

VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

VAN Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences

SAHİBİ /OWNER: REKTÖR

Prof. Dr. Hamdullah ŞEVLİ
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Rektörü

EDİTÖR/EDITOR

Prof. Dr. Suat ŞENSOY
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

SORUMLU MÜDÜR/PUBLISHER MANAGER

Doç. Dr. Serhat KARACA
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür Yardımcısı

YAYIN KURULU/ EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Cemil TUNÇ, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
Prof. Dr. Hüseyin MERDAN, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, ANKARA
Prof. Dr. Mahmut ELP, Kastamonu Üniversitesi, KASTAMONU
Prof. Dr. Semra DEMİR, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
Doç. Dr. Çeknas ERDİNÇ, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
Doç. Dr. Harun AYDIN, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
Doç. Dr. Hatıra TAŞKIN, Çukurova Üniversitesi, ADANA
Doç. Dr. Hüseyin KARAKUŞ, Dumlupınar Üniversitesi, KÜTAHYA
Doç. Dr. Sabri GÜL, Mustafa Kemal Üniversitesi, HATAY
Doç. Dr. Sedat YAYLA, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
Doç. Dr. Serhat KARACA, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÇELİKÜREK, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN

ÖZEL SAYI EDİTÖRLERİ/SPECIAL ISSUE'S EDITORS

Doç. Dr. Adem ZENGİN, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
(Bu sayıda bulunan makaleler 13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi'nde sunulmuştur.)

KAPAK ve WEB SİTESİ TASARIMI

Arş. Gör. Mehmet Utku BADAĞ, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN

İSTATİSTİK EDİTÖRLERİ

Prof. Dr. Ecevit EYDURAN
Prof. Dr. Abdullah YEŞİLOVA

BİLİMSEL DANIŞMA KURULU (ADVISORY BOARD)

Prof. Dr. Suat ŞENSOY (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fak. Bahçe Bitkileri)
Prof. Dr. Bekir TİLEKLİOĞLU (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fak. Biyoloji)
Prof. Dr. Cemil TUNÇ (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fak. Matematik)
Prof. Dr. Fazıl ŞEN (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Su Ürünleri Fak. Su Ürünleri)
Prof. Dr. Işık TEPE (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fak. Bitki Koruma)
Prof. Dr. İbrahim YILDIRIM (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fak. Tarım Ekonomisi)
Prof. Dr. İsa CAVİDOĞLU (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fak. Gıda Müh.)
Prof. Dr. İsmail ÇELİK (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fak. Moleküler Biyoloji ve Genetik)
Prof. Dr. Harun AKKUŞ (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fak. Fizik)
Prof. Dr. Füsün GÜLSER (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fak. Toprak)
Prof. Dr. Murat TUNÇTÜRK (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fak. Tarla Bitkileri)
Prof. Dr. Sefer ÖRÇEN (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fak. Jeoloji Müh.)
Prof. Dr. Şefik TUFENKÇİ (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fak. Biyosistem Müh.)
Prof. Dr. Şevket ALP (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fak. Peyzaj Mim.)
Prof. Dr. Murat DEMİREL (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fak. Zootekni)
Prof. Dr. Vedat TÜRKOĞLU (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fak. Kimya)
Prof. Dr. Eray ÇELİK (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fak. İstatistik)
Prof. Dr. Naci GENÇ (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fak. Elektrik-Elektronik Müh.)
Doç. Dr. Zehra ŞAPCI AYAS (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fak. Çevre Müh.)
Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya Müh.)
Doç. Dr. Murat MUVAFIK (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fak. İnşaat Müh.)
Doç. Dr. Sedat YAYLA (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fak. Makine Müh.)
Doç. Dr. Mehtap YILDIZ (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fak. Tarımsal Biyoteknoloji)
Doç. Dr. İsmail AKKAYA (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fak. Jeofizik Müh.)
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BİLİCİ (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi İş Sağlığı ve Güvenliği)

YÖNETİM YERİ VE YAZISMA ADRESİ (CORRESPONDENCE ADDRESS)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Rektörlüğü Fen Bilimleri Enstitüsü Zeve Yerleşkesi 65080 VAN

Telefon :0(432) 225 11 23 **Belgegeçer (Faks)**: 0(432) 225 11 23 **e-posta**:dergifenbilimleri@yyu.edu.tr

