH 6'da flokülasyon kapasitesi 4.7 mmol Cu²⁺/g PPEI gibi yüksek değerler olarak elde edilmiştir. Ca²⁺ iyonları, polimer adsorbsiyon noktaları için Cu²⁺ ile minimum seviyede rekabet göstermiştir. PPEI – Ca²⁺ flokülan sistemi geniş bir pH aralığında etkili olmaktadır. pH 4'n üzerinde optimum verimin alınmasına karşın pH 1.5'da Cu²⁺ iyonlarının %50'den fazlasının gideriminin mümkün olduğu gözlenmiştir. pH yükseldikçe artan Cu²⁺ gideriminde gerçekleşen Cu(OH)₂ trmesinin etkisi olduğu düşünülmektedir. CaCl₂/PPEI oranı, etkin bir Cu²⁺ giderimi elde edebilmek açısından önemli bir parametredir. PPEI – Ca²⁺ flokülan sistemi, optimum Ca²⁺ ve PPEI polimer konsantrasyonları göz önüne alınarak Cu²⁺ iyonlarının geri kazanımında da uygulanabilmektedir.

Navarro ve arkadaşları (2003), fosfonometillenmiş-polietilenimin (PPEI) ile Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ ve Pb²⁺ gibi çeşitli ağır metal iyonlarının sulu zeltilerden Ca²⁺ iyonları yardımı ile giderimini araştırdıkları çalışmada; PPEI sentezi için, 0.06 mol polietilenimin (PEI) 0.47 mol formaldehit ve 0.30 mol fosfonik asit, 6M 80ml HCl içinde çözülerek oluşan kelti NaOH yardımıyla nötralize edilen suda yeniden zlmştir. Gerçekleştirilen detaylı analizler geçiş metal iyonlarının geniş dağılımı

için şelatlama polimerinin önemli miktarda flokülasyon kapasitesini göstermektedir. 4.65 mg/L başlangıç nikel konsantrasyonunda yapılan deneylerde pH 4,5'ta 0,63 mg/L çıkış konsantrasyonuna ulaşılmış pH 9,5'ta ise çıkış konsantrasyonunun 0,006 mg.Ni²⁺/L ye kadar düştüğü tesbit edilmiştir. Prosesin ayrıca ağır metal geri kazanımında da etkili olduğu görülmüştür. Flokulanın ağır metal seçimi sırasıyla Cu²⁺> Pb²⁺> Zn²⁺> Ni²⁺>Co²⁺ olarak Irving – Williams serileri ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Proses geniş bir pH aralığında (4,5-11) etkili olmakta ve EDTA gibi rekabetçi kompleks yapıcı türler içeren nikel kaplama atıksuları gibi gerçek atıksuların arıtımında geleneksel alkali çöktürme metodlarına göre avantaj sağlamaktadır. Kullanılan PPEI flokulanı 2 N HCl ile rejenerasyonunun gerçekleştirilebildiği ve metal tutma kapasitesi üzerinde önemsiz bir etkisi bulunduğu rapor edilmiştir.

Navarro ve diğerleri (2005), tarafından yapılan çalışmada Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ ve Pb²⁺ gibi çeşitli ağır metal iyonlarının PPEI ve PEI'nin elektrolit kompleksleri ile çöktürme yoluyla sulu çözeltilerden giderimi incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda başlangıçta PPEI ile ağır metal bağlanmasının oluşumu sağlanmakta ve ardından denge durumunda polielektrolit kompleksinin ağır metal iyonları ile birlikte çökmesini başlatmak üzere PEI eklenmektedir. PPEI – PEI sisteminin; Na⁺ gibi geçiş metal iyonu olmayan iyonların yüksek konsantrasyonlarda bulunması durumunda dahi ağır metal iyonlarının geri kazanımında etkili olduğu gösterilmiştir. Bu uygulama ile ağır metal konsantrasyonu endüstriyel atıksular için belirlenen çıkış standartlarının altına düşürülebilmektedir. Nikel kaplama atıksuyunun arıtımında; PPEI – PEI polielektrolit kompleksinin klasik çöktürme yöntemlerinden daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında ilk olarak, PPEI'nin ağır metal çöktürmesinde etkinliği incelenmiştir. Cu²⁺, Zn²⁺ ve Pb²⁺ gibi ağır metallerin yalnızca PPEI kullanımı ile kolayca çökelti oluşturduğu belirlenmiştir. Hg²⁺ ve Co²⁺ gibi diğer ağır metaller yalnızca PPEI kullanımı ile kolayca flok oluşturamamıştır. Bunun yanı sıra optimum PPEI dozajı aşıldığında ağır metal – PPEI kompleksi çözünmektedir. Bu özellik PPEI ile ağır metal gideriminin kolloid – polielektrolit davranışını izlediğini göstermektedir. Ağır metal gideriminde yukarıda izah edilen sistemin kısıtlamaları nedeniyle PPEI polielektrolit komplekslerinin PEI ile kombinasyonunun kullanımı değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar bu yolla ağır metallerin çöktürülebileceğini

bu nedenle de konsantrasyonlarının düştüğünü ve hatta belirli bir polimer konsantrasyonunun altında flok restabilizasyonun gerçekleşmediğini göstermektedir. Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} konsantrasyonları deşarj standartlarının altına düşürülmüştür. Ağır metaller için PPEI – PEI sisteminin Na^+ gibi alkali ve toprak alkali metallerine seçici olduğu belirlenmiş ve bu nedenle prosesi etkileyebilecek birçok organik ve inorganik iyonlar içeren gerçek atıksular için ideal bir uygulama olarak önerilmiştir.

Navarro ve arkadaşları (2005), tarafından yürütülen çalışmada nikel kaplama durulama çözeltisi gibi gerçek ağır metal atıksularının arıtımında bu prosesin uygulanması olumlu sonuçlar vermiştir. Zira atıksu akımındaki kompleks yapıcı maddelerin varlığına rağmen Ni^{2+} konsantrasyonu hedeflenen standart limitlerin altına düşürülmüştür.

2.6.Fosfonatların Yapısı ve Özellikleri

Fosfonik asitler, stabil karbon fosfor kovalent bağları ile karakterize edilen organofosfor bileşikler içeren bir kimyasal grup olarak değerlendirilmektedir. Fosfonat bileşikler bir ya da birden çok fosfonat grubu bulunduran şelatlama polimerleridir. Yapıları, EDTA, NTA gibi iyi bilinen amino poli karboksilatlarla benzerlik göstermektedir. Fosfonatlar ile birçok benzerliği olan aminopolikarboksilatların yapısı ve çevresel davranışları fosfonatlara göre daha iyi bilinmektedir. Bu şelat yapıcı maddeler, metallerin doğada bulunma şekline yada biyolojik olarak kullanılabilirliğine etki edebilmektedirler. Ayrıca akiferdeki ve sedimentteki metallerin remobilasyonuna katkıda bulunmaktadır.

Güçlü şelat yapıcı maddeler doğal sularda daima metal kompleksleri olarak bulunmaktadır. Bu yüzden, şelat yapıcı maddelerin dönüşümü, metallerin varlığı ve metallerle nasıl bir etkileşimde olduğuna bağlı olarak açıklanabilmektedir. Şelat yapıcı maddelerin reaksiyonları ve doğadaki dönüşümleri farklı şelatlama maddesi-metal komplekslerinin farklı reaktivlikleri göz önüne alınarak değerlendirilmelidir.

Şelat yapıcı maddelerden polifosfonatlar (HEDP vb.), ve aminopolifosfonatlar (ATMP, EDTMP, DTPMP, vb.) ülkeden ülkeye değişiklik gösteren birçok farklı kısaltmalarla yazılmaktadırlar. Kullanılan kısaltmalar ve fosfonatların tam adları tablo 2.3’de verilmiştir (Nowack, 2003).

Tablo 2.3: Fosfonik Asitlerin Kullanılan Kısaltmaları

Kısaltma	Kullanılan Diğer Kısaltmalar	Tam Adı
HEDP	HEDPA, HEBP	Hidroksietilendi(fosfonikasit)
ATMP	NTMP, NTP, NTPH, NTPO	Aminotri(metilenfosfonikasit)
EDTMP	EDTP, EDTPH, ENTMP, EDTMPA	Etilendiamintetra(metilenfosfonikasit)
DTPMP	DETPMP, DTPPH, DETPMPA, DETPMPO	Dietilentriaminpenta(metilenfosfonikasit)
HDETPMP	HDETPMP	Hekzametilendiamintetra(metilenfosfonikasit)

2.6.1. Fosfonatların Kullanım Alanları ve Özellikleri

Fosfonik asitler, yapısında bir ya da daha fazla fosfonat grubu içeren organik bileşiklerdir. HEDP gibi iki fosfonat grubu içeren bileşikler ilk olarak 1897 yılında Van Baeyer ve Hoffman, tarafından sentezlenmiştir. 1949 yılında Shwarzenbach ve arkadaşları tarafından etkili bir kompleks yapıcı madde olduğu ortaya konmuştur. ATMP, EDTMP ve DTPMP gibi yapısında $-NH_2-C-PO(OH)_2$ şeklinde bir amin grubunun olmasının metal bağlama kapasitesini arttırdığı ortaya konmuştur. (Bruecken, 1987)

Fosfonatlar, iki ve üç değerlikli metaller için etkili şelat yapıcı özellik gösterirler. Kristal büyümeyi ve kireç taşı oluşumunu inhibe ederler. Alkali ve asit ortamda yüksek sıcaklıkta, ve oksitleyici maddelerin varlığında, oldukça stabil maddelerdir. Fosfonatlar, endüstride; soğutma suyu ve tuz giderme proseslerinde, petrol kuyularında oluşan kireç taşı oluşumunun engellenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, tekstil ve kağıt üretim proseslerinde ağartma işlemlerinde kullanılan peroksidin stabilizasyonu işleminde peroksiti inaktif eden metalleri şelatlama maddesi olarak kullanılmaktadır. Deterjanlarda ise ağartma stabilizörü, şelatlama maddesi ve kireç taşı inhibitörü olarak kombine biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca fosfonatların tıp alanındaki kullanımı da artmaktadır. Ciddi kemik ve kalsiyum metabolizması hastalıklarının tedavisinde kullanılan ilaçların yapısında ve kemik kanseri tedavisinde radyoaktif çekirdek taşıyıcısı olarak kullanılmaya başlanmıştır. (Bruecken, 1987)

Petrol endüstrisi arazi uygulamalarında pH'nın hem pozitif hem de negatif etkisi bulunmaktadır. Yüksek pH'larda daha fazla Ca – ATMP çökelmekte, fakat çökeltme görelî olarak hızlı, çökelti ise sondaj borusu çevresinde çökelmeye meyilli, dolayısıyla da işlem verimini azaltıcı etkide olmaktadır. Aynı şekilde Mg'un Ca–ATMP pullanma inhibitör sistemine ilavesi de iki karşıt etkiye sahiptir. Mg ilavesinin pozitif etkisi, çökeltim işleminin geciktirilerek, çökeltinin çökmeden önce formasyon suyuna doğru daha fazla yüzmesine izin vermesidir. Negatif etkisi ise Mg eklendiğinde daha az Ca–ATMP çökmesi, ve buna bağılı olarak püskürtme ömrünün azalmasıdır (Tantayakom, 2005).

Petrol kuyularında farklı tipte tortu oluşumu gözlenebilmektedir. Kalsiyum karbonat (CaCO_3), Kalsiyum sülfat ve bazı sulu bileşikleri (CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), baryum ve stronsyum sülfat (BaSO_4 , SrSO_4) ve bazı demir tuzları (FeCO_3 , FeS , Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Fe_2O_3) bunlara örnek olarak gösterilebilir (Cushner ve diğ., 1990).

Neredeyse tüm su sistemlerinde kireçtaşı oluşumu ya da diğeri mineral tortu birikimi görülmekte ve özellikle geniş bir endüstriyel alanda negatif sonuçlar doğurmaktadır. Tortu birikmesi petrol endüstrisinde, içme suyu ve atıksu arıtımında, tüm sıcak su ve buhar sistemlerinde, sıcaklık transferini zorlaştırması, ekipmanlara zarar vermesi, injeksiyon kuyularını tıkaması, faaliyete ara verilmesi, ya da tamamen bitmesine sebep olarak her yıl milyonlaca dolara mal olabilmektedir.

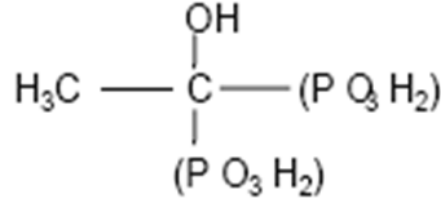
Bu oluşumlar sadece endüstriyel alan ile de sınırlı değildir. Birçok biyolojik ve fizyolojik olayda yararlı, yada zararlı proseslerde gerçekleşebilmektedir. Örneğin yukardaki maddelere ek olarak vivianit ($\text{Fe(PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) olarak bilinen demir fosfat tuzu oksijenli koşullarda aktif çamur ve sedimentte bulunabilmektedir (Al-Borno ve Tomson, 1994).

Benzer şekilde doğada kemik ve diş gelişiminde, yumuşakçaların kabuklarının oluşumunda yararlı oluşumlar görülürken, böbrek taşı ve kireçlenme gibi zararlı oluşumlar da görülebilmektedir (Gerbino, 1996).

2.7.Kullanılan Fosfonatlar

2.7.1. HEDP

Hidroksietilen difosfonik asit, iki fosfonik asit kökü içeren L^{4-} formunda bir ligand'tır H, Li, Na, ,Mg, Sn, Cu, Zn, vb. katyonlarla kompleks yapıda bileşikler oluşturabilmektedir.



Şekil 2.3: HEDP'nin Yapısı

Molekül Ağırlığı =206 g/mol,

Kimyasal Formül= $\text{C}_2 \text{H}_8 \text{O}_7 \text{P}_2$

HEDP ligandının 25°C de hidrojen ile yaptığı kompleks bileşiklerinin stabilite sabitleri Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4: HEDP'nin Hidrojen ile Yaptığı Komplekslerin Stabilite Sabitleri (Popov, 2001).

Katyon	Denge	LogK
H^+	$\text{L}^{4-} + \text{H}^+$	11.14
	$\text{HL}^{3-} + \text{H}^+$	6.93
	$\text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+$	2.53
	$\text{H}_3\text{L}^- + \text{H}^+$	1.43

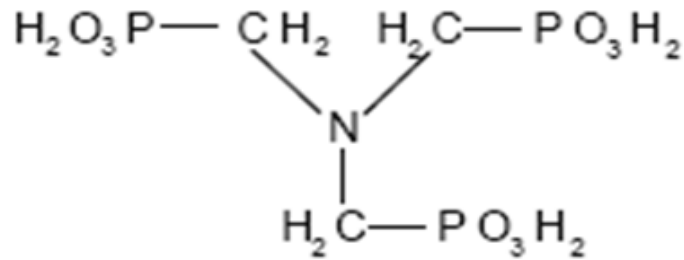
HEDP ligandının 25°C de metal katyonlar ile yaptığı kompleks bileşiklerinin stabilite sabitleri Tablo 2.5'de verilmiştir.

Tablo 2.5: HEDP'nin Bazı Metal Katyonlarla Yaptığı Komplekslerin Stabilité Sabitleri (Popov,2001).

Katyon	Denge	Log K	Katyon	Denge	Log K
Ca^{2+}	Me+L	6.40	Cu^{2+}	Me+L	11.80
	Me+HL	3.30		Me+HL	7.50
	Me+MeL	4.60		Me+H ₂ L	4.30
Mg^{2+}	Me+L	7.20	Zn^{2+}	Me+HL	5.10
	Me+HL	2.10	Li^+	Me+L	3.40
	Me+MeL	3.90		Me+HL	1.10
Na^+	Me+L	2.10	K^+	Me+L	1.80
	Me+HL	0.50		Me+HL	0.40

2.7.2. ATMP

Amino trimetilen fosfonik asit, Petrol endüstrisinde soğutma kulelerinde ve birçok başka endüstri uygulamalarında, kireçtaşı önleyici, şelat yapıcı madde olarak kullanılmaktadır. Üç fosfonik asit kökü ve bir amin grubu içeren L^{6-} formunda bir ligand olarak çeşitli katyonlarla kompleks bileşikler oluşturur. H, Mg, Ca, Ba, Mn, Co, Ni, Cu bunlara örnek verilebilir.



Şekil 2.4: ATMP'nin Yapısı

Molekül ağırlığı = 299 g/mol

Kimyasal Formül = $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}\text{O}_9\text{P}_3$

ATMP ligandının 25°C de hidrojen ile yaptığı kompleks bileşiklerinin stabilite sabitleri Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.6: ATMP'nin Hidrojen ile Yaptığı Komplekslerin Stabilité Sabitleri

Kasyon	Denge	LogK
H^+	$L^{6-} + H^+$	14.2
	$HL^{5-} + H^+$	7.25
	$H_2L^{4-} + H^+$	5.90
	$H_3L^{3-} + H^+$	4.62
	$H_4L^{2-} + H^+$	1.50

ATMP ligandının 25°C de metal kasyonlar ile yaptığı kompleks bileşiklerinin stabilite sabitleri Tablo 2.7'de verilmiştir.