Cilt (Volume): 24

Sayı (Number): Özel Sayı-1/ Special Issue-1

Web: <http://dergipark.gov.tr/yyufbed>

Yayımlandığı Yer ve Tarih: VAN, 2019

ISSN:1300-5413 **e-ISSN**: 2667-467X

Bu sayının Hakem Listesi/(Referee List in This Volume)

Dr. Ayhan YILDIZ	Adnan Menderes Üniversitesi, AYDIN
Dr. Aylin YILDIZ TUNALI	Dokuz Eylül Üniversitesi, İZMİR
Dr. Ayşegül DEMİR YETİŞ	Bitlis Eren Üniversitesi, BİTLİS
Dr. Bahattin GÜLLÜ	Aksaray Üniversitesi, AKSARAY
Dr. Bayram Cemil BİLGİLİ	Çankırı Karatekin Üniversitesi, ÇANKIRI
Dr. Behzat BALCI	Çukurova Üniversitesi, ADANA
Dr. Cüneyt UYAK	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
Dr. Demet BİLTEKİN	Ordu Üniversitesi, ORDU
Dr. Ertuğrul KANKAYA	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
Dr. Fazıl ŞEN	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
Dr. Güldem KAMAR	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
Dr. Hakan ALLI	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, MUĞLA
Dr. Hakan ELÇİ	Dokuz Eylül Üniversitesi, İZMİR
Dr. İlhame AMİRALİ	Düzce Üniversitesi, DÜZCE
Dr. İsmail DİNÇER	Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, NEVŞEHİR
Dr. Kamil ERKEN	Bursa Teknik Üniversitesi, BURSA
Dr. Mehmet TÜRKMENOĞLU	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
Dr. Metin UÇURUM	Niğde Üniversitesi, NİĞDE
Dr. Mustafa KUDU	Erzincan Üniversitesi, ERZİNCAN
Dr. Mutluhan AKIN	Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, NEVŞEHİR

Bu sayının Hakem Listesi/(Referee List in This Volume)

Dr. Nazlı BOZ YURDAŞAN	Dokuz Eylül Üniversitesi, İZMİR
Dr. Özcan BEKTAŞ	Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, RİZE
Dr. Serkan ÖZTÜRK	Gümüşhane Üniversitesi, GÜMÜŞHANE
Dr. Sibel BOYSAN	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
Dr. Sinan AKTAŞ	Selçuk Üniversitesi, KONYA
Dr. Şenol ÇELİK	Bingöl Üniversitesi, BİNGÖL
Dr. Şahin PALTA	Bartın Üniversitesi, BARTIN
Dr. Yakut GEVREKÇİ	Ege Üniversitesi, İZMİR

İçindekiler

Araştırma Makaleleri / Research Articles

Kalsiyum Silikat Yapı Sentezinde Kurutma Tekniklerinin Yapısal Özelliklere Etkisi Fatma Suna Balcı, Buse Bozan	1-8
Van Erçek Gölünden Soda Külü (Na_2CO_3) ve (NaHCO_3) Potansiyelinin Araştırılması Hasan Elik, Ali Rıza Kullı, Hasan Erge, Adnan Aldemir, Ahmet Selçuk.....	9-12
Dimetil Eter Üretim Prosesinin Simülasyonu ve Analizi: Örnek Bir Çalışma Hatice Hande Mert, Mehmet Selçuk Mert, Büşra Naz Öztürk, Nilay Uykun, Zehra Kanlı	13-18
Karbon Destekli Pd Nanokatalizörü Üzerinde Elektrokoksitleme Parametrelerinin İncelenmesi Yonca Yılmaz, Murat Yurdigül, Aykut Çağlar, Berdan Ulaş, Hilal Kıvrak	19-25
Muğla Yatağan Eskihişar Linyitinin Ultrasonik Dalgalar ile Desülfürizasyonu İlkay Ünal Sansar	26-36
Biyokütle Kaynaklı Sentez Gazından Hidrojen Üretimine Entegre Bir Güç Sisteminin Enerji ve Ekserji Analizi Mehmet Selçuk Mert, Mehmet Emre Burulday, Fikret Yüksel	37-43
Heterojen Fenton-benzeri Reaksiyon ile p-nitrofenolün Degradasyonu İçin Katalizör Geliştirilmesi: Fe-Zn Nps/C Kompozit Malzemesi Deniz Uzunoğlu, Memduha Ergüt, Ayla Özer	44-52
Aktif Karbon/PANI Süperkapasitör Kompozit Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi Müge Özbakış, Muzaffer Balbaşı, Alpay Şahin.....	53-58
Döküm Endüstrisinde Atıksu Düzenlemeleri Necip Ünlü	59-64
Mn^{+2} İyonlarının Kerozen İçinde Çözünmüş DİODFA ile Geri Kazanımı Ramazan Donat, Anıl Kunter, Halil Cetişli.....	65-77
Farklı Biyokütle Hidrokoklarının Termokimyasal Karakterlerinin İncelenmesi Sibel Başakçılardan Kabakcı, Sümeyra Seniha Baran	78-86
Heterojen Fenton-benzeri Reaksiyon ile Direct Red 23 Azo Boyarmaddesinin [(Fe-Zn NPs)/C] Kompozit Malzemesi ile Degradasyonu Memduha Ergüt, Deniz Uzunoğlu, Ayla Özer	87-94
CRT Cam Atıklarının Seramik Sağlık Gereçlerinin Bünye ve Sırlarında Değerlendirilmesi Ayşegül Aşkın, Büşra Kınalı, Oğulcan Mert Arkon, İlknur Tatar	95-101

Derleme Makaleler / Review Articles

Atıksuların Yeniden Kazanımında, Yapay Sulak Alanların Önemi ve İşletme Problemleri Zehra Şapıcı Ayas, Mehmet Türkmenoğlu, Ayşe Aşan	102-108
Atıksulardaki Ağır Metallerin Su Mercimeği ile Giderimi Üzerine Güncel Çalışmaların İncelenmesi Zehra Şapıcı Ayas, Fetullah Bahtiyar, Cumali Yakan, Esra Dağdaş.....	109-117



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Araştırma Makalesi/Research Article

Kalsiyum Silikat Yapı Sentezinde Kurutma Tekniklerinin Yapısal Özelliklere Etkisi

Fatma Suna BALCI^{1*}, Buse BOZAN¹

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye
*e-mail: sunabalci@gazi.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: Kasım 2018
Kabul: Nisan 2019
Online Yayınlanma Mayıs 2019
Anahtar Kelimeler
C-S-H,
ön ısıtma,
dondurarak kurutma,
karakterizasyon

Öz: Kalsiyum silikatlar çeşitliliklerini birbirlerine yakın Ca/Si oranlarından alan hidrat ve anhidrat formda bulunan yapılardır. Gözenekli ve hafif yapıları ile yalıtım malzemesi adayı olarak xonolit ve tobormolit öne çıkan çeşitleridir. Bu çalışmada Ca/Si oranı xonolit ve tobormolit sentez stokiometrisine uygun alınarak (1,00 ve 0,83), farklı su/katı (10 ve 15) oranları ile reaksiyona geçmeden aşamalı olarak farklı sıcaklıklarda (40-80 °C) ve farklı sürelerde ön-reaksiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve sonrasında vakum filtrasyonu yaparak/yapmayarak otoklava alınarak C-S-H ürünlerine dönüşüm otojen basınçta sentez gerçekleştirilmiştir. Ürünler oda sıcaklığı ortamında, etüvde ve -110 °C dondurarak kurutma (freeze-dryer) teknikleri ile kurutulmuştur. X-ışını kırınım desenlerinde tipik C-S-H kristal pikleri tespit edilmiş, ön ısıtma ve bekleme sürelerinin artışıyla xonolit sentez başarısının arttığı gözlemlenmiştir. FT-IR analiz sonuçlarına göre yüksek ön ısıtma sıcaklığı ve filtrasyon uygulanmayan numunelerde -OH bağları belirginlik göstermiştir. Artan ön ısıtma sıcaklığı, aynı ön ısıtma sıcaklığında artan sürenin ve dondurarak kurutma yöntemiyle Si-O bağlarını şiddetlendirdiği gözlemlenmiştir. Görüntüleme yöntemleri benzer şekilde folyo-fiber karşımı bir yapının olduğunu ortaya koymuştur ve ön reaksiyon sıcaklığının 80 °C olan örneklerde gözenek açıklığının daha net görüntüleri gözlenmiştir. Termal analiz ile 200 °C sıcaklığa kadar endotermik nem ve su uzaklaşması ve artırılan sıcaklıkta ekzotermik pik ile C-S-H yapıların sabitlendiği tespit edilmiştir. Yalıtım malzemesi için önemli özelliklerden olan düşük yoğunluk helyum piknometresiyle tespit edilmiştir. Sentezlenen ürünlerde en iyi sonuç 80 °C; 4 sa.; dondurarak kurutma ve 0,042 g/cm³ gibi düşük yoğunlukla elde edilmiştir.