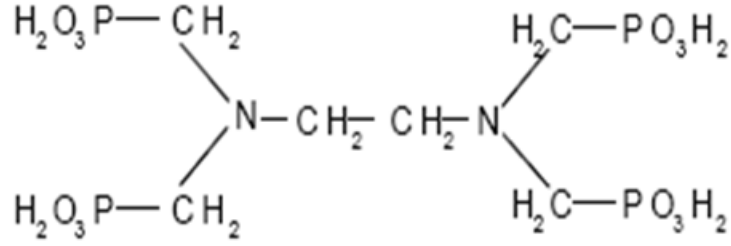
Tablo 2.7: HEDP'nin Bazı Metal Kasyonlarla Yaptığı Komplekslerin Stabilité Sabitleri

Kasyon	Denge	Log K	Kasyon	Denge	Log K
Ca^{2+}	Me+HL	4.00	Cu^{2+}	Me+HL	10.70
	MeL+H	8.85	Ni^+	Me+HL	7.10
	MeHL+H	6.20		MeL+H	8.20
	MeH ₂ L+H	5.00		MeHL+H	5.60
	MeH ₃ L+H	4.10		MeH ₂ L+H	3.50
Mg^{2+}	Me+HL	4.30	Fe^{2+}	Me+HL	7.30
	MeL+H	9.42		MeL+H	6.45
	MeHL+H	6.10		MeHL+H	5.40
	MeH ₂ L+H	4.80		MeH ₂ L+H	4.20

2.7.3. EDTMP

Etilen diamin tetrametilen fosfonik asit

Petrol endüstrisinde soğutma kulelerinde ve birçok başka endüstri uygulamalarında şelat yapıcı madde olarak kullanılır. Dört fosfonik asit kökü ve iki amin grubu içeren L^{8-} formunda bir ligand olarak çeşitli kasyonlarla kompleks bileşikler oluşturur. H,Mg,Ca,Ba,Co,Ni,Cu,Zn, bunlara örnek verilebilir.



Şekil 2.5: EDTMP'nin Yapısı

Molekül ağırlığı = 436 g/mol olan EDTMP, Kimyasal Formül = $C_6H_{20}N_2O_{12}P_4$

EDTMP ligandının 25°C de hidrojen ile yaptığı kompleks bileşiklerinin stabilite sabitleri Tablo 2.8'de verilmiştir.

Tablo 2.8: EDTMP'nin Hidrojen ile Yaptığı Komplekslerin Stabilite Sabitleri

Katyon	Denge	LogK
H^+	$L^{8-} + H^+$	13.80
	$HL^{7-} + H^+$	9.82
	$H_2L^{6-} + H^+$	7.90
	$H_3L^{5-} + H^+$	6.40
	$H_4L^{4-} + H^+$	5.12
	$H_5L^{3-} + H^+$	3.00
	$H_6L^{2-} + H^+$	1.30

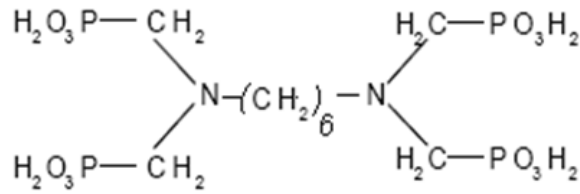
EDTMP ligandının 25°C de metal katyonlar ile yaptığı kompleks bileşiklerinin stabilite sabitleri Tablo 2.9'da verilmiştir.

Tablo 2.9: EDTMP'nin Bazı Metal Katyonlarla Yaptığı Komplekslerin Stabilit  Sabitleri

Kasyon	Denge	Log K	Kasyon	Denge	Log K
Ca^{2+}	Me+HL	5.75	Cu^{2+}	Me+HL	17.80
	MeL+H	9.44		MeL+H	7.60
	MeHL+H	8.30		MeHL+H	6.00
	MeH ₂ L+H	6.65		MeH ₂ L+H	4.60
Mg^{2+}	Me+HL	5.40		MeH ₃ L+H	3.70
	MeL+H	10.00	Fe^{2+}	Me+HL	12.30
	MeHL+H	8.76		MeL+H	8.90
	MeH ₂ L+H	6.91		MeHL+H	7.40
	MeH ₃ L+H	5.20		MeH ₂ L+H	5.50
				MeH ₃ L+H	4.30

2.7.4. HDTMP

Hekzametilen diamin tetrametilen fosfonik asit, 4 fosfonik asit kökü ve iki amin grubu içeren L^{8-} formunda bir ligand olarak çeşitli katyonlarla kompleks bileşikler oluşturmaktadır (Bruecken,1987).



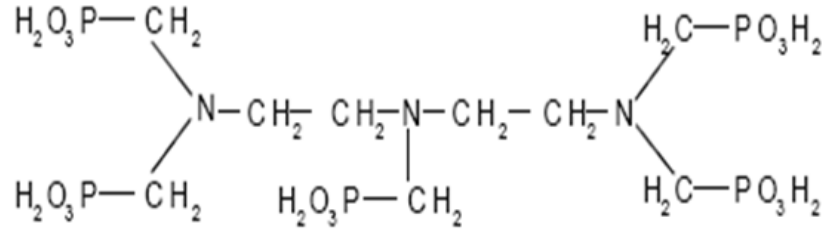
Şekil 2.6: HDTMP'nin Yapısı

Molekül ağırlığı = 492 g/mol

Kimyasal Formül = $\text{C}_{10} \text{H}_{28} \text{N}_2 \text{O}_{12} \text{P}_4$

2.7.5. DTPMP

Dietilen triamin pentametilen fosfonik asit, beş fosfonik asit kökü ve üç amin grubu içeren L^{10-} formunda bir ligand olarak çeşitli katyonlarla kompleks bileşikler oluşturmaktadır (Bruecken, 1987).



Şekil 2.7: DTPMP'nin Yapısı

Molekül ağırlığı = 573 g/mol

Kimyasal Formül = $C_9 H_{28} N_3 O_{15} P_5$

3.LİTERATÜR ÖZETİ

3.1.Şelatasyon

Fosfonik asitlerin alkali metal iyonları ile yapmış oldukları komplekslerin stabilite sabitleri Nitrilo triasetik asit (NTA) ve Sodyum tripolifosfat (STP) kompleksleri ile karşılaştırılabilir düzeyde iken Etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) komplekslerinin stabiliteleri daha yüksektir. Geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin stabilitelerinin ise EDTA kompleksleri ile benzer düzeyde olduğu söylenebilmektedir (GBSpA, 2003).

Fizikokimyasal bir açıdan bakıldığında, fosfonatlar fonksiyonel gruplarının ikisinde de bulunan eksi yükler nedeniyle kompleks yapıcı karboksilik asitler ile farklılık gösterirler. Bifonksiyonellik olarak adlandırılan bu özellik sayesinde her iki fosfonat grubu da diğer koordinasyon atomlarının desteğine ihtiyaç duymadan ve birbirinden bağımsız olarak şelat yapıcı madde olarak davranabilmektedir (GBSpA, 2003).

Uygulama açısından ise bu bifonksiyonellik özelliği kompleks yapıcı maddelerin oksitleyici bir ortamda (örn; H_2O_2) kullanıldıklarında büyük önem kazanmaktadır. H_2O_2 nin ortamda olması EDTA yapısında bulunan azotun oksitlenmesini sağlayarak şelat yapıcı özelliğinin büyük ölçüde azalmasına sebep olur. Ancak fosfonik asitlerdeki bifonksiyonellik özelliği, şelatlama özelliğinin minimum düzeyde etkilenmesine sebep olmaktadır (GBSpA, 2003).

3.2.Korozyon

Korozyon oluşumunun negatif etkileri; renk, koku ve tat problemleri, boru hatlarında tıkanıklık, delinmeler ve kullanılan ekipmanların hasar görmesi olarak sıralanabilir (Friedfeld,1997, Lane, 1993).

Korozyon olan metalin yüzeyinde anodik ve katodik olmak üzere iki alan bulunmaktadır. Bu iki alan birbirine çok yakın olabilmektedir. Korozyon, ve buna bağlı olarak metal kaybı sadece anodik alanda meydana gelmektedir. Korozyon

esnasında Metal yüzeyindeki anodik ve katodik bölgeler değişim gösterip korozyon tüm yüzeyde gerçekleşebileceği gibi bölgesel çukurlaşmalarda görülebilmektedir. (Ralston, 1972)

Korozyonun önlenmesi için anotta Fe^{2+} nın Fe^{3+} ya oksitlenmesini takiben demir/krom oksit tabakası oluşturulması katotta film şeklinde oluşturulacak $Zn(OH)_2$ tabakası, metalin pasivizasyonu sayılabilir. (Ralston, 1972)

Korozyonun önlenmesinde organik inhibitör olarak fosfonatlar kullanılabilmektedir. Fosfonatlar hem anodik oksidasyon bölgesinde tabaka halindeki demir fosfonat çöktürmesi ile hemde katodik redüksiyon bölgesinde kalsiyum fosfonat çöktürmesi ile antikorozyf etki gösterirler aynı zamanda Zn ile birlikte kullanıldığında şelat olarak tutulan çinkonun $Zn(OH)_2$ olarak metal üzerinde film şeklinde çöktürülmesine yardımcı olurlar. (Ralston, 1972)

3.3.Çökme Başlangıç Eşiği

Fosfonatların en ilginç özelliklerinden biri de “Eşik Değer Etkisi” dir. Bu etki kısaca polielektrolitlerin stokiyometri altı konsantrasyonlarında inhibitör olarak davranarak aşırı doymuş çözeltilerin stabilizasyonu olarak açıklanabilmektedir (GBSpA, 2003).

Doğal sularda kaynağına bağlı olmakla birlikte farklı miktarlarda ve türlerde metal iyonları ve farklı anyonlar bulunmaktadır. Bu iyonlar endüstriyel amaçlı kullanılan sularda çökeltilerin oluşmasına neden olmaktadır. Doğal sular genellikle çevreleri ile denge halinde bulunmakta, ancak çeşitli nedenlerle yeni koşullarla karşılaşabilmektedir. Bu yeni koşullarda, çözeltinin içerisindeki tuzların çözünürlük çarpımını aşması durumunda çökme gözlenmektedir. Çökelmeye neden olan tuzlar genellikle Mg, Ba, Ca gibi toprak alkali metal katyonlarından oluşmaktadır (GBSpA, 2003).

Bu metallerin arasında özellikle karbonat, endüstriyel uygulamalarda karşılaşılan kireçlenmenin nedeni olmaktadır. 1930 yılında bazı polielektrolitlerin (polifosfatlar) kalsiyum karbonatın aşırı doymuş çözeltilerde çökmesini önleme özelliğine sahip olduğu bulunmuştur.

Bazı polielektrolitlerin bu özelliğinin, korozyon önleme ve hidrolize dayanıklılığı ile birlikte fosfonatlarda da bulunması dikkat çekmektedir. Çökme inhibisyonunun ne şekilde engellendiği henüz tam olarak anlaşılmamış olmakla birlikte, inhibitörün

kristal yüzeyine adsorplanmasının inhibisyon prosesinin ilk adımı olarak görünmektedir (GBSpA, 2003).

Kristal yüzeyinde bulunan metal katyonları (Ca, Mg, Ba) ile inhibitör molekülleri arasındaki yüksek afinite dolayısıyla büyüyen kristal yüzey, inhibitör moleküllerini çekmektedir. Adsorplandıktan sonra inhibitör molekülleri kristalin yüzeyine ve kenarlarına yerleşmekte ve kristalin büyümesini ciddi boyutta engellemektedir.

Adsorplanma, çekirdek oluşumu aşamasında gerçekleşir ise inhibitör maddenin çekirdeğin büyümesini tekrar çözünmesini sağlayacak kadar engelleme kapasitesi olmaktadır. Bu durumda, çökeltme gerçekleşmemektedir (GBSpA, 2003).

Bunun yanı sıra, inhibitör çekirdek oluşumu gerçekleştikten sonra kristalin büyüme bölgelerine adsorplanır ise kristalin büyümesini engellemekte ve amorf yapıda çökeltilerin oluşmasına neden olmaktadır (GBSpA, 2003).

3.4.Mineral Taşlaşma İnhibisyonu

Taşlaşma oluşumu ve korozyon önlenmesi birbirine bağlı mekanizmalardır. Kireç taşı oluşumu ve korozyonun potansiyel zararları nedeniyle inhibitör ilavesi ile pullanma ve korozyon kontrolü üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle petrol sahası uygulamalarında polifosfatlar karboksilatlar ve sülfonatların yanında yaygın olarak fosfonat bileşikleri kullanılmaktadır (Friedfeld, 1997).

Geniş bir aralıktaki sıcaklık ve basınçta etkili olması ve uzun kristal oluşma süreleri fosfonatları avantajlı kılmaktadır. Aynı zamanda piyasadaki ticari fosfonat ürünlerinin pratik olarak zehirli olmayışı deri ile direk temasında dahi hafif tahriş etkisi tercih sebebidir (Browning ve Fogler, 1996).

Fosfonatlar, kireç taşı oluşumunu önlemek amacıyla rezervuara enjeksiyonu işlemi sırasında, karıştırma eşliğinde, (2+) değerlikli katyonlarla çökmesi potansiyeline sahiptir. Çöktürme prosesi genellikle petrol alanlarında uygulanan arıtmalarda tercih edilmektedir, bunun sebebi ise enjeksiyondan sonra formasyon suyunda çok miktarda fosfonat tutulabilmesi ve çözünme kinetiğinin, fosfonatların üretilen sıvının içine yavaşça yayılmasına uygun olmasıdır. Bu çöktürme karakteristiği, arıtma ömrünü ve arıtma performansını arttırmaktadır (Browning ve Fogler, 1996).

Fosfonatların ve oluşan çökeltilerinin petrol üretim sistemlerinde ve başka endüstriyel sektörlerde de bu kadar önemli bir rol oynamaları sebebiyle, farklı özelliklere sahip çökeltiler oluşturan fosfonatların, divalent katyonlarla çöktürme mekanizmasını anlamak önem kazanmıştır (Browning ve Fogler, 1996).

Fosfonatlar, onları diğer şelat yapıcı maddelerden ayıran ve çevresel davranışlarını önemli şekilde etkileyen özelliklere sahiptirler. Bu maddeler metal yüzeylerle, teknik ve doğal sistemlerde önemli bir giderime yol açan, kuvvetli bir etkileşime sahiptirler. Bu kuvvetli adsorbsiyon nedeniyle metallerin yeniden suya geçişlerinin az olması ya da hiç gerçekleşmemesi beklenmektedir. Atıksu arıtımı boyunca, fosfonatlar biyolojik olarak ayrışmamalarına rağmen Fe(III)-komplekslerinin fotodegradasyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Aminopolifosfonatlar da Mn(II) ve oksijen varlığında hızla oksitlenmekte ve atıksu içerisinde saptanan stabil bozunma ürünleri oluşmaktadır (Nowack, 2002, 2003).

Çevresel ortamda fosfonatların bulunması hakkındaki bilgi eksikliği, bu maddelerin doğal sularda iz konsantrasyonlarda tespit edilmelerindeki analitik problemlerle bağlantılıdır. Bu alanda, bu bileşiklerin doğal sularda dönüşümünü içeren metod gelişimine acilen gereksinim duyulmaktadır. Mevcut bilgilere göre, fosfonatların esas olarak, doğal sularda Ca ve Mg kompleksleri olarak bulunduğu ve bu nedenle metal taşınmasından ya da dönüşümünden etkilenmediği sonucuna varılabilir. (Jaworska ve diğ., 2002).

Fosfonatlar, farklı tipteki kireç taşı oluşumunu inhibe etmeleri ve birçok koşulda (Sıcaklık, basınç vb.) stabil olmaları fosfonatların birçok endüstride kullanılmasına olanak sağlar. Bu avantajlar, fosfonatların, kireç taşı tipinin ve ortam koşullarının kuyudan kuyuya değişim gösterebildiği petrol üretimi sistemlerinde kireç taşı oluşumunun kısmen veya tam olarak önlenmesi amacıyla kullanıldıkları zaman açıkça görülmektedir (Browning ve Fogler, 1995).

3.5.Konu ile İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Birçok uygulamada, fosfonatlar, çökelti oluşumunu engellemek amacıyla yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş iyonlar içeren sulara eklenmektedir. Ancak bazı metal-fosfonatların çözünmemesi nedeniyle fosfonatların kendisi de çökebilmektedir. Bu durum genellikle petrol alanı uygulamalarında, fosfonatlar

arayüzeye enjekte edildiği ve kalsiyum içeren oluşum suları ile etkileşime bırakıldığı zaman meydana gelmektedir (Nowack, 2003).