The Effect of Drying Techniques on Structural Properties in Calcium Silicate Structure Synthesis

Article Info

Received: November 2018
Accepted: April 2019
Online Published May 2019

Keywords

C-S-H
pre-heating,
freeze drying,
characterization

Abstract: Calcium silicates which take their diversity from close Ca/Si ratios are hydrate and anhydrate forms structures. Xonolite and tobormolite with porous and lightweight structures are the most prominent varieties of them as a candidate of insulation material. In this study, taking Ca/Si ratio (1,00 and 0,83) corresponding to xonolite and tobormolite syntheses' stoichiometry and using different water/solid ratios (10 and 15), the pre-reaction was carried out at different temperatures (40-80 °C) and dwell time, after then conversion to C-S-H product was carried out under autogenous by transferring to autoclave with/without vacuum filtration. The products were dried at room temperature, at 100 °C in furnace and at -110 °C using freeze-dryer techniques. Typical C-S-H crystal peaks were detected in X-ray diffraction patterns, and increase in xonolite synthesis success was observed by pre-heating and rise in dwell time. According to FT-IR analysis results, -OH bonds in samples showed significance

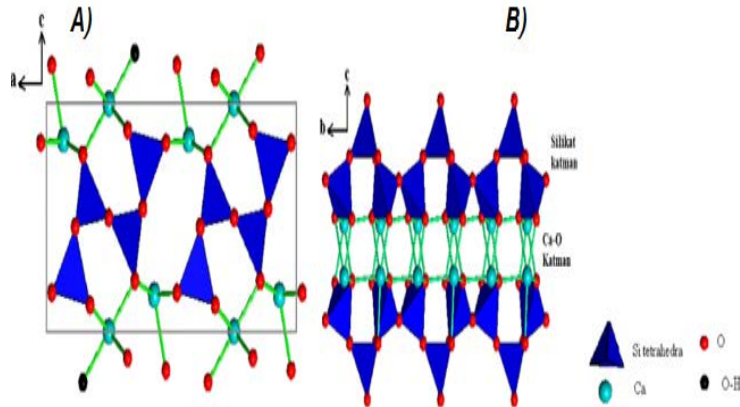
in samples pre-heated at high temperature and not subjected to filtration. It has been observed that the increased preheating temperature and time at the same preheating temperature by freeze drying method made certain of Si-O bonds. Formation of similar a foil-fiber blend structure was revealed by imaging methods, and more clear structure of the pore opening in samples having a pre-reaction temperature of 80 °C was observed. The moisture and water removal upto 200 °C with endothermic peak and fixation of S-C-H structures with exothermic peak were identified by thermal analysis. The low density, which is an important characteristic for the insulation material, has been determined with a helium pycnometer. The best result for synthesized products was observed at 80 °C; 4 h by freeze drying with a low density of 0.042 g/cm³.

1. Giriş

Yakın Ca/Si oranlarına sahip endüstride geniş yer bulan anhidrat yapıli kalsiyum silikat wollastonit (CaSiO₃), hidrat yapıli olanlar ise xonotlit (Ca₆Si₆O₁₇(OH)₂) ve tobermorit (Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂.4H₂O). Tobermorit termal dayanımları ve bağlı su molekül sayıları birbirinden farklı 9 Å, 11 Å ve 14 Å şeklinde 3 formda bulunmaktadır. Xonotlit sentezinde ara ürün olarak 11 Å tobermorit meydana gelirken, xonotlitin 800-900 °C’lerde ısıli işleme tabii tutulmasıyla ise wollastonit oluşmaktadır (Lan ve ark., 2014; Ma ve ark., 2013). Yüksek gözeneklilik, geniş yüzey alanları ve düşük yoğunluklarına rağmen yüksek mekanik dayanıma sahiptirler. Yüksek termal dayanımları ile yangına karşı dayanım gerektiren yerlerde katkı malzemesi veya özel şekillendirilmiş mamul madde olarak özellikle Yanmaz-Pasif Yangın Korunum Levhalarında kullanımı söz konusudur (Wei ve ark., 2007). Dış cephe uygulamalarında yangına dayanıklı malzeme kullanılması her türlü yapı için şarttır. Bina izolasyonlarında kullanılan malzemeler kimyasal yapılarına göre organik, inorganik ve sentetik kökenli olarak sınıflandırılmaktadırlar (Choqueuse ve ark., 2008). Yangın direnci yüksek olan taş yünü ve benzeri inorganik malzemeler olmaları dolayısıyla avantaj sağlamalarına rağmen, hafif olmaları ve homojen yüzey dağılımı sağlayamadıkları için montaj ve taşıma maliyetleri pahalıdır. Sanayide geniş yer bulan gaz beton ve türevleri ise yüksek maliyetlidir.

Kalsiyum silikat mineralleri doğada çok nadir bulunması, minerolojinin değişkenliği, safsızlık içeriği ve heterojen gözenek dağılımı sergilediği için her yerde ısıli transferine eşit direnç gösterememeleri sentetik üretime yönelmenin başlıca sebeplerindedir. Tobermorit ve Xonotlitin mekanizması karşılaştırmalı olarak Şekil 1’de verilmiştir (Abo-El-Enein ve ark., 2009).

Çalışmada homojen yapı özelliklerinin sağlandığı, safsızlık içermeyen, istenilen Ca/Si oranına sahip, mekanik dayanımı yüksek hafif yapıli kalsiyum silikatların sentetik olarak elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda en yüksek mekanik dayanıma sahip kalsiyum silikat yapıları olan 11 Å tobermorit (Ca/Si: 0,83) ve xonotlit (Ca/Si: 1,00) için optimum sentez şartlarının belirlenmesine yönelik sentez hidrotermal olarak yürütölüp örneklerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. A) Xonotlit B) Tobermorit yapıli kalsiyum silikat hidrat yapıları.

2. Materyal ve Yöntem

Silika kaynağı olarak silis dumanı (Sigma, \geq %99 SiO₂, 0.2-0.3 μ m), kalsiyum kaynağı olarak ise kalsiyum oksit (\geq %99 CaO; Sciencelab) kullanılmıştır. İki Ca/Si (0,80-1,00) oranlarında hammadde su/katı (s/k) (10-15) oranı hidrotermal oluşum için parametre olarak değiştirilerek sentez süspansiyonları elde edilmiştir. Elde edilen bu karışımlar 40-80 °C aralığında farklı sıcaklıklarda değişik sürelerde ön reaksiyon işlemine tabi tutulduktan sonra vakum filtrasyonu yaparak/yapmayarak otoklava alınarak sentez tamamlanmıştır. Her iki yöntemde de otoklavda CSH ürünlerine dönüşüm otojen basınç ortamında sağlanmıştır. Sıcaklık 130-220 °C arasında sentezler yürütülerek elde edilen ürünlerin oda sıcaklığı ortamında, etüvde (60 °C, 72 sa.) veya freeze-dryer (-110 °C'de 2-3 sa.) yardımıyla kurutulmuştur. Çizelge 1'de sentez koşulları özetlenmiştir.

Çizelge 1: Farklı sentez koşullarında katı yoğunluk sonuçları

Ön ısıtma sıcaklığı / süresi	Reaksiyon süresi / sıcaklığı	Kurutma yöntemi / süresi	Süzme işlemi	Yoğunluk (g/cm ³)
60 °C / 4sa.	220 °C / 18 sa.	Oda sıc. / 15 gün	Var	0,0887
80 °C / 4sa.	220 °C / 18 sa.	Oda sıc. / 15 gün	Var	0,0909
60 °C / 4sa.	220 °C / 18 sa.	Freeze dryer / 2 sa.	Yok	0,0736
80 °C / 4sa.	220 °C / 18 sa.	Freeze dryer / 3 sa.	Yok	0,042