Kalsiyumun dietilen triamin pentametilen fosfonik asit (DTPMP) ile çöktürülmesi üzerine yapılan bir çalışmada, pH 4,0 ve 5,5 arasında, üç kalsiyum katyonu DTPMP'ye bağlandığı saptanmıştır. Ayrıca, bu amorf yapının üzerinden geçen tatlısu akımı sayesinde kalsiyum-DTPMP çökeltisi daha az çözünürlüğe sahip kristal bir yapıya dönüştüğü rapor edilmiştir (Tomson ve diğ.,1994).

Nowack ve arkadaşlarının (2003), yaptıkları çalışmada, divalent metal ile bağlı Aminotri metilen fosfonik asit (ATMP) çökeltilerinin çözünürlüğü $Ca < Ba < Sr < Mg$ sırasıyla arttığı rapor edilmiştir. Dietilen triamin pentametilen fosfonik asit (DTPMP), 1- hidroksietilen-1,1 difosfonik asit (HEDP) ve HEDP'nin çözünmeyen kalsiyum çökeltileri ve ATMP'nin Fe^{2+} ve Fe^{3+} ile çökeltileri detaylıca araştırılmıştır. HEDP'nin çözünmeyen ürünleri kurşun ve kadmiyum gibi ağır metallerle de oluştuğu belirtilmiştir.

Çökeltiler, petrol alanı uygulamalarında ya da yüksek fosfonat ve yüksek iyon konsantrasyonlarının aynı zamanda meydana geldiği teknik sistemlerde önemlidir. Doğal sularda ya da atıksularda çoğunlukla, fosfonat ya da kalsiyum konsantrasyonları, çökelti oluşumu üzerinde herhangi bir etki gösteremeyecek kadar düşüktür. Buna karşın ATMP'nin 1 ve 5 mM kalsiyum mevcudiyetinde çözünürlüğü daima 200 μM değerinin üzerindedir. Doğal sulardaki çöktürme reaksiyonlarının bu nedenle önemli olmadığı sonucuna varılabilmektedir (Nowack, 2003).

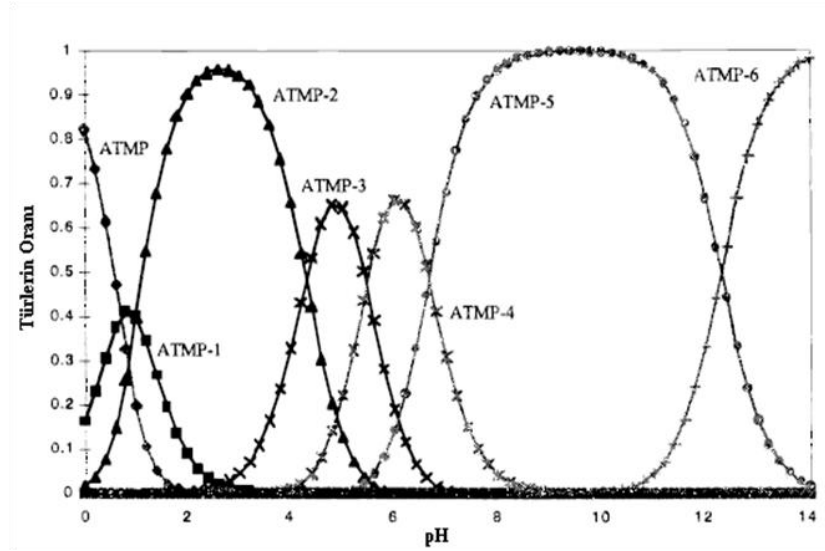
Kan ve diğerleri (2005), yaptıkları çalışmada Aminotri metilen fosfonik asit (H_6ATMP)/kalsit reaksiyon mekanizmasını fosfonik asidin 0–5 ekivalen NaOH ile nötralle edildiği ve konsantrasyonun yaklaşık olarak 10 nmol/L – 1 mol/L aralığında değiştiği, çok sayıda kesikli olarak yürüttükleri deneyler ile incelemişlerdir. Fosfonat/kalsit reaksiyonlarının 3 farklı konsantrasyonda karakterize edildiği ileri sürülmüştür. Bu çalışmaya göre düşük fosfonat konsantrasyonunda ($< 1 \mu mol/L$ ATMP konsantrasyonu), fosfonat/kalsit reaksiyonu Langmuir izotermi ile karakterize edilebilmektedir. Doygunluk durumunda, kalsit yüzeyinin sadece $\sim 7\%$ 'si fosfonatla kaplanmaktadır ve muhtemelen bunlar, kıvrımlar, sekmen uçları ya da diğer tamamlanmamış alanlardır. Daha yüksek fosfonat konsantrasyonlarında, bağlanma, maksimum yüzey tabakası kalınlığına kadar kalsiyum fosfonat kristal büyümesi, $Ca_{2.5}HATMP$ katı faz stokiometrisi ve sabit bir çözünürlük çarpımı ($10^{-24.11}$) ile

karakterize edilmektedir. Kalsit yüzeyinde çoklu fosfonat tabakalarının oluşumunun ardından, çözelti artık kalsit ile dengede değildir. Fosfonat tutulması muhtemelen, düşük pH'da kalsiyum fosfonat katı yüzeyi oluşumu ve çözelti fazındaki kalsiyumun azalması ile gerçekleşmektedir. Önerilen mekanizmanın fosfat/kalsit reaksiyonu ile uyumlu ve fosfonatların deniz suyundaki dönüşüm olayını açıklamada kullanılabilir olduğu belirtilmiştir.

Pairat ve Sumeath (1997), petrol üretimi gibi yüksek hacimde su kullanılan endüstriyel proseslerde kireç taşı oluşumunu önlemek amacıyla kullanılan bir fosfonat olan ATMP ve kalsiyum arasındaki çöktürme reaksiyonunu sistematik olarak incelemişlerdir.

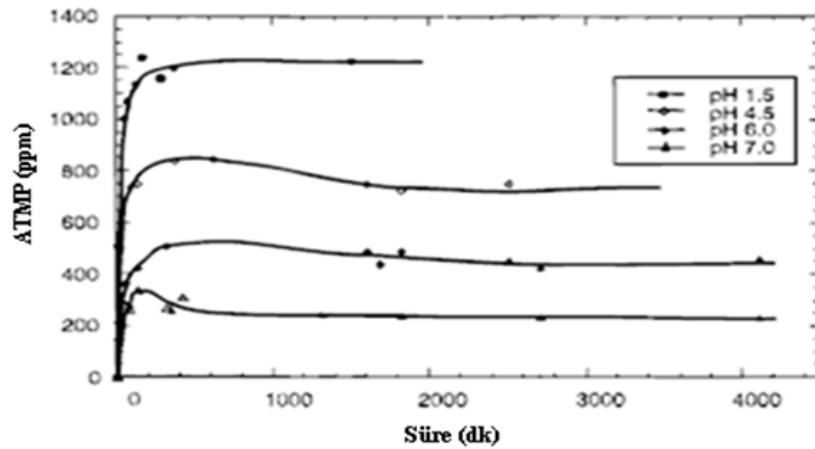
Farklı molar kompozisyonda 3 farklı çökelti oluştuğu gözlenmiştir. Bu molar kompozisyon pH 1.5'de 1:1 iken pH 4 ve 7'de sırasıyla 2:1 ve 3:1 olarak gözlenmiştir. Ayrıca pH 6'da çözeltideki metal ATMP oranının 1:1 den 10:1'e yükseltilmesi çökelti molar oranının 2:1 den 3:1'e çıkmasına neden olduğu gözlenmiştir. Artan pH ve çözeltideki Ca/ATMP oranındaki artışın çöktürülen katı fazdaki Ca/ATMP molar oranını artırıcı etki yaptığı sonucuna varılmıştır. Her bir çökeltinin gözenekli ortamdan salınma karakteri petrol geri kazanım sistemlerinde ATMP'ye bağlı olarak incelendiği zaman bu sonuçların önemi ortaya çıkmıştır. 3:1 kalsiyum – ATMP çökeltisinin, gözenekli ortamdan diğer iki çökeltiye kıyasla çok daha yavaş bir şekilde salındığı rapor edilmiştir (Pairat ve Sumeath, 1997).

pH değişiminin ATMP'nin iyonlaşmasına etkisi ve buna göre oluşan türler şekil 3.1'de verilmiştir. pH 1.5'da 1-2 hidrojen atomu iyonize olabilecekken pH 7'de 4-5 hidrojen ATMP den ayrılma potansiyeli vardır. Hidrojenini çözeltiye vererek iyonlaşma olayı kalsiyum iyonun bağlanabileceği aktif bölgelerin artmasına neden olmaktadır. Benzer şekilde çözeltideki Ca/ATMP oranının artışı pK_a değerlerinin azalmasına sebep olarak ATMP'nin protonunu suya vererek iyonlaşmasını kolaylaştırmaktadır (Pairat ve Sumeath, 1997).



Şekil 3.1: pH Değişiminin ATMP'nin İyonlaşmasına Etkisi (Pairat ve Sumeath, 1997).

1:1, 2:1 ve 3:1 molar Ca/ATMP oranındaki farklı çökeltilerin XRD analizleri incelendiğinde 1:1 molar oranına sahip katıda belirgin pikler oluştuğu görülmüş ve kristal bir yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır. 2:1 ve 3:1 molar oranına sahip katılarda ise bu piklerin görülmemesi daha amorf bir yapının oluştuğuna işaret etmektedir. Farklı molar orandaki maddelerin çözünürlük eğrisi kesikli sistem yapılan deneylerle belirlenen çalışmada, katı fazdaki molar oranların 1:1 den 3:1 e çıkmasının çözünürlük oranlarının azaldığı belirlenmiştir. Farklı katı maddeler arasındaki belirgin farklılık şekil 3.2'de verilmiştir. Çözünürlüklerdeki bu belirgin değişim petrol alanı uygulamalarında önem taşımaktadır (Pairat ve Sumeath, 1997).



Şekil 3.2: Farklı Ca/ATMP molar oranında oluşan maddelerin çözünürlük eğrisi (Pairat ve Sumeath, 1997).

Ayrıca, yürütülen deneylerde pH 4,5 ve 6'da aynı giriş Ca/ATMP molar oranına sahip çözeltilerden elde edilen katı maddelerin 2:1 molar oranında kalsiyum ve ATMP içermesine karşın farklı çözünürlüklere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum, aynı molar oranda olmasına karşın iki farklı tipte çökelti oluştuğu sonucuna varılmasına sebep olmuştur (Pairat ve Sumeath, 1997).

Browning ve Fogler (1996), farklı kalsiyum – fosfonat çökeltilerinin hangi koşullar altında oluşacağını ve bu çökeltilere özgü kimyasal ve fiziksel özelliklerin fosfonatların gözenekli ortamdan salınmalarını nasıl etkilediğinin belirlenmesi için yaptıkları çalışmada, 1-hidroksietilen-1,1 difosfonik asit (HEDP) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar pH 1.5-6 aralığında gerçekleştirilmiştir. 1:1 ve 10:1 Ca/HEDP çözeltileri ile yürütülen deneylerde 1:1 molar oranı için pH 4.7'ye kadar; çözünür, lifli yapıya sahip 1:1 Ca/HEDP çökeltisi bu pH'ın üzerinde ise daha az çözünür, küresel yapıdaki 2:1 Ca/HEDP çökeltisi oluştuğunu saptamışlardır. 10:1 Ca/HEDP çözeltilinde ise benzer yapıda bileşikler oluşurken molar oranın arttığı kritik pH değerinin 3.9 olduğu rapor edilmiştir.

Kan ve arkadaşları (1994), DTPMP kullanarak yaptıkları çalışmada, DTPMP hazırlanması ve çözünürlüğünün karakterize edilmesi için diyaliz ve filtrasyon mekanizmalarını kombine ederek kullanmışlardır. Bu çalışmada 2 M iyonik güce kadar, 25 ile 90 °C arasındaki sıcaklıklarda yürütülen deneylerde kalsiyum ve fosfonat konsantrasyonlarının geniş bir pH aralığında bunların çözünürlükleri belirlenmiştir. 4-5.5 pH aralığında yapılan deneylerde kristal yapı oluşturan kat fazın stokiyometrisinin $\text{Ca}_3\text{H}_4\text{DTPMP}$ olduğunu belirlemişlerdir. Bu çalışmada kristal yapının çözünürlük çarpımı, iyonik güç (I,M) ve sıcaklığa (T,K⁰) göre;

$$\text{pKç} = 58,95 - 2084,5 / T + 0,048 I^{0.5} \quad (3.1)$$

formülü ile karakterize edilmiştir. Bu mekanizmaya bağlı olarak çözünürlük çarpımının aşılması halinde ilk önce amorf kalsiyum fosfonat çökeltisi oluştuğu, bu başlangıç çökeltisinin aşırı doygunluk halinde daha az çözünen kristal yapıya dönüştüğü gözlenmiştir.

Tantayakom ve diğerleri (2004), yaptıkları çalışmada Aminotri metilen fosfonik asit (ATMP) ile kalsiyum çöktürmesini, magnezyum iyonu varlığında incelemişlerdir. Ca-ATMP ve Mg-ATMP çöktürmesinin gerçekleştirildiği bu çalışmada pH'daki

artışın ATMP moleküllerindeki reaktif noktaların artmasına ve dolayısıyla daha fazla kalsiyum iyonu bağlayan katı fazın Ca/ATMP molar oranındaki artışa sebep olduğu rapor edilmiştir. pH 1.5 'ta 1 kalsiyum iyonu 1 ATMP molekülü ile birleşerek 1:1 Ca-ATMP çökmesine imkan tanırken bu oran pH 4 ve 7 de sırasıyla 2:1 ve 3:1 olarak artış göstermiştir. pH 1.5 ta karıştırmadan hemen sonra Ca-ATMP oluşumuna karşın düşük iyonik güçte ($I=2.68M$) Mg-ATMP oluşumu görülmemiştir. Bu pH'ta 1:1 Mg-ATMP çöktürmesi için başlangıç magnezyum konsantrasyonunun 0,08M dan 0,89M'a çıkarılması gerektiği belirlenmiştir. Magnezyumun 0,89M başlangıç konsantrasyonunda; NaCl ilavesi ile $I=2.68M$ 'den $I=5.37$ artırılan iyonik gücün, Mg-ATMP çöktürmesine olumlu etkide bulunduğu rapor edilmiştir. Yürütülen bu çalışma sonucunda; pH artışının +2 değerlikli katyon / ATMP molar oranını artırdığı, buna bağlı olarak sabit magnezyum konsantrasyonuna karşın harcanan ATMP miktarının azaldığı rapor edilmiştir. Aynı zamanda Mg-ATMP nin çöktürülmesi için gerekli iyonik gücün Ca-ATMP çöktürmesine göre daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Browning ve arkadaşları (1995), fosfonat bileşiği olarak HEDP kullandıkları çalışmalarında, pH'nın, Ca-HEDP molar oranının ve aşırı doygunluk derecesinin çöktürme verimi üzerine etkilerini araştırmıştır. Bu çalışmada aşırı doygunluğun molar oranlar sabit olduğunda Ca-HEDP çöktürmesi üzerine etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Yürütülen çalışmada 3 değişik pH'ta ve 2 değişik molar oranda çözeltiler hazırlanmıştır. pH 1.5 ve 4.0 te 1:1 $Ca^{2+}/HEDP$ ile hazırlanan çözeltilerde 1:1 molar orana sahip Ca-HEDP çöktürülürken pH 6 da 2:1 Ca-HEDP bileşiği çöktürülmüştür. pH'ın artması ile deprotonize olan HEDP moleküllerindeki, Ca^{2+} moleküllerinin bağlanabileceği aktif bölgelerin arttığı ve bunun Ca-HEDP molar oranını arttırdığı rapor edilmiştir.

Samakaeve ve arkadaşları (1984), Aminotrimetilenfosfonatların(Z) (2+) değerlikli bazı metallerle (Mg, Ca, Sr, Ba) yaptıkları bileşiklerin çözünürlüğünü araştırmışlardır. 25°C sıcaklıkta; Mg_3Zx5H_2O , Ca_3Zx6H_2O , Sr_3Zx4H_2O , Ba_3Zx5H_2O bileşiklerinin çözünürlükleri sırasıyla, $21.38 \times 10^{-3}M$, $0.51 \times 10^{-3}M$, $5.13 \times 10^{-3}M$ ve $3.31 \times 10^{-3}M$ olarak bulunmuştur. Bu araştırmada, aminometilenfosfonatların özellikle kalsiyum ile yaptığı bileşiklerin çözünürlüklerinin çok düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı araştırma kapsamında artan sıcaklığın çözünürlüğü azaltıcı etkisi olduğu saptanmıştır.