Sentezlenen malzemelerin kristal yapı ve ürün sentez başarısı için XRD (X ışını kırınım desenleri; Cu (40kV-30mA); 2 θ : 5-60° aralığında GNR APD 2000 PRO ile), FTIR (Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre-70/70v; 400-4000 cm⁻¹ aralığında Bruker Vertex 70/70v ile), kalsinasyon basamağında ürün termal davranışı tayini için TGA/DTA (60 ml/dk. akış hızı ile; 5 °C/dk. ısıtma hızı ile 0-1000 °C aralığında Perkin Elmer Pyris 1 ile) ve katı yoğunluğu tayini için helyum piknometresi (20 psi He; ~0,1g numune kullanarak micromeritics, multivolume pycnometer 1305 ile) ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

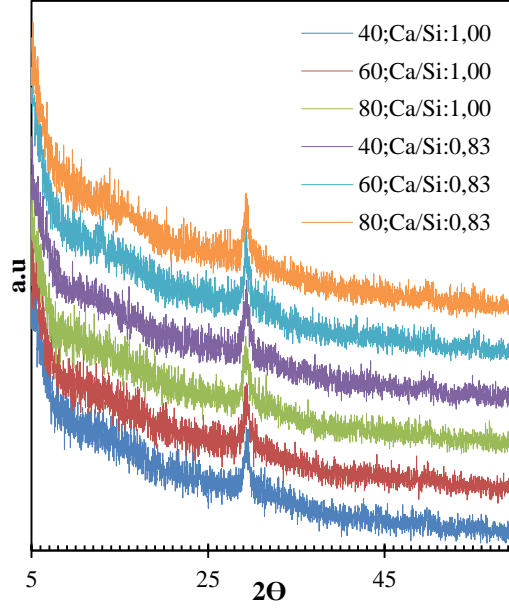
3. Bulgular

Sentezlenen örneklerin XRD spektrumlarında (Şekil 2) ürün özelliklerini tanımlayıcı tipik C-S-H kristal pikleri tespit edilmiştir. En şiddetli pik (I/I₀=100) 29,2 0'de gözlenirken, literatürdeki xonolit piki (28,92) ile uyum sağladığı görülmüştür. I/I₀=100 pikleri literatür ile karşılaştırıldığında, Ca/Si oranının azalması ile xonolit daha kırılğan bir kalsiyum silikat yapısı olan 11Å tobermorit yapıya geçtiği tespit edilmiştir (Lan ve ark., 2014). Hidratlı bir yapıya sahip olan xonolit ve tobermorit, aynı ön ısıtma sıcaklığında filtrasyon işlemi ürün başarısında etkin rol oynamıştır.

Aşağıda verilen Scherrer denklemi ile tanecik boyutlarının 7,37 nm-7,57 nm aralığında değiştiği ve ön reaksiyon sıcaklığının artışı ile tanecik boyutu arasında ters orantı görülmüştür.