Friedfeld ve diğerleri(1998), 25°C ila 75°C sıcaklık ve 1-3 M iyonik güç aralığında değişen koşullarda ATMP'nin +2 değerlikli demir ile oluşturduğu bileşiğin çözünürlüğünü ve stokiyometrisini belirlemeye çalışmışlardır. Oluşturulan bileşiğin Fe_{2.5}HATMP stokiyometrisine sahip olduğu rapor edilmiştir. Çözünürlük çarpımı ise sıcaklık(T,K°) ve iyonik güce(I,M) bağlı olarak ;

$$pK_{\text{ç}}=39.54 - 6.14I^{1/2}+ 2.18I - 1315/T \quad (3.2)$$

Olduğu rapor edilmiştir.

Tantayakom ve arkadaşları (2005), Ca-ATMP oluşumunun kinetiği üzerine yapılan çalışmada, çözelti pH'sının Ca – ATMP çökelti kinetiğinin kontrolünde önemli bir rol oynadığını belirlemişlerdir. Bu çalışmada ayrıca, Safsızlıkların varlığının, Ca – ATMP çökeltisinin denge konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gibi aynı zamanda da çekirdek oluşumunu inhibe ettiği ortaya konmuştur.

+2 değerlikli katyonik safsızlıkların Ca – ATMP'nin nükleasyonunu, +1 değerlikli katyonlardan daha fazla inhibe ettiği sonucuna varılmıştır. Farklı +2 değerlikli katyonların farklı indüksiyon sürelerine sebep olduğu gözlenirken iken +1 değerlikli katyonların Ca – ATMP'nin çekirdek oluşumunu, aynı mertebede inhibe ettiği belirlenmiştir.

Ca – ATMP'nin pH=1.5'teki çöktürme reaksiyonunun kinetiği araştırmışlardır. Tüm deneylerde çözeltideki Ca / ATMP, 1:1 molar oranı korunmuştur. Ca – ATMP çöktürmesi reaksiyonunda 1 mol Ca²⁺, 1 mol ATMP²⁻ ile, beyaz katı bir partikül olarak çöktüğü gözlenmiştir. ATMP'nin başlangıç konsantrasyonu arttıkça indüksiyon süresinin azaldığı bulunmuştur. Örneğin ATMP'nin başlangıç konsantrasyonu 0,028 M'dan 0,112 M'a arttırıldığında, indüksiyon süresi 2097 saniyeden (~35 dk) 95 saniyeye (~1,5 dk) düştüğü belirlenmiştir.

4.DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1.Materyal ve Metot

4.1.1. Deneysel Çalışmanın Planlanması

Bu çalışmada, atıksulardaki ağır metal içeriğinin azaltılması için, özellikle son zamanlarda tüm dünyada üzerinde yapılan araştırmaların hızla arttığı, fosfonik asit bazlı bileşiklerin kullanım potansiyellerinin araştırılması hedeflenmiş, ağır metal giderim mekanizmaları ve oluşan katı maddenin (metal-fosfonik asit katısı) özellikleri incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda planlanan deneysel çalışmalar aşağıda ana hatlarıyla verilmiştir.

Deneysel çalışmalar, canlı hayatına önemli toksik etkileri olan ve ayrıca hidroksit çöktürmesinde optimum pH'larının yüksek olması nedeniyle asit ve nötral alanda yürütülen fosfonik asit bileşikleri ile çöktürülmelerinde hidroksit çöktürmesi girişimine sebep olmayan (2+) değerlikli ağır metallerden Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} içeren sentetik numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Çöktürme deneylerinde kullanılan giriş metal konsantrasyonu, metal endüstrisi kaplama banyoları yıkama sularında rastlanan konsantrasyonlara örnek olması açısından 50 mg/L bakır konsantrasyonuna eşdeğer molar konsantrasyon (0.7874×10^{-3} M) seçilmiştir. Yapılan ön deneylerden elde edilen sonuçlar ışığında Cd^{2+} metalinin fosfonik asit bazlı bileşiklerle giderim potansiyelinin yüksek olduğu bulunmuş ve giderim mekanizmasının araştırılması bu metal kullanılarak ayırtılı olarak incelenmiştir. Giriş Cd^{2+} metali konsantrasyonun giderim verimi, mekanizması ve oluşan katı madde yapısı üzerine etkilerinin araştırılması amacıyla farklı konsantrasyonlarda hazırlanan sentetik numuneler üzerinde de deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

Bu çalışma çerçevesinde kullanılacak fosfonik asitlerin seçiminde endüstriyel alanda kullanım sıklıkları ve fosfonik asit köklerinin sayısı göz önünde tutulmuştur. 2 adet fosfonik asit kökü bulunan hidroksietilen difosfonik asitin (HEDP) ve 4 adet fosfonik asit kökü bulunan etilen diamin tetrametilen fosfonik asitin (EDTMP) deneysel çalışmalarda kullanılmasına karar verilmiştir.

Giderim verimi, mekanizması ve katı madde yapısı üzerine giriş metal/fosfonik asit molar oranının etkisinin araştırılması amacıyla planlanan deneysel çalışmalarda çöktürülecek olan metalin molar konsantrasyonuna bağlı olarak farklı ve ön deneysel çalışmalarla belirlenmiş molar oranlarda HEDP ya da EDTMP ilavesi yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan giriş metal/fosfonik asit molar oranları ön deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve literatür araştırması ışığında, 1:2, 1:1, 2:1 ve 4:1 olarak belirlenmiştir.

Çöktürme pH değerinin mekanizma, verim ve katı madde yapısı üzerine etkisinin belirlenmesi amacı ile farklı pH değerlerinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda hidroksit çöktürmesinin girişimi göz önünde tutularak geniş bir pH aralığı (2.0-7.0) ön deneyler ile taranmış ve giderim veriminin yüksek olduğu pH 4.0, 5.0, 6.0 ve 7.0 değerlerinde ayrıntılı çalışmalar yürütülmüştür.

Çöktürme süresinin proses üzerine etkisinin araştırılması için ise belli zaman aralıklarında (0-10gün) deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Giderim veriminin zamana bağlı olarak değişiminin katı faz oluşumuna ve olgunlaşmasına bağlı olduğu bilinmektedir. Bu çerçevede olası kristal gelişme ve yaşlanma süreci de dikkate alınarak, deneysel çalışmalarda çöktürme süreleri 3 saat, 1,2, 5 ve 10 gün olarak seçilmiştir.

Ortamda zayıf ve kuvvetli kompleks yapıcı madde bulunmasının kadmiyumun fosfonik asit bazlı bileşiklerle giderim prosesi üzerine etkilerinin araştırılması amacıyla planlanan deneyler çalışmanın diğer bir aşamasını oluşturmaktadır. Bu amaç doğrultusunda kuvvetli kompleksler oluşturabilen ve endüstriyel alanlarda kullanımına çok sık rastlanan etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) ve dikarboksilik asitlerin en önemlilerinden biri olan zayıf kompleks oluşturan süksinik asit kullanılmıştır.

4.1.2. Çöktürme Deneyleri Prosedürü

Çöktürme deneyleri 250, 500 ve 2000 ml'lik erlenler kullanılarak yürütülmüştür. Çöktürme süresince erlenlerin ağızları parafilm ile kapatılarak, numunelerin hava ile teması engellenmiştir. Deneysel çalışmanın yürütüleceği pH değerine NaOH ve HNO₃' in 0.01N, 0.1N ve 1N'lik çözeltileri kullanılarak getirilen çözeltiler manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak çöktürme deneyleri başlatılmıştır. Reaksiyon

süresince pH'nın sabit tutulması için günde üç kez pH kontrolü ve ayarlaması gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresinin etkisinin araştırılması için reaksiyon boyunca belli zaman aralıklarında (0-15gün) ve deneyin sonuçlandırılmasına kadar çöktürme koşullarının değişmemesi için tam karışımdan numuneler alınmıştır. pH ayarlamaları ve numune alımları sistemin etkilenmemesi açısından kısa süreler içinde gerçekleştirilmiştir.

4.1.3. Materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılan farklı konsantrasyonlarda metal içeren sentetik çözeltilerin hazırlanmasında $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, %99.9), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, %99.9), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, %99.9) katıları kullanılmıştır. Çöktürmede kullanılacak olan HEDP ve EDTMP fosfonik asitleri Bozetto Kimyasalları firmasından sağlanmıştır. HEDP, yoğunluğu 1.44g/ml (25⁰C) olan %60'lık, EDTMP ise yoğunluğu 1.35g/ml (25⁰C) olan %30'luk çözelti halinde bulunmaktadır.

Deneysel çalışmalarda, pH ayarlamaları için 1N, 0.1N ve 0.01N NaOH ve HNO₃ çözeltileri kullanılmıştır.

Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği sentetik çözeltiler sartorius marka distile su cihazında distile edilmiş su kullanılarak hazırlanmıştır.

Deneysel çalışma çerçevesinde kullanılan tüm kimyasal malzemeler analitik saflıktadır.

4.1.4. Analitik Yöntemler

4.1.4.1. pH

Çöktürme deneyleri sırasında çözelti pH'sı kontrolü için, 0.001 duyarlılığa sahip Orion marka pH metre, hazır kalibrasyon çözeltileri ile günlük olarak kalibre edilerek kullanılmıştır.

4.1.4.2. Metal Ölçümü

Çöken katı maddenin çözeltiden ayrılması için 0.45 µm gözenek çapına sahip sartorius marka membran filtreler kullanılmıştır. Katı fazı ayrılmış numunelerde metal konsantrasyonunun belirlenmesi atomik absorpsiyon spektroskopisi için Standart Yöntemlerde belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir (APHA, 1998). Yöntem gereğince 50 ml hacmindeki numuneler 5 ml konsantre nitrik asit ilave edilerek kum

banyosunda 5-10 ml kalana dek buharlaştırılarak hazım işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazımı yapılan numuneler distile su ile 50 ml'ye tamamlanmış ve metal konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektroskopisi ile belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında metal konsantrasyonu ölçümleri için ATI UNICAM 929 marka AAS cihazı kullanılmıştır. Standart metotlara göre hazım işlemi gerçekleştirilmiş ve kullanılan standart çözeltilere uygun olarak seyreltilmiş numunelerin metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Alev tipi olarak asetilen hava karışımı kullanılmıştır.

Bakır ölçümleri için uygun oyuk katot lambası takılarak 328.4 nm dalga boyunda 4 mA akım şiddetinde çalışılmıştır. 0.5, 2.0 ve 5.0 mg/L konsantrasyondaki standart çözeltiler kullanılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Kadmiyum ölçümleri için 228.8 nm dalga boyunda 6 mA akım şiddetinde çalışılmış, 0.2, 1 ve 4 mg/L' standart çözeltiler kullanılmıştır. Nikel ölçümleri ise 232.0 nm dalga boyu ve 12mA değerleri seçilmiş ve 0.5, 2.0 ve 10.0 mg/L standart çözeltiler kullanılmıştır.

4.1.4.3. Fosfonik Asit Ölçümü

Çözeltideki kalan fosfonik asit konsantrasyonu Toplam Organik Karbon (TOK) konsantrasyonları ölçülerek belirlenmiştir. Sentetik olarak hazırlanan numunelerin TOK içeriğinin tamamının kullanılan fosfonik asit kaynaklı olmasından yola çıkılarak kullanılan fosfonik asitlerin teorik TOK konsantrasyonları hesaplanmış ve ölçülen TOK değerlerinin hangi molar konsantrasyondaki fosfonik aside eşdeğer olduğu bulunmuştur.

Örneğin;

1M HEDP için hesaplanan teorik TOK değeri 24 g/L olarak bulunmaktadır. Bu noktadan hareketle 18.9 mg/L TOK konsantrasyonu içeren bir numunede HEDP konsantrasyonu;

$18.9 \text{ mg/L} / 24000 \text{ mg/L} = 0.7874 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ HEDP olarak hesaplanabilmektedir.

Bu çalışmada Shimadzu marka TOC-VWP serisi toplam organik karbon cihazı kullanılmıştır. 0.45µm gözenek çaplı filtrelerden süzülen 20 ml'lik viallerde 1 damla nitrik asit ilavesi ile bekletilen numunelerde, mg/L bazında Toplam organik karbon değerleri belirlenmiştir. 0-10, 10-100 ve 100-1000 mg/L lik üç ayrı kalibrasyon eğrisinden uygun olanı otomatik olarak seçilerek ölçümler gerçekleştirilmiştir.

4.1.4.4. Katı Madde Yapısı Belirleme

Oluşan katı fazın yapısının belirlenmesi, proses verimi ve performansının değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

Katı fazın yapısının belirlenmesi ve metal fosfonat bağ yapılarının ortaya çıkarılabilmesi için Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR) ve X ışınları kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır. Çöktürme deneyleri sonucu ortaya çıkan katı fazın analizi için 0.45µm gözenek çaplı membran filtre üzerinde kalan katı maddenin nemi alınarak FTIR ve XRD ölçümleri için hazır hale getirilmiştir.

Fourier transform infrared spektrofotometresi, test edilen materyalin kimyasal yapısının belirlenmesi için belirli dalga boyundaki absorbe edilen enerjinin bulunması esasına göre çalışır. 650-4000 cm⁻¹ aralığında dalga boyuna sahip kızıl ötesi ışınlar ile oluşan spektrumda görülen pikler belli bağ yapılarına ait absorbans değerlerine işaret etmektedir.

Bu çalışmada, Shimadzu marka IRPrestige-21 serisi IR spektrofotometresi kullanılmıştır. Daha önceden 35-40°C sıcaklıkta 4 gün kurutularak nemi alınan katı madde toz haline getirilerek IR spektrofotometre sonuçları okunmuş ve literatürden yararlanılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

XRD analizi, X ışınlarının kullanılması ile kristal yapısının geometrisini ve şeklini bulmaya olanak sağlar. Kristal yapıya çarpan X ışınlarının sapması sonucu oluşan dağılım biçimine göre kristalitin büyüklüğü şekli ve yapısı hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. X ışınları kırınımı cihazlarında, ışın kaynağı, dalga boyunu ayarlayan bir monokromotör, ışın demetinin şeklini ayarlayabilen kesit ve bir dedektör bulunmaktadır.

Bu Çalışmada XRD analizleri Philips marka PW1710 model X ışınları kırınım cihazında Cu Kα radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Oluşan katı madde toz haline getirilerek analiz yapılırken bir taban malzeme kullanılmıştır.

4.2.Kadmiyum-HEDP Çöktürme Deneyleri

4.2.1. Giriş Metal/Fosfonik Asit Molar Oranının Proses Üzerine Etkisi

Fosfonik asit bileşikleri ile metal arıtımı için yapılan deneysel çalışmalar giriş metal/fosfonik asit oranının çöktürme prosesini etkilediği ve dolayısıyla metal

giderim verimi ile oluşan katı maddenin yapısında değişikliğe sebep olduğu gözlenmiştir. Kadmiyum metali için en uygun reaksiyon stokiyometrisinin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar pH=5.0’da yürütülmüş, giriş kadmiyum konsantrasyonu 0.7874×10^{-3} M olarak seçilmiştir. 2, 5 ve 10. günlerde elde edilen çıkış kadmiyum ve HEDP konsantrasyonları Tablo 4.1’de, giderim verimleri ise Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1: pH=5.0’deKadmiyum-HEDP sistemi deneysel çalışma sonuçları

pH=5.0	0.gün		2.gün		5.gün		10.gün	
Cd/HEDP	[Cd]	[HEDP]	[Cd]	[HEDP]	[Cd]	[HEDP]	[Cd]	[HEDP]
4:1 (mM)	0.7330	0.4084	0.4649	0.1524	0.4278	0.1322	0.4378	0.0777
4:1(mg/L)	82.44	84.14	52.28	31.40	48.11	27.23	49.23	16.00
2:1 (mM)	0.8576	0.4999	0.0821	0.1522	0.0696	0.1852	0.0662	0.0887
2:1(mg/L)	96.45	102.99	9.23	31.35	7.83	38.16	7.45	18.28
1:1 (mM)	0.7737	0.9324	0.1199	0.6237	0.0866	0.6228	0.0909	0.5449
1:1(mg/L)	87.01	192.07	13.48	128.48	9.74	128.30	10.23	112.26
1:2 (mM)	0.7679	1.7239	0.1003	1.5036	0.0812	1.4615	0.0648	1.3744
1:2(mg/L)	86.35	355.13	11.28	309.73	9.13	301.07	7.29	283.13

Tablo 4.2: Kadmiyum-HEDP sistemi giderim yüzdeleri (pH=5.0)

pH=5						
Cd/HEDP	0-2.gün		0-5.gün		0-10.gün	
	%Cd gid.	%HEDPgid	%Cd gid.	%HEDPgid	%Cd gid.	%HEDPgid
4:1	36.58	62.68	41.64	67.64	40.28	80.99
2:1	90.43	69.56	91.88	62.95	92.28	82.25
1:1	84.51	33.11	88.81	33.20	88.25	41.55
1:2	86.94	12.78	89.43	15.22	91.56	20.28

Tablo 4.1 ve 4.2’den de görüldüğü üzere en yüksek kadmiyum giderme verimi çalışılan tüm reaksiyon sürelerinde 2:1 Cd/HEDP giriş molar oranında elde edilmiştir. Ancak pH=5.0’da, 10 günlük uzun çöktürme sürelerinin sonunda bile 7.5mg/L kadmiyum konsantrasyonun altına inilememiştir.

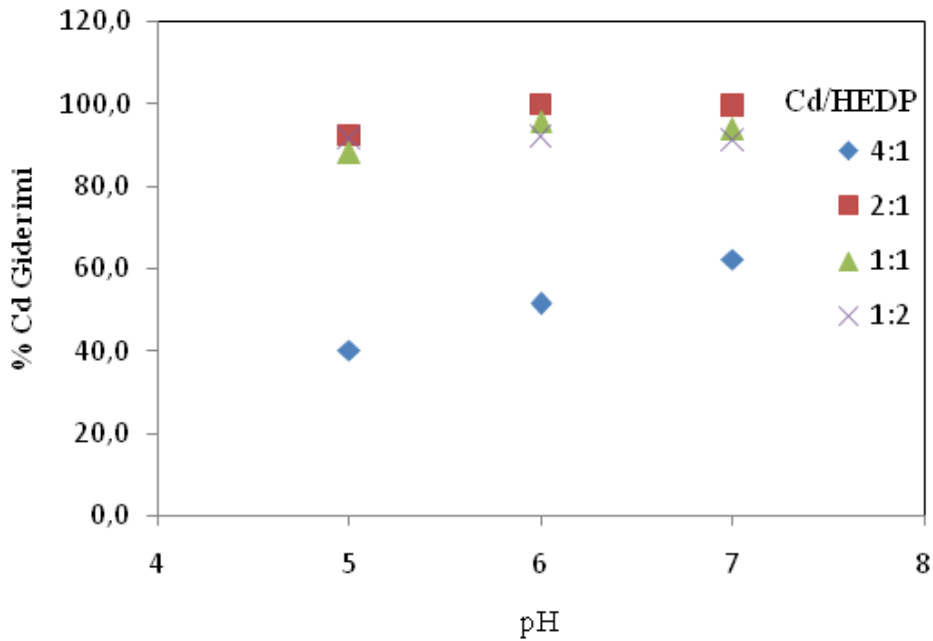
İki günlük çöktürme sonrası sırasıyla 52.28mg/L, 9.23mg/L, 13.48mg/L, 11.28mg/L kadmiyum konsantrasyonu ölçülmüş iken ilerleyen sürelerde belirgin bir azalma görülmemiştir.

Giderilen kadmiyum ve HEDP miktarları karşılaştırıldığında, karmaşık bir yapı sergileyen sistemde, 5 ve 10 günlük deney sonuçlarına bakıldığında kadmiyumda bir azalma görülmemesine karşın HEDP'nin konsantrasyonlarında belirgin bir düşüş olduğu gözlenmiştir.

Giriş HEDP'nin arttırılarak Cd/HEDP molar oranının 1:1 ve 1:2 değerine getirilmesi kadmiyum giderim verimi üzerine pozitif bir etki yaratmamıştır. Bununla birlikte 4:1 giriş molar oranında kadmiyum giderme verimi %37 civarında kalmıştır. Bunun sebebinin oluşumu düşünülen kadmiyum-fosfonik asit katısının yapısına uygun oranda HEDP nin ortamda bulunmaması olduğu düşünülmektedir.

4.2.2. Çöktürme pH'sının Proses Üzerine Etkisi

Çöktürme pH'sının proses verimi üzerine etkisinin araştırılması amacıyla yürütülen deneysel çalışmalar için giriş kadmiyum konsantrasyonu $0.7874 \cdot 10^{-3}$ M olarak seçilmiştir. Bu amaç doğrultusunda 4:1, 2:1, 1:2 ve 1:1 giriş Cd/HEDP molar oranları kullanılarak pH=5.0 ,6.0 ve 7.0'de 10 gün reaksiyon süresi için çöktürme deneyleri yapılmıştır. 10 gün sonunda alınan numunelerin metal konsantrasyonları ölçülerek hesaplanan kadmiyum giderim verimleri Şekil 4.1'de verilmiş ve çöktürme pH'sının proses verimi üzerine etkisi irdelenmiştir.



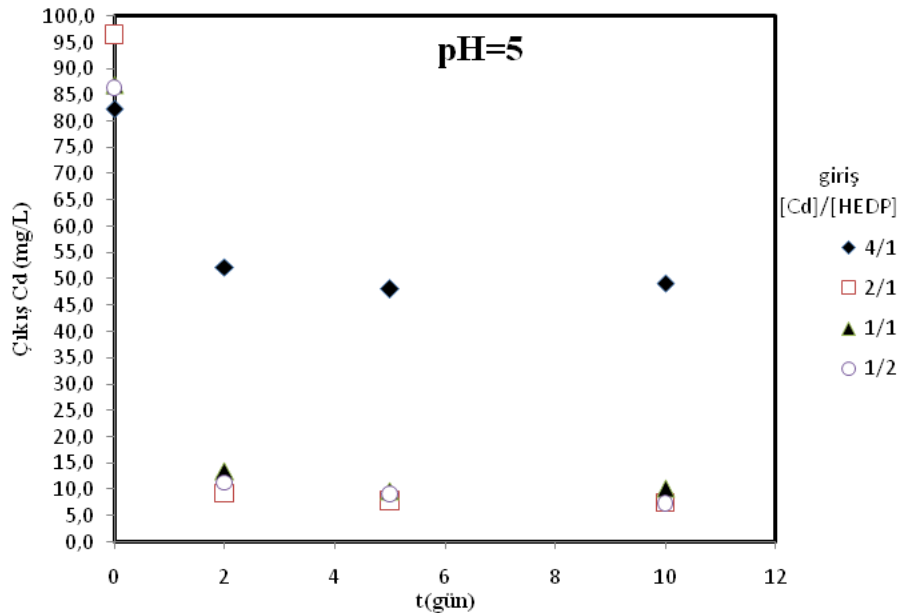
Şekil 4.1: pH'nın Kadmiyum Giderim Verimine Etkisi

Şekil 4.1'den görüldüğü üzere giriş Cd/HEDP molar oranı 4:1 de pH'nın artması giderim verimini arttırmaktadır. Giriş Cd/HEDP molar oranlarının 2:1, 1:1 ve 1:2 olması durumlarında ise pH=6.0 da giderim veriminin maksimum olduğu gözlenmiştir. Bu molar oranlarda pH =7.0'de pH=5.0'e göre daha iyi bir giderim verimine ulaşılmıştır. Çalışılan tüm pH'larda 2:1 Cd/HEDP molar oranında maksimum giderim verimine ulaşılmıştır. Molar oranın 2:1 den 4:1'e çıkarılmasının verimi ciddi şekilde azalttığı görülmektedir. Giriş HEDP konsantrasyonunun artırılması görece olarak daha az etkilese de yine de Cd/HEDP oranının 2:1 den 1:1 ve 1:2 ye düşürülmesi kadmiyum giderim veriminin giderek azalmasına neden olmaktadır.

4.2.3. Çöktürme Süresinin Proses Üzerine Etkisi

Çöktürme süresinin giderme verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacı ile yürütülen çalışmalarda deneylerin yürütüldüğü her bir pH ve giriş Cd/HEDP molar oranı için 0.gün, 2.gün, 5.gün ve 10. günlerde numuneler alınmış ve metal konsantrasyonları analiz edilmiştir.

Çöktürme pH'sının 5.0 olduğu deneysel çalışmalarda 0, 2, 5, ve 10.günlerde alınan numunelerin metal konsantrasyonlarının şematik gösterimi Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.2: Çöktürme Süresinin Kadmiyum Giderim Verimine Etkisi (pH=5.0)

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi pH=5.0 da tüm giriş Cd/HEDP molar oranlarında 10.güne kadar çıkış kadmiyum konsantrasyonu azalmaya devam etse de 2.günden

itibaren belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Tablo 4.1 ve 4.2’den de görüldüğü üzere maksimum giderimin elde edildiğı 2:1 giriş Cd/HEDP molar oranında 2 gün sonunda elde edilen Cd giderim verimi %90 civarındadır. Bu oran 5. gün ve 10. gün sonunda %92 seviyesinde kalmaktadır. Çalışılan diğeri giriş Cd/HEDP molar oranlarında da benzer bir giderim tablosu görülmektedir. pH 5.0’de gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, çöktürme süresinin arttırılması giderim verimini etkilememektedir.

Maksimum giderme veriminin elde edildiğı çöktürme pH’sında (pH=6.0) yürütülen deneysel çalışmalarda, çalışılan çöktürme süreleri sonunda elde edilen kadmiyum ve HEDP konsantrasyonları Tablo 4.3’de, giderim verimleri ise Tablo 4.4’de verilmiştir. Bu sürelerde elde edilen çıkış metal konsantrasyonlarının şematik gösterimi Şekil 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3: pH=6.0’deKadmiyum-HEDP sistemi deneysel çalışma sonuçları

pH=6.0	0.gün		2.gün		5.gün		10.gün	
Cd/HEDP	[Cd]	[HEDP]	[Cd]	[HEDP]	[Cd]	[HEDP]	[Cd]	[HEDP]
4:1 (mM)	0.7909	0.2776	0.3706	0.2169	0.3793	0.0718	0.3824	-
4:1(mg/L)	88.94	57.19	41.68	44.69	42.66	14.79	43.00	-
2:1 (mM)	0.8487	0.3955	0.0141	0.1157	0.0196	0.1241	<0.0018	-
2:1(mg/L)	95.44	81.48	1.58	23.84	2.20	25.56	<0.2	-
1:1 (mM)	0.7984	0.9607	0.0348	0.6228	0.0497	0.6791	0.0352	0.6766
1:1(mg/L)	89.78	197.91	3.91	128.30	5.59	139.89	3.96	139.38
1:2 (mM)	0.8731	1.8148	0.1129	1.5840	0.1649	1.4411	0.0685	1.4302
1:2(mg/L)	98.18	373.85	12.69	326.30	18.55	296.86	7.70	294.62

Tablo 4.4: Kadmiyum-HEDP Sistemi giderim yüzdeleri (pH=6.0)

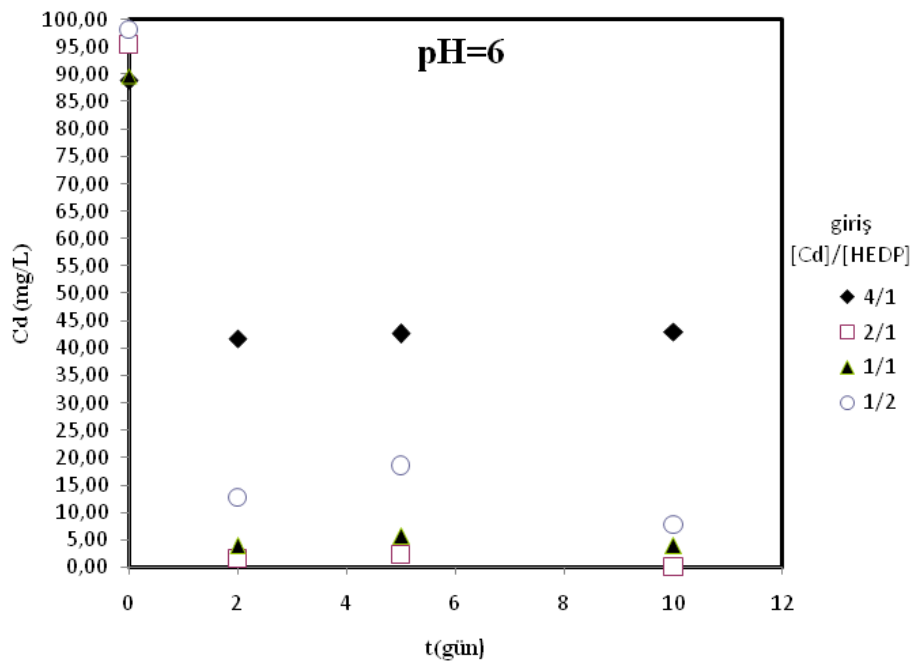
pH=6						
Cd/HEDP	0-2.gün		0-5.gün		0-10.gün	
	%Cd gid.	%HEDPgid	%Cd gid.	%HEDPgid	%Cd gid.	%HEDPgid
4:1	53.14	21.86	52.04	74.14	51.65	-
2:1	98.34	70.74	97.69	68.63	> 99.79	-
1:1	95.65	35.17	93.77	29.31	95.59	29.58
1:2	87.07	12.72	81.11	20.59	92.16	21.19

Tablo 4.3 ve 4.4’den de görüldüğü üzere en yüksek kadmiyum giderme verimi çalışılan tüm reaksiyon sürelerinde, pH 5.0’da yürütülen deneysel çalışma

sonuçlarına benzer olarak, 2:1 Cd/HEDP giriş molar oranında elde edilmiştir. pH=6.0'da, 2:1 molar oranında, 10 gün sonunda, 0.2 mg/l Cd konsantrasyonunun altına inilebildiği gözlenmiştir. İkinci gün sonunda da ölçülen 1.5 mg/l kadmiyum konsantrasyonu ile %98'in üzerinde giderim verimi sağlanmıştır.

Giriş molar oranının 4:1 olduğu deneysel çalışmada incelenen tüm çöktürme süreleri için elde edilen Cd giderim verimlerinin aynı mertebede kaldığı söylenebilmektedir. Bununla birlikte pH 5.0'da elde edilen %37 civarındaki giderme verimi pH 6.0'da %15 oranında bir artış göstermiştir. HEDP molar konsantrasyonun artırıldığı 1:1, 1:2 giriş Cd/HEDP molar oranlarında Cd giderim verimlerinde artış gözlenmemiştir.

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi pH=6.0 da 2:1, 1:1 ve 1:2 molar oranlarında maksimum giderim verimi, 10.gün sonunda sağlanmıştır. Ancak 5.gündeki ölçümlerde bir metal konsantrasyonlarında bir artış gözlenmektedir. Bu tip değişimlerin farklı süre ve deney koşullarında hem HEDP hem de kadmiyum konsantrasyonlarında görülüyor olması, katı fazın karmaşık bir yapıya sahip oluşunun göstergesi olarak nitelenebilir. Bu karmaşıklık, katı fazın oluşumu ve olgunlaşması esnasında yapısının değişim gösterebilmesi ile ilgili olabileceği gibi, birden fazla katı maddenin görülmesi ve sistemin dengeye gelme sürecinde daha kararlı yapıların daha kararsız yapılara göre baskın hale gelerek, çözelti kompozisyonunun değişim göstermesi durumu ile de açıklanabilmektedir.

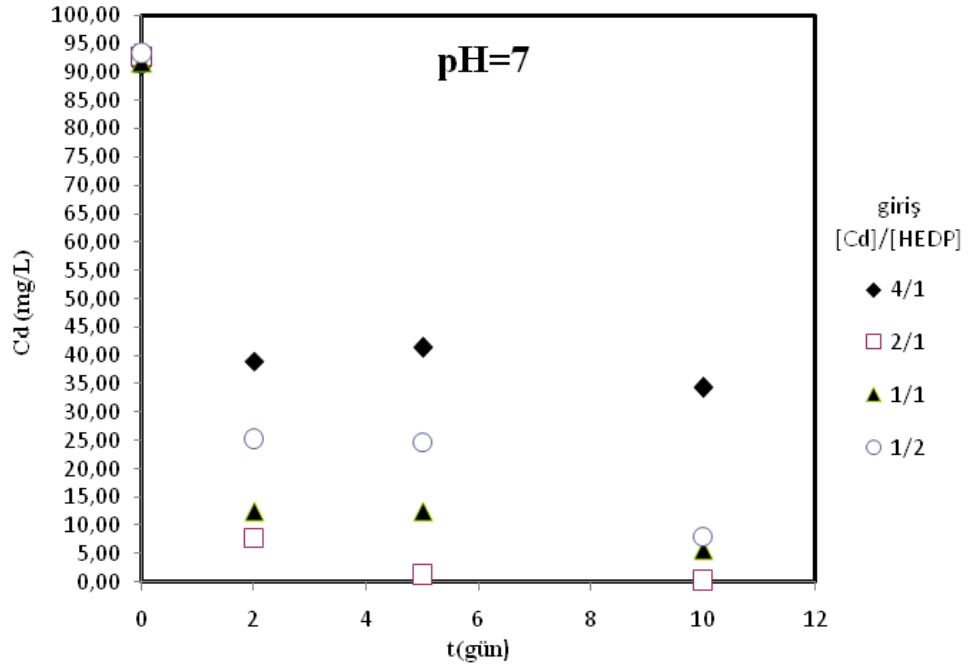


Şekil 4.3: Çöktürme Süresinin Kadmiyum Giderim Verimine Etkisi (pH=6.0)

İncelenen diğer bir çöktürme pH'sı olan 7.0'da yapılan çöktürme deneyinde reaksiyon süresinin proses verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla 0, 2, 5, ve 10.günlerde alınan numunelerde ölçülen metal konsantrasyonları şematik olarak Şekil 4.4' de, çıkış Cd ve HEDP konsantrasyonları ve giderim verimleri ise sırası ile Tablo 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

pH=7.0 da 2:1 Cd/HEDP, molar oranında, 10 gün sonunda 0.3 mg/l kadmiyum konsantrasyonu ölçülmüştür, 2 gün sonunda pH=6.0'ya göre yeterli bir giderim olmamasına karşın 5.gün sonunda 1.2 mg Cd/L seviyesine inilebilmiştir. Bu da sistemin dengeye gelmesinin pH= 6.0'da yürütülen deneye göre daha uzun zaman aldığını göstermiştir. Çözeltide kalan kadmiyum konsantrasyonları azalan bir eğilim içindeyse de HEDP giderimleri ile uyumsuzluklar göstermiştir. Bu da daha önce bahsedildiği gibi karmaşık katı faz yapısı ve oluşum süreci ile açıklanabilmektedir.