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

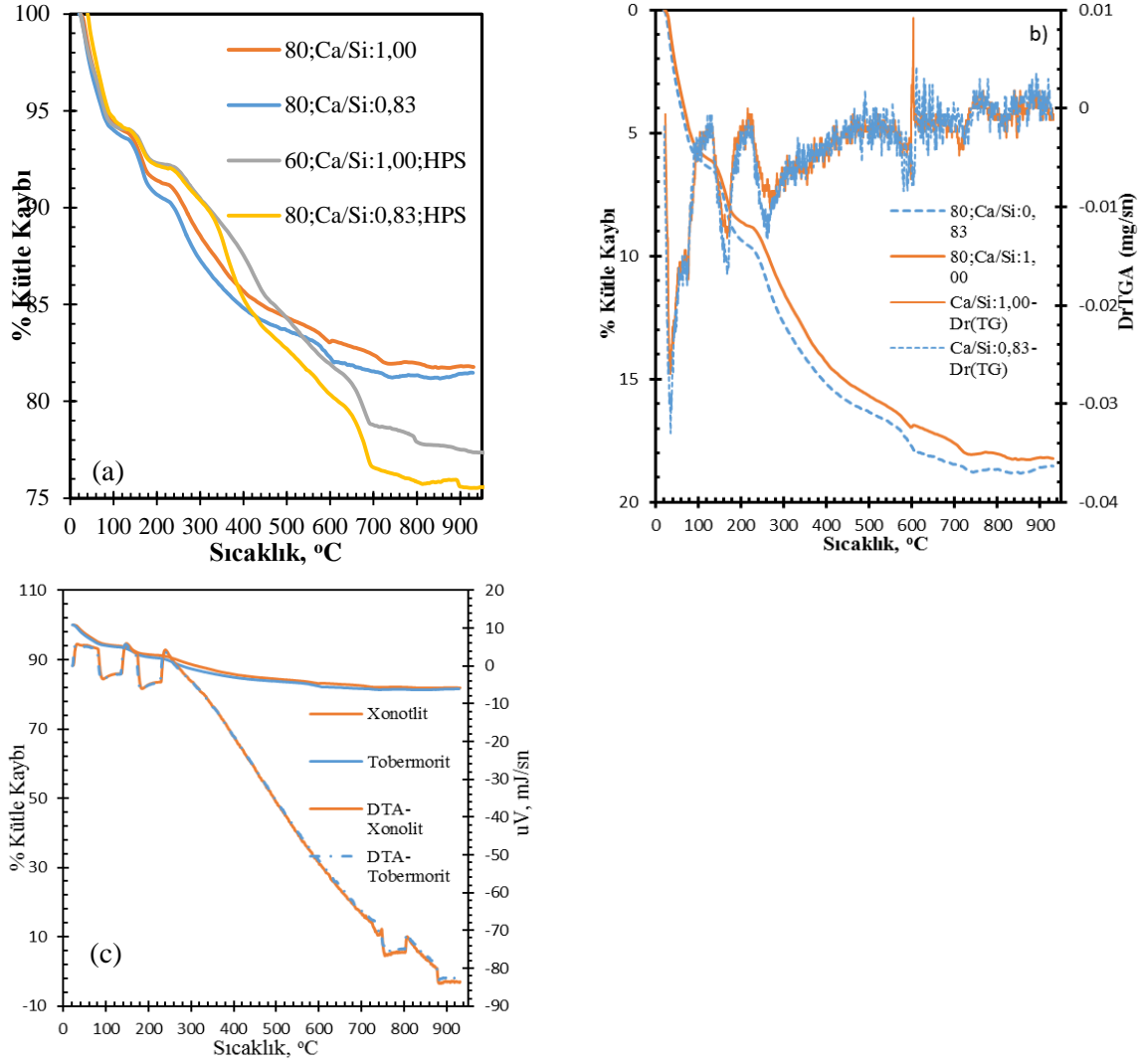
Burada B, X-ışını kırınımında elde edilen maksimum pikin yarı yükseklikteki genişliği; θ , Bragg açısı; λ , CuK α için dalga boyudur ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). K kalsiyum silikat mineralleri için 0,9 olan bir düzeltme faktörüdür.



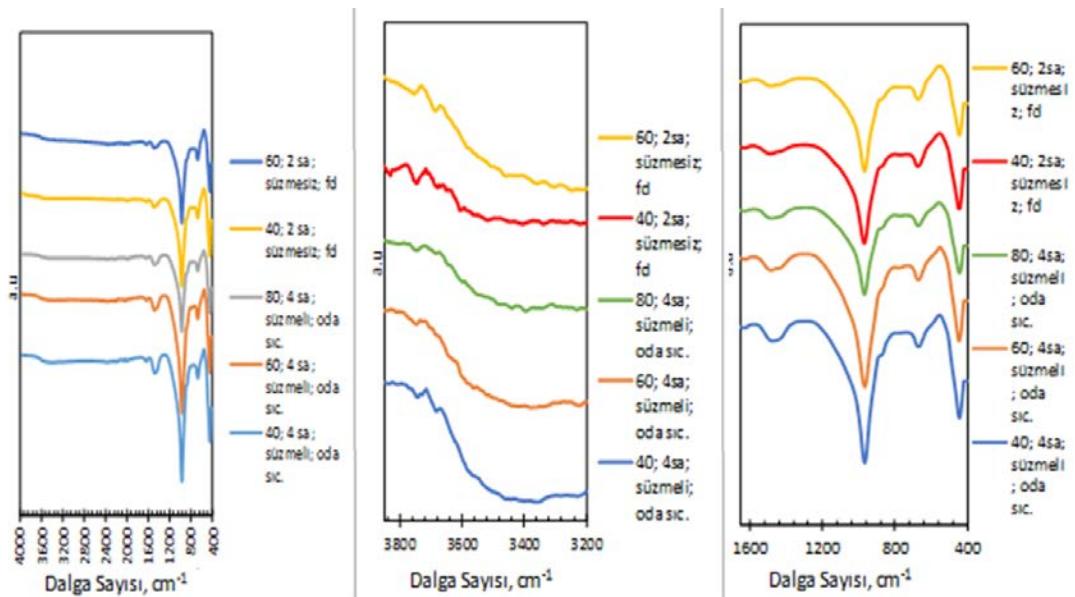
Şekil 2. 200 °C 'de 8 sa. reaksiyon koşullarında sentezlenen kalsiyum silikat örneklerinin XRD çıktıları.