Şekilde 4.4'de görüldüğü üzere pH=7.0'de yapılan çöktürme deneylerinde, 1:2 ve 1:1 giriş Cd/HEDP molar oranında, 2.gün ile 5.günde Cd giderim veriminde bir değişim elde edilmemişken 10. günde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Tablo 4.6'dan da görüldüğü üzere 1:1 molar oranında 2. ve 5. gün elde edilen %86 giderim verimi 10. gün sonunda %8 civarında bir artışla %94 değerine yükselmiştir. Aynı şekilde 1:2 molar oranında 10. gün sonunda elde edilen %91 değerinde olan giderme verimi 2 ve 5 günlük çöktürme süreleri sonunda %73 olarak bulunmuştur. Maksimum kadmiyum giderme veriminin elde edildiği giriş Cd/HEDP molar oranı olan 2:1 oranında ise 2. gün sonunda % 91.6 değerinde giderim verimi elde edilmiştir. 5 ve 10 gün sonunda elde edilen giderim verimleri sırası ile % 98.6 ve % 99.7 olarak bulunmuştur. Bu çöktürme pH'sında 2:1 molar oranında, prosesin, diğer molar oranlardan farklı olarak, 5. Gün sonunda dengeye geldiği söylenebilmektedir. Bununla birlikte 2:1 molar oranı için çöktürme süresin 5 günden 10 güne arttırılması, diğer çöktürme pH'larında gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçlarına benzer şekilde, verimde bir artışa sebep olmamıştır.



Şekil 4.4: Çöktürme Süresinin Kadmiyum Giderim Verimine Etkisi (pH=7.0)

Tablo 4.5: pH=7.0'de Kadmiyum-HEDP sistemi deneysel çalışma sonuçları

pH=7.0	0.gün		2.gün		5.gün		10.gün	
Cd/HEDP	[Cd]	[HEDP]	[Cd]	[HEDP]	[Cd]	[HEDP]	[Cd]	[HEDP]
4:1 (mM)	0.8110	0.2706	0.3471	0.1546	0.3676	0.1549	0.3051	-
4:1(mg/L)	91.20	55.74	39.02	31.86	41.34	31.91	34.32	-
2:1 (mM)	0.8233	0.4766	0.0688	0.1795	0.0113	0.1141	0.0028	0.1220
2:1(mg/L)	92.59	98.18	7.74	36.98	1.28	23.50	0.31	25.13
1:1 (mM)	0.8151	0.9561	0.1116	0.7174	0.1107	0.6037	0.0503	0.6199
1:1(mg/L)	91.67	196.96	12.55	147.79	12.44	124.36	5.66	127.70
1:2 (mM)	0.8299	1.8302	0.2246	1.6927	0.2196	1.4881	0.0715	1.4094
1:2(mg/L)	93.33	377.02	25.26	348.70	24.70	306.56	8.09	290.34

Tablo 4.6: Kadmiyum-HEDP Sistemi giderim yüzdeleri (pH=7.0)

pH=7						
Cd/HEDP	0-2.gün		0-5.gün		0-10.gün	
	%Cd gid.	%HEDPgid	%Cd gid.	%HEDPgid	%Cd gid.	%HEDPgid
4:1	57.20	42.85	54.68	42.76	62.37	-
2:1	91.64	62.33	98.62	76.07	99.67	74.41
1:1	86.31	24.97	86.42	36.86	93.83	35.16
1:2	72.93	7.51	73.54	18.69	91.39	22.99

Konvansiyonel çöktürme proseslerinde kullanılan çöktürme süreleri göz önüne alındığında bu çalışma kapsamında incelenen reaksiyon sürelerinin uzun olduğu görülmektedir. Daha kısa çöktürme sürelerinin proses verimi üzerine etkisinin araştırılması amacıyla, en yüksek giderme veriminin elde edildiği 2:1 giriş Cd/HEDP molar oranında ve pH 6.0'da 3 ve 24 saatlik reaksiyon süresi için deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'de verilmektedir. Tablodan da görüldüğü üzere çalışılan çöktürme pH'sında ve giriş Cd/HEDP molar oranında 3 saatlik çöktürme süresi sonunda %97.30'luk giderme verimi elde edilmiştir. Bu değer aynı koşullarda gerçekleştirilen ve çöktürme süresinin 10 gün olduğu deneysel çalışmadan elde edilen %99.7 değerine yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında 3 saatlik çöktürme süresinin Cd-HEDP katı fazının oluşumu için yeterli olduğu görülmektedir.

Tablo 4.7: pH=6.0'da Kadmiyum ve HEDP giderim yüzdeleri

pH=6				
Cd/HEDP	0-3 saat		0-24saat	
	%Cd gid.	%HEDPgid	%Cd gid.	%HEDPgid
4:1	49.92	44.74	50.10	42.98
2:1	97.30	49.80	97.25	58.34
1:1	91.50	17.23	96.86	27.60
1:2	81.10	4.81	87.29	13.03

4.2.4. Ortamda Ligand Mevcudiyetinin Proses Verimi Üzerine Etkisi

Kompleks yapıcı maddelerin mevcudiyetinin, kadmiyum giderim verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla pH=4.0 ve pH=6.0'da en yüksek Cd gideriminin elde edildiği 2:1 giriş Cd/HEDP molar oranında 2 günlük çöktürme deneyleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo 4.8'de verilmiştir. Aynı zamanda ortamda kompleks yapıcı madde bulunmaması hali için gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları da her iki durum için karşılaştırmanın yapılabilmesi amacıyla tabloya ilave edilmiştir.

Tablo 4.8: Kompleks Yapıcı Madde İlavesinin Cd-HEDP Sistemine Etkisi

		Giriş Cd (mg/L)	Çıkış Cd (mg/L)	Cd Giderim Verimi (%)
pH=4.0	EDTA+HEDP	88.5	88.5	-
	Sük.Asit+HEDP	88.5	71.1	19.7
pH=6.0	EDTA+HEDP	88.5	88.5	-
	Sük.Asit+HEDP	88.5	2.1	97.6
pH=6.0	HEDP	95.4	1.6	98.3

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında, ortamda EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) gibi güçlü kompleks yapıcı madde ortamda bulunması durumunda prosesten verim alınamamasına karşın Süksinik asit ($C_4H_6O_4$) gibi daha zayıf kompleks yapıcı maddelerin varlığının prosese etkisinin minimum seviyede olduğu söylenebilmektedir. Tablodan da görüldüğü üzere çalışılan her iki pH değerinde ortamda EDTA'nın bulunması durumunda giderim gerçekleşmemiştir. Bunun nedeni, Cd-EDTA komplekslerinin çok kuvvetli olması ve oluşan maddenin çözünürlüğünün nispeten yüksek olması dolayısıyla EDTA'nın çökmeyi engellemesi durumuyla açıklanabilmektedir. Bununla birlikte süksinik asitin ortamda bulunması durumunda pH 4.0'da %20 civarında bir giderim elde edilmiştir. pH 6.0'da ise bu değer %98 civarında bulunmaktadır. Elde edilen bu giderim verimi ortamda süksinik asit bulunmaması durumu için elde edilen verim ile çok yakındır. Elde edilen bu sonuçlar ışığında süksinik asit gibi zayıf kompleks yapıcı maddenin Cd-HEDP katı fazın çözünürlüğü üzerine bir etkisi olmadığı söylenebilmektedir.

4.2.5. Giriş Cd Konsantrasyonun Proses Üzerine Etkisi

Giriş Cd konsantrasyonun giderim verimi, mekanizması ve oluşan katı madde yapısı üzerine etkilerinin araştırılması amacıyla farklı konsantrasyonlarda hazırlanan sentetik numuneler üzerinde de deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu amaç doğrultusunda giriş Cd konsantrasyonları 0.0787 mM (8.85 mg/L), 0.7874 mM (88.5 mg/L) ve 1.5748 mM (177 mg/L) olarak seçilmiştir. Deneysel çalışmalar en yüksek giderim verimi elde edilen Cd/HEDP molar oranı 2:1 ve pH=6.0 koşullarında yürütülmüştür. 3. saat ve 2. günde alınan numuneler üzerinde Cd analizi yapılmıştır. Ölçülen Cd konsantrasyonları Tablo 4.9'da verilmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere

Yüksek konsantrasyonda 3 saat sonunda yeterli verim alınamazken 2 gün sonunda % 98 lik giderim verimi sağlanmıştır, düşük konsantrasyonda ise 3 saat sonunda 1.3 mgCd/L konsantrasyonuna inilse de %85 mertebesinde kalan giderim verimi, prosesin düşük başlangıç metal konsantrasyonlarında da giderim veriminde düşme görüldüğü saptanmıştır.

Tablo 4.9: Optimum Giderim Koşullarında Giriş Kadmiyum Konsantrasyonunun Cd-HEDP Sistemine Etkisi

	0'	3.saat		2.gün	
[Cd]/[HEDP]	[Cd] (10 ⁻³ M)	[Cd] (10 ⁻³ M)	Cd giderim verimi (%)	[Cd] (10 ⁻³ M)	Cd giderim verimi (%)
2:1	0.0853	0.0119	86.08	0.0221	74.14
2:1	0.7593	0.0105	98.61	0.0162	97.86
2:1	1.5245	1.2473	18.18	0.0177	98.84

4.2.6. Katı Faz Deneyleri

4.2.6.1. Çöktürme Deneylerinde Oluşan Katı Madde Miktarı

Katı faz yapısı ile ilgili değerlendirmelere yardımcı olmak üzere oluşan katı madde miktarının belirlenmesi amacıyla pH=6.0'da, farklı giriş Cd/HEDP molar oranlarında 2 günlük çöktürme sürelerinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmalarda 2 gün sonunda, önceden darası alınmış 0.45µm gözenek çaplı membran filtreler kullanılarak süzülen katı madde 35-40 C° sıcaklıkta kurutulmuş ve sabit tartımı yapılmıştır. 2 gün sonunda oluşan katı madde miktarı giderilen kadmiyum ve giderilen TOK değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10: Oluşan Katı Madde Miktarının Giderilen Cd ve giderilen TOK ile Karşılaştırılması

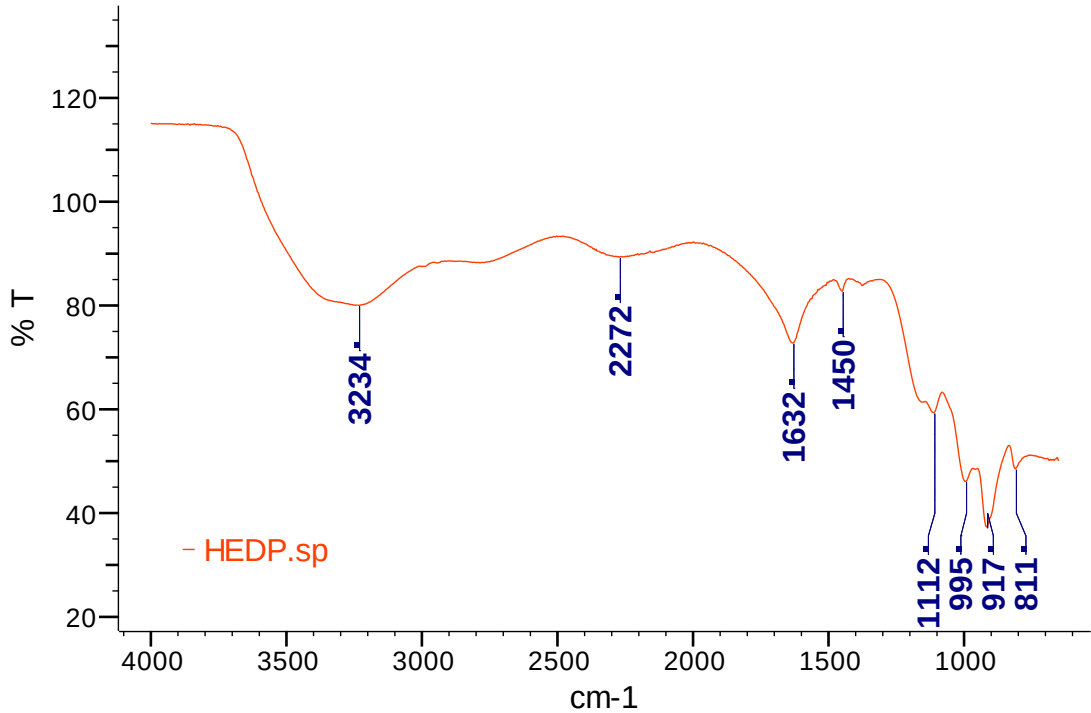
Giriş	Giriş		2. Gün				
[Cd]/[HEDP]	Cd (mg/l)	TOK (mg/l)	Cd (mg/l)	TOK (mg/l)	Gid.Cd (mg/l)	Gid.TOK (mg/l)	Oluşan KatıM. (mg/l)
4:1	88.500	4.724	46.525	4.068	41.975	0.656	104.00
2:1	88.500	9.449	1.056	5.807	87.444	3.642	200.00
1:1	88.500	18.898	5.310	13.600	83.190	5.298	194.00
1:2	88.500	37.555	7.000	34.000	81.500	3.555	186.40

Tablo 4.10'da görüldüğü üzere en yüksek kadmiyum giderme veriminin elde edildiği 2:1 Cd/HEDP giriş molar oranında oluşan katı madde miktarı 200 mg/l olarak

bulunmuştur. 1:1 ve 1:2 giriş molar oranlarında katı madde miktarları, giderim verimlerinde de görüldüğü gibi birbirine yakın çıkmaktadır. Cd giderim veriminin en düşük olduğu 4:1 giriş molar oranında ise diğer molar oranlara göre yaklaşık %50 daha az katı madde oluşumu gözlenmiştir.

4.2.6.2. İnfrared Spektroskopisi Sonuçları

10 günlük çöktürme deneylerinde elde edilen katının bağ yapılarının belirlenmesi ve Cd ve HEDP nin giderim mekanizmalarının yorumlanması için; farklı pH'larda ve farklı giriş molar oranlarında çöktürülen katı maddeler kurutulmuş ve FTIR analizleri yapılmıştır. Çöktürme sonrası oluşan yapısal değişikliklerin analiz edilebilmesi için HEDP'nin IR spektrumu Şekil 4.5'de verilmiştir.

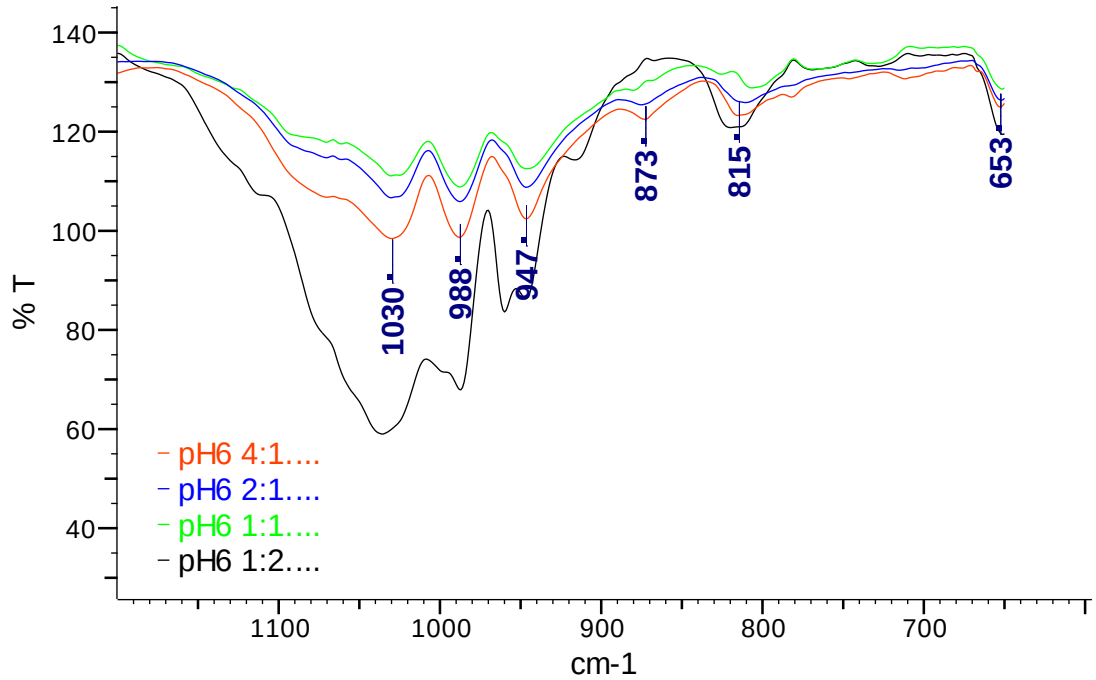


Şekil 4.5: Kullanılan HEDP Çözeltilisinin İnfrared Spektrumu

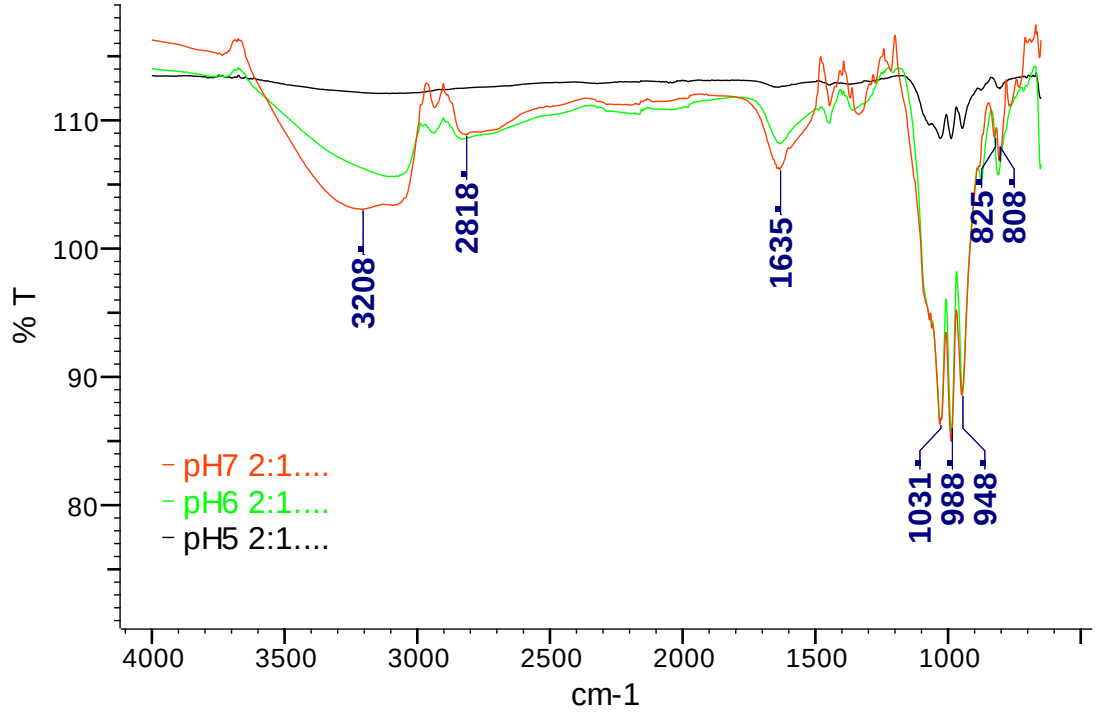
Fosfonik asitlerin IR kullanılarak yapısal karakterlerinin belirlenmesinde P=O, P-O ve P-O-C bağları arasındaki karakteristik titreşimleri kullanılmaktadır. P-H bağının titreşimi 2400-2000 cm⁻¹, P=O ve P-O-C bağlarının titreşiminin ise 1200-1000 cm⁻¹ ve 1090-1000 cm⁻¹ dalga boyları arasında olacağı belirtilmiştir. Fosfonik

asit-metal içeren katıların IR spektrumunda değişimlerin gözlemlendiği literatürde belirtilmektedir

Giriş[Cd]/Giriş[HEDP]'nin etkisinin bulunması amacıyla aynı pH'daki katı maddelerin 4:1, 2:1, 1:1 ve 1:2 molar oranlarındaki spektrumları Şekil 4.7'de bir araya getirilerek karşılaştırma imkanı elde edilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere aynı çöktürme pH'sında, özellikle P=O ve P-O-C bağlarının yapılarının karakteristiğini yansıtan 1200-1000cm⁻¹ dalga boyu aralığında çok benzer piklerin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Hem HEDP hem de katı faz üzerinde gerçekleştirilen bu analizler benzer yapıda bileşiklerin oluştuğunu ve HEDP'nin yapısında belirgin bir değişimin olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.6: Giriş [Cd] / Giriş [HEDP] Oranının Oluşan Katı Madde IR spektrumuna Olan Etkisi



Şekil 4.7: Çöktürme pH'sının Oluşan Katı Madde IR spektrumuna olan etkisi

Benzer biçimde aynı giriş Cd/HEDP molar oranında pH=5.0, 6.0 ve 7.0'larında elde edilen spektrumlar Şekil 4.6'da üst üste yerleştirilerek, pH değişiminin oluşan katı maddenin yapısı üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.6'de aynı absorbands değerlerinde benzer piklerin görülebildiği ancak pH değişiminin spektrumda farklılığa sebep olduğu bölgelerin de olduğu saptanmıştır. Ayrıca HEDP nin IR spektrumunda görülen ve P-H bağlarını karakterize eden $2400-2000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bazı piklerin çöken katı madde nin analizinde rastlanmadığı görülmüştür. Bu durum fosfonik asit yapısının korunmasına karşın hidrojen iyonlarının suya geçerek metal iyonlarının katı madde yapısına girmesi ile açıklanabilmektedir.

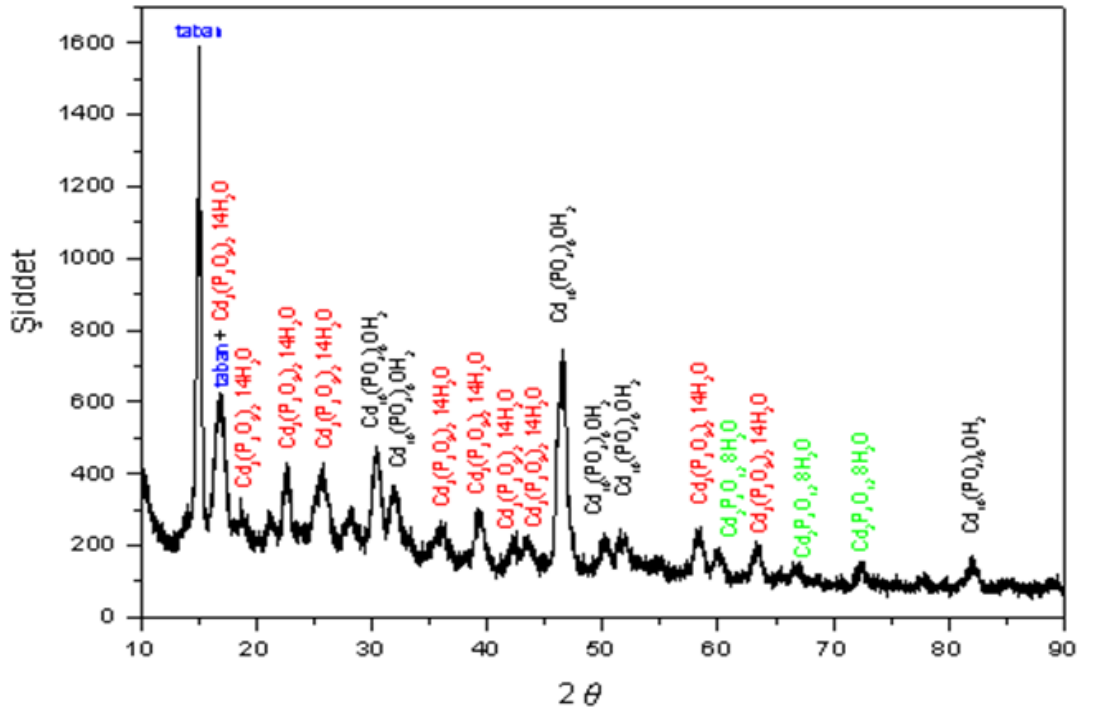
4.2.6.3. XRD Sonuçları

Cd-HEDP sisteminde oluşan katı fazın yapısının ve çöken katı madde özelliklerinin daha iyi analiz edilebilmesi için deneysel çalışmalarda elde edilen katı fazlar üzerinde XRD analizleri yürütülmüştür. Analizler sonucunda elde edilen XRD spektrumları Şekil 4.8'de verilmiştir. Yapılan yapı analizi sonucunda numunelerde pH = 6.0' ve giriş $[Cd]/[HEDP]=1:1$ koşullarında çöktürülen katı madde dışında kristalin bir yapı tespit edilememiştir.

Kristalin yapının gözleendiği katı faz numunelerinde, kadmiyum fosfatlı yapılar görölürken spektrumlardan da görölüdüğü üzere 3 farklı katı fazın karışım halinde ortamda bulunduğı anlaşılmaktadır. Şekil 4.8’ den de görölüleceğı gibi bu maddeler; $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{OH}_2$ dir.

Giderim mekanizmasının çeşitli katı fazların oluşumu nedeniyle kompleks bir yapıya sahip olduğı bu sonuçlar ışığında söylenebilmektedir. Birden fazla yapının görölmesi ve her kristalin ayrı ayrı çözünürlük çarpımları ve termodinamik özelliklerinin bilinmemesi karışım halinde bulunan maddelerin oranları hakkında yorum yapmayı güçleştirmektedir. Sistemin dengeye gelme sürecinde çözelti kompozisyonu daha kararlı türlerin ortamda baskın hale gelmesiyle çözelti ve katı faz kompozisyonun değışmesine sebep olabileceğı söylenebilmektedir.

HEDP molekülünün iki adet fosfor bulundurduğu dikkate alındığında, $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ yapıları için katı faz içindeki Cd/HEDP molar kompozisyonunun 1:1 (1.00) iken $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{OH}_2$ için 10:3 (3.33) olduğı sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.8: Cd/HEDP sistemi XRD Spektroskopisi (pH=6.0, Cd/HEDP= 1:1)

4.2.6.4. Katı Faz Çözünme Deneyi

pH= 6.0 ve 7.0 ve farklı giriş Cd/HEDP oranında çöktürülen 20 mg katı madde pH=3.0' da 100 ml hacimde tam olarak çözülmüştür. Çözünme sonrası elde edilen ölçümler Tablo 4.11'de verilmiştir. Buna göre, XRD analizi sonucu 3 ayrı madde karışımı olduğu tahmin edilen katı fazın Cd/HEDP molar kompozisyonunun 1.4-1.5 aralığında olduğu görülmektedir.

Tablo 4.11: Katı Faz Çözünme Deneyi

pH	Giriş [Cd]/[HEDP]	Cd (mg/L)	TOK (mg/L)	Cd ⁻³ (10 ⁻³ M)	HEDP ⁻³ (10 ⁻³ M)	Katı Faz [Cd]/[HEDP]
6.0	2:1	86.85	13.07	0.7727	0.5446	1.42
6.0	4:1	87.12	12.30	0.7751	0.5125	1.51
7.0	2:1	87.87	12.53	0.7818	0.5221	1.50
7.0	4:1	88.37	12.55	0.7862	0.5229	1.50

Giderilen kadmiyum ve giderilen HEDP nin tamamının katı faza geçtiği kabul edilerek oluşturulan katı faz Cd/P molar oranları, HEDP molekülünde 2 adet fosfor elementi olduğu dikkate alınarak Tablo 4.12 'de verilmiştir. Cd/P molar oranlarının 0.5-1.9 aralığında olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar da XRD analizlerinde belirlenen kristalin yapıdaki $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$, $Cd_2P_4O_{12} \cdot 8H_2O$, $Cd_{10}(PO_4)_6 \cdot OH_2$ maddelerinin 0.5, 0.5 ve 1.66 Cd/P molar oranlarına benzerlik göstermektedir. Ancak oluşan katının tek bir madde yapısını temsil etmemesi bu maddelerin hangi oranlarda ortamda bulunduğu hakkında yorum yapılmasını güçleştirmektedir.

Diğer taraftan elde edilen bu oranlar katı fazın tamamen çözünmesi ile gerçekleştirilen analizlerle uyum sağlamamaktadır. Aşağıdaki örnekte, 4:1 giriş Cd/HEDP molar oranında pH=6.0'da, toplam katı oluşumunun tekrar çözülen katı miktarına oranı dikkate alınarak, giderilen Cd konsantrasyonu ile katıdan tekrar çözülen Cd miktarı karşılaştırılmıştır.

Örneğin; 100 ml distile suda çözülen 87,12mg/L Cd konsantrasyonu 1L'ye seyreltilmesi durumunda 8,712 mg/L Cd konsantrasyonu hesaplanır. 1 Litrelik deney hacmi için oluşan toplam katı madde miktarının 104 mg olduğu Tablo 4.10'da gösterilmiştir. Buna göre 1 litrede, 20 mg katı için 8,712 mgCd/L ise 104 mg katı için $8.712 \cdot 104 / 20 = 45,3$ mgCd/L konsantrasyonuna ulaşılır. Bu değer, Tablo 4.12'de verilen, giderilen $(0,4085 \cdot 112,4 = 45,91$ mgCd/L) kadmiyum

konsantrasyonu ile çok yakın olduğu görülmektedir. Bu da giderilen kadmiyumun tamamının katı faza geçtiğini göstermektedir. Ancak katı fazdan tekrar çözünen HEDP'nin ise giderilen HEDP ile uyumsuzluk gösterdiği görülmektedir. Bu durum HEDP'nin yapısının çöktürme sırasında değişikliğe uğramış olabileceğine işaret etmektedir.

Tablo 4.12: Giderilen Cd/Giderilen HEDP

pH	Giriş [Cd]/[HEDP]	*Gid. [Cd] ⁻³ (10 ⁻³ M)	*Gid. [HEDP] ⁻³ (10 ⁻³ M)	**Katı Faz [Cd]/[P]
5.0	4:1	0.2953	0.2763	0.55
5.0	2:1	0.7914	0.3147	1.25
5.0	1:1	0.6827	0.3095	1.11
5.0	1:2	0.7031	0.2625	1.31
6.0	4:1	0.4085	0.2058	1.00
6.0	2:1	0.8469	0.2715	1.53
6.0	1:1	0.7631	0.2816	1.33
6.0	1:2	0.8046	0.3737	0.95
7.0	4:1	0.5058	0.1157	1.92
7.0	2:1	0.8205	0.3625	1.12
7.0	1:1	0.7648	0.3525	1.00
7.0	1:2	0.7584	0.3420	0.89

* Giderilen Cd ve HEDP ,Tablo 4.1, 4.3 ve 4.5'de verilen 5. gün değerlerine göre hesaplanmıştır.

**Katı Faz [Cd]/[P] oranı Giderilen Cd/Giderilen HEDP değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

4.3.Bakır – HEDP ve Bakır – EDTMP Çöktürme Deneyleri

4.3.1. Bakır – HEDP Sistemi (pH=4.0)

Bakır metali için en uygun reaksiyon stokiometrisinin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar pH=4.0’da yürütülmüş, giriş bakır konsantrasyonu $0.7874 \cdot 10^{-3}$ M olarak seçilmiştir. 2., 5. ve 10. günlerde elde edilen çıkış bakır konsantrasyonları Tablo 4.12’de verilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 50 mgCu / L olan sentetik olarak hazırlanmış numunelerde 1:1, 2:1 ve 4:1 [Cu]/[HEDP] oranında yürütülen deneysel çalışmalarda Tablo 4.13 de verilen % giderim verimlerine ulaşılmıştır. En yüksek giderim veriminin 2:1 Cu/HEDP molar oranlarında elde edildiği görülmüş, çözeltide kalan bakır konsantrasyonu ise $\approx 7,5$ mg/l olarak ölçülmüştür.

Tablo 4.13: Bakır-HEDP Sistemi Deneysel Çalışma Sonuçları (pH=4.0)

pH = 4	0'	2.gün	5.gün	10.gün
Cu/HEDP	[Cu]			
4:1 (mM)	0.7789	0.6117	0.5735	0.5258
4:1(mg/L)	49.46	38.84	36.41	33.38
2:1 (mM)	0.8063	0.2036	0.1570	0.1181
2:1(mg/L)	51.20	12.92	9.97	<u>7.49</u>
1:1 (mM)	0.7672	0.4220	0.4110	0.3879
1:1(mg/L)	48.72	26.80	26.09	24.63

İki günlük çöktürme deneyleri sonucunda 2:1 giriş Cu/HEDP oranında, %75 lik kayda değer bir bakır giderim verimi gözlenmiştir. Çöktürme süresinin uzatılması bakır giderim verimlerinin 10 gün sonunda %85’e kadar artmasına sebep olmuştur. 4:1 ve 1:1 molar oranında ise giderme verimleri 10 gün sonunda %32 ile %50 civarında hesaplanmıştır. Sürenin artması bakır giderim verimlerinde artışa sebep olurken kullanılan HEDP nin artırılması bakır gideriminde olumlu etki yapmamıştır. Bunun sebebi olarak ise HEDP’ nin çözelti içindeki konsantrasyonun artmasıyla

halkalı bir yapıya eğilim göstererek bakırın bağlanma noktalarının azalmasına sebep olabileceği öngörülmektedir.