TGA sonuçlarına (Şekil 3) göre 35-140 °C arasında C-S-H ara tabakasına adsorbe edilen suyun uzaklaşması 40 °C civarında diferansiyel pik ile, 200 °C'ye kadar yapıdaki nemin uzaklaşması 190 °C civarında diferansiyel pik ile gözlenirken (Şekil 3a, b) örneklerinde bu uzaklaşmalar endotermik reaksiyon olarak DTA eğrisinde (Şekil 3c) gözlenmiştir. Bu kayıplar xonotliti temsil eden Ca/Si 'nin 1 olduğu sentez oranı için sabit olduğu fakat tobermorit sentez şartlarında ise yapısında bağlı -H₂O'dan kaynaklı küçük bir farkla su kaybının daha fazla olduğu, 320-600 °C' de daha büyük kalsiyum hidrosilikat kristallerinden gelen su uzaklaşmasına bağlı düşüş gözlenmiştir. DTA sonuçlarına göre (Şekil 3c) 745-750 °C aralığında küçük egzotermik bir pike, 750-800 °C aralığında ise geniş bir endotermik pike rastlanmıştır. Shaw ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada 857 °C egzotermik pik verirken, bu çalışmada 800-850 °C arasında ise yapısal hidroksillerden kaynaklı su kaybindan kaynaklanan egzotermik piklere rastlanmıştır (Henderson ve ark., 2000). 850-900 °C aralığında ise sıcaklık arttıkça xonotlitten Ca/Si oranı aynı olan tek fazlı susuz yapı wollastonite dönüşte bir tepe yoğunluğu gözlenir.

FT-IR spektumlarında (Şekil 4) süzme uygulanmayan numunelerde daha fazla -OH bağları beklentisini 80 °C ve 60 °C' de gözlemlenirken 40 °C' de bu durumla karşılaşılmamıştır. Xonotliti diğer C-S-H'dan ayıran 3600 cm⁻¹ ve 1218 cm⁻¹ yakınındaki keskin pikler spektrumda görülebilir (Şekil 4). Literatürde 800-1200 cm⁻¹ aralığında yer alan Si-O bağları 970 cm⁻¹'de belirlemiştir (Lan ve ark., 2014). CaO-H gerilme titreşiminden kaynaklanan 3611 cm⁻¹'de bir sivri göstermekte ve 870 cm⁻¹'de bükülme vermektedir. Süzme gerçekleştirilmeyen numunelerde daha fazla hidratlı yapıya sahip olmasından dolayı 3611 cm⁻¹'deki sivri daha belirgindir. Artan ön ısıtma sıcaklığı ile Si-O bağlarının azaldığı gözlemlenirken aynı ön ısıtma sıcaklığın da artan sürenin de Si-O bağlarını arttırdığı gözlemlenmiştir.

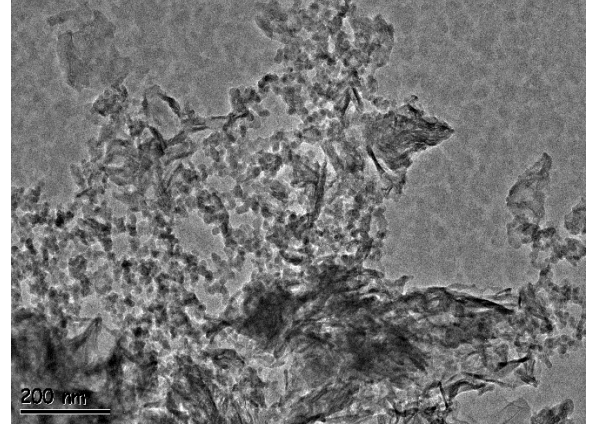