Tablo 4.14: % Cu Giderimleri (pH=4.0)

pH = 4	% Cu Giderimi		
Cu/HEDP	0-2gün	0-5gün	0-10gün
4:1	21.47	26.36	32.49
2:1	74.75	80.53	85.35
1:1	44.99	46.43	49.45

4.3.2. Bakır – HEDP Sistemi (pH=6.0)

pH=6 da yürütülen deneysel çalışmalarda Cu/HEDP molar oranları ve sürenin Cu-HEDP çöktürme sistemine etkisi araştırılmıştır. Tablo 4.14 ve Tablo 4.15’de verilen deney sonuçlarından da görüleceği gibi 2:1 Cu/HEDP molar oranında optimum ağır metal giderimi elde edilmiştir. Bu molar oranda 10 günlük çöktürme deneyleri sonunda %’70 lik bakır giderimi sağlanırken çözeltide kalan bakır konsantrasyonu 13 mg/L civarında olduğu belirlenmiştir. Her iki molar oranda da sürenin 2 günden 10 güne çıkarılması giderimde her hangi bir artışa sebep olmamaktadır.

Tablo 4.15: Bakır-HEDP Sistemi Deneysel Çalışma Sonuçları (pH=6.0)

pH=6	0'	2.gün	5.gün	10.gün
Cu/HEDP	[Cu]			
4:1(mM)	0.7395	0.6277	0.5704	0.5649
(mg/L)	46.95	39.85	36.22	35.87
2:1(mM)	0.7638	0.4184	0.2283	0.2159
(mg/L)	48.50	26.56	14.49	13.71

Tablo 4.16: % Cu Giderimleri (pH=6.0)

pH=6	% Cu Giderimi		
Cu/HEDP	0-2gün	0-5gün	0-10gün
4:1	15.12	22.87	23.62
2:1	45.22	70.10	71.73

Yukarıda verilen deney sonuçları ışığında Cu-HEDP çöktürme sisteminde optimum koşullar, pH = 4.0 ve $[Cu]/[HEDP] = 2:1$ olarak belirlenmiştir. pH = 6.0 da HEDP'nin 1:1 molar oranına arttırılması çöktürmeyi tamamen engellediği görülmektedir. Yüksek pH'nın, HEDP'nin olası halkalı yapısını desteklediği söylenebilmektedir.

4.3.3. Bakır – EDTMP Sistemi

pH= 3.0, 4.0, 6.0 ve giriş Cu/EDTMP molar oranı 4:1, 2:1 ve 1:1 olan 14 günlük çöktürme deneyleri yapılmıştır. Hiçbir pH ve molar oranda çökelme gözlenmemiştir.

4.4.Nikel –HEDP ve Nikel – EDTMP Çöktürme Deneyleri

pH = 2,0, 3.0, 4.0 ve 6.0 'da ve 4:1, 2:1 ve 1:1 Ni/HEDP molar oranlarında ve aynı pH ve Ni/EDTMP molar oranlarında 14 günlük çöktürme deneyleri yapılmıştır. Hiçbir molar oran ve pH'ta çökelme gözlenmemiştir.

5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışma çerçevesinde, atıksularda ağır metal arıtımı için, özellikle son zamanlarda tüm dünyada üzerinde yapılan araştırmaların hızla arttığı, fosfonik asit bazlı bileşiklerin kullanım potansiyellerinin araştırılması hedeflenmiş, ağır metal giderim mekanizmaları ve oluşan katı maddenin (metal-fosfonik asit katısı) özellikleri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar çerçevesinde varılan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Fosfonik asit bazlı bileşiklerden HEDP ile ağır metal çöktürmesi prosesinin, koşullara bağlı olarak yüksek düzeylerde ağır metal giderdiği görülmüştür.
- HEDP ile çöktürme prosesi Cd ve Cu metali için sonuç vermiş fakat Ni metali için sonuç vermemiştir. Bu sonuçlardan, prosesin metale bağlı olarak seçici bir yapısı olduğu ve spesifik bir proses özellik gösterdiği söylenebilmektedir.

Cd ve Cu metalleri için yapılan deneysel çalışma sonuçları, proses veriminin, temel proses değişkenleri olan pH ve Metal/Fosfonat molar oranına bağlı olarak davranışı aşağıdaki şekilde ortaya koymuştur.

- Metal/Fosfonat molar oranları göz önüne alındığında hem Cu hem de Cd için en yüksek giderim veriminin 2:1 giriş Metal/Fosfonat molar oranında elde edildiği görülmüştür.
- Ağır metallerin fosfonik asit bazlı bileşiklerle gideriminde optimum pH'lar Cd için pH=6.0 ve Cu için pH=4.0 olarak bulunmuştur.

Giderim verimleri açısından en olumlu sonuçlanan Cd-HEDP sistemi üzerinde yapılan deneysel çalışmalar ile sistemin farklı koşullardaki davranışı ve oluşturulan katı fazın yapısı ayrıntılı olarak incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Çalışılan bütün pH'larda (5.0, 6.0, 7.0) ve Cd/HEDP molar oranlarında (4:1, 2:1, 1:1, 1:2) katı madde oluşumu ve buna paralel olarak Cd giderimi gözlenmiştir.

- Proses performansı – reaksiyon süresi ilişkisi incelendiğinde katı oluşumunun zamana bağlı olarak belli ölçüde değişim gösterdiği, dolayısıyla hızlı bir reaksiyon olmayıp, belli bir dengenin oluşmasının en az 2 gün aldığı, bazı hallerde daha kısa sürelerde dengeye ulaşılabilmesine karşın 10 günlük sürenin hem denge hemde çözeltide kalan Cd konsantrasyonları açısından daha tatmin edici olduğu görülmüştür.
- Giderimlerin koşullarla karşılaştırılması sonucunda pH için 5.0-7.0 aralığında önemli bir değişim göstermediği söylenebilmektedir. Cd/HEDP açısından bakıldığında $Cd/HEDP = 2:1$, $1:1$ ve $1:2$ oranları için yine önemli bir farklılaşma görülmemektedir. HEDP nin azaltılarak 4:1 molar oranına çekilmesi durumunda ise çözeltide kalan kadmiyum miktarının oldukça düşük değerler almasına karşın diğer başlangıç molar oranlarına göre belirgin bir artış gözlenmektedir. Bu husus aşağıda katı madde oluşumu çerçevesinde ayrıca tartışılmıştır.
- EDTA gibi güçlü kompleks yapıcı maddelerin ortamda bulunması durumunda çözünürlüğün artması, prosesin kadmiyum giderimine engel olmasına karşın Süksinik asit gibi daha zayıf kompleks yapıcı maddelerin varlığının prosese etkisinin minimum seviyede olduğu gözlemlenmiştir.
- Cd giderimi, sadece $1:1$ Cd/HEDP molar oranında, kristal yapı oluşumu ile sağlanırken diğer molar oranlarda amorf yapılar gözlenmiştir. Bununla birlikte giderimlerin özellikle Cd açısından, hem kristal hem de amorf yapılar için benzer düzeylerde olduğu görülmektedir.
- Oluşan katı madde yapıları açısından değerlendirme yapıldığında, Cd/HEDP 4:1 olması durumu hariç tutularak, pH=5.0’ da elde edilen katı madde karışımı ile pH= 6.0 ve 7.0’ da elde edilen katı fazlar arasında büyük farklılıklar görülmemektedir. pH=5.0, 6.0 ve 7.0’da katı fazdaki Cd/P molar oranının 0.9 ile 1.5 arasında olduğu görülmüştür. Bunun sonucu olarak, XRD analizi ile tesbiti yapılan, pH=6 ve Cd/HEDP=1:1 stokiyometresinde oluşan 3 kristal yapının dışında amorf yapının da molar oranının $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$, $Cd_2P_4O_{12} \cdot 8H_2O$ ve $Cd_{10}(PO_4)_6 \cdot OH_2$ molar Cd/P oranlarına yakın olmasının muhtemel olduğu yorumu yapılabilmektedir. Bununla birlikte, 4:1 giriş

Cd/HEDP molar oranına oluşan katı fazın pH'ya bağlı olarak çok değişken olduğu sonucuna ulaşılmaktadır

Bu çerçevede özellikle aşağıda belirtilen konuların araştırılması prosesin tanımlanmasını ve daha iyi açıklanmasını mümkün kılacaktır.

- Oluşturulan katıda tesbit edilen kristal fazların yapıları ayrıntılı bir şekilde incelenerek tüm fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, fosfonik asitlerle ağır metal giderimi konusunda bir başlangıç niteliği taşıyan bu çalışmanın geliştirilmesi ve karmaşık bir yapı gösteren giderim mekanizmasının ortaya çıkarılması için gereklidir.
- Yüksek ağır metal giderim verimleri prosesin bir arıtma uygulaması olarak kullanım potansiyeli olduğunu göstermiştir. Prosesin uygulanması için katı madde tanımlarının yanında proseskinetiğinin de incelenmesi kristal gelişiminin hızlandırılması büyük önem taşımaktadır. Uygulama esasları, kullanılacak ekipmanlar ve maliyetler de göz onne alınarak proses tanımının ortaya çıkarılması gerekmektedir. Ayrıca katı fazın içeriğinde bulunan ağır metalin ve fosfonik asitin geri kazanılarak yeniden kullanımı konusundaki çalışmalara ağırlık verilmelidir.

KAYNAKLAR

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)**, 1999. Toxicological Profile for Cadmium, *Department of Health and Human Services, Public Health Service*. Atlanta, GA, U.S.
- Al-Borno, Amal and Tomson, M.B.**, 1994. The Temperature Dependence of the Solubility Product Constant of Vivianite, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **58**, (24), 5373-5378.
- Blocher, C., Dorda, J., Mavrov, V., Chmiel, H., Lazaridis, N.K., and Matis, K.A.**, 2003. Hybrid flotation-membrane filtration processes for the removal of heavy metal ions from wastewater, *Water Res.* **37** 4018–4026.
- Browning, F.H. and Fogler, H.S.**, 1995. Effect of synthesis parameters on the properties of calcium phosphonate precipitates, *Langmuir* ,**11**, 4143-4152.
- Browning, F.H. and Fogler, H.S.**, 1996. Effect of precipitating conditions on the formation of calcium-HEDP precipitates, *Langmuir* , **12**, 5231-5238.
- Bruecken, A.J.**, 1987. Stability constants of aminophosphonic acids, *Ph.D. Thesis*, University of Missouri, Columbia.
- Cushner, M.C., Melchior, W.C., and Przybylinski, J.L.**, 1990. Effect of Iron (III) on the Performance of Calcium Carbonate Inhibitors, *Material Performance*, 49-52.
- Çeviker, Ş.**, 1994. Kimyasal İndirgeme ile Ağır Metal Arıtımı, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Friedfeld, S.**, 1997. The temperature and ionic strength dependence of the solubility product constant of ferrous phosphonate, *M.Sc. Thesis*, Rice University Houston, TX.
- Friedfeld, S., He, S., and Tomson, M.S.**, 1998. The Temperature and Ionic Strength Dependence of the Solubility Product Constant of Ferrous Phosphonate, *Langmuir*, **14**, 3698-3703

- Gerbino, A.J.**, 1996. Quantifying the Retention and Release of Polyphosphonates in Oil and Gas Producing Formations Using Surface Complexation and precipitation Theory, *Ph.D. Thesis*, Rice University, Houston, TX
- Giovanni Bozetto S.p.A. (GBSpA) Tech. Bull.**, 2003. Sequestering Agents, *Tech. Inf. Serv.*, No: 58, Filago, Italy.
- Jaworska, J., Takken, H.G., Hanstveit, A., Plassche, E., and Fejitel, T.**, 2002. Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands, *Chemosphere*, **47** 655–665.
- Kabdaşlı, I.**, 1990. Kompleks olarak bağlı metallerin hidroksit çöktürmesi yöntemi ile arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kan, A.T., Oddo, J.E. and Tomson, M.B.**, 1994. Formation of two calcium diethylene triaminepentakis (methy1ene phosphonic acid) precipitates and their physical chemical properties, *Langmuir*, **10**, 1450-1455.
- Kan, A.T., Fu, G. and Tomson, M.B.**, 2005. Adsorption and precipitation of an aminoalkylphosphonate onto calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **281**, 275–284.
- Kongsricharoern, N., Polprasert, C.**, 1995. Electrochemical precipitation of chromium (Cr⁶⁺) from an electroplating wastewater, *Water Sci. Technol.* **31**, 109–117.
- Kurniawan, A.T., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., and Babel, S.**, 2006. Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, **118**, 83–98.
- Lane, R.W.**, 1993. Control of Scale and Corrosion in Building Water Systems, McGraw Hill, Inc., NewYork
- Lo, W.H., Chua, H., Lam, K.H., and Bi, S.P.**, 1999. A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass, *Chemosphere* **39** (15) 2723–2736
- Navarro, R.R. and Tatsumi, K.**, 2002. Enhancement of phosphonomethylated pei–Cu 2+ complex flocculation by Ca 2+ ions: a new approach for heavy metal removal from aqueous solutions, *Separation Science and Technology*, **37**(1), 203–216.

- Navarro, R.R., Wada, S. and Tatsumi, K.,** 2003. Heavy metal flocculation by phosphonomethylated-polyethyleneimine and calcium ions, *Separation Science and Technology*, **38**(10), 2327-2345.
- Navarro, R.R., Wada, S. and Tatsumi, K.,** 2005. Heavy metal precipitation by polycation–polyanion complex of PEI and its phosphonomethylated derivative, *Journal of Hazardous Materials*, **B123**, 203-209.
- Nowack, B.,** 1998. Behavior of phosphonates in wastewater treatment plants of Switzerland. *Water Res.* **32**, 1271–1279.
- Nowack, B., and Stone, A.T.,** 2000. Degradation of nitrilotris(methylenephosphonic acid) and related (amino)phosphonate chelating agents in the presence of manganese and molecular oxygen. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4759–4765.
- Nowack, B.,** 2002. Aminopolyphosphonate removal during wastewater treatment. *Water Res.* **36**, 4636–4642.
- Nowack, B.,** 2003. Environmental chemistry of phosphonates. *Water Research*, **37**, 2533–2546.
- Öztürk, Z.,** 2000. Ağır Metallerin Hidroksit Çöktürmesi Üzerinde İyonik Gücün Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pairat, R., Sumeath, C., Browning, F.H., and Fogler, H.S.,** 1997. Precipitation and dissolution of calcium-ATMP precipitates for the inhibition of scale formation in porous media, *Langmuir*, **13**, 1791-1798.
- Popov, K., Ronkkomaki H., Lajunen L.H.J.,** 2001. Critical Evaluation of Stability Constants of Phosphonic Acids, *Pure Appl. Chemistry*, **73**, 1641–1677.
- Ralston, P.H.,** 1972. Inhibiting scale deposition, *United States patent*, No: 6243093 dated 16.05.1972
- Samakae, R.K., Dyatlova, N.M. and Dytyuk, L.T.,** 1984. The solubility in water of the nitrilotrimethylenephosphonates of the group II elements, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **29**, 1819–1820.
- Tantayakom, V., Fogler, H.S., Moraes, F.F., Bualuang, M., Chavadej, M., and Malakul, P.,** 2004. Study of Ca-ATMP precipitation in the presence of magnesium ion, *Langmuir*, **20**, 2220-2226.

- Tantayakom, V., Fogler, H. S., Charoensirithavorn, P. and Chavadej, S., 2005.** Kinetic Study of Scale Inhibitor Precipitation in Squeeze Treatment, *Crystal & Growth*, **5**, 329-335.
- Tünay, O., 1996.** Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, İ.T.Ü İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Tünay, O., 1984.** Metal Son İşlemleri Endüstrisi, *Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi*, İstanbul, Türkiye.
- Yavuz, E., 2005.** Preperation of new polymeric sorbents for removal of heavy metal ions from aqueous solutions, *M.Sc. Thesis*, İ.T.Ü., İstanbul, TR
- Yüksel, B., 2000.** Atıksulardan Kurşun Gideriminde Doğal Kil Minerallerinin Adsorban Olarak Kullanılmasının Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

15 Nisan, 1980 yılında İstanbul’da doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini İstanbul’da tamamladı. 1999 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nü kazandı. 2004 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Yüksek Lisans Programına kabul edildi.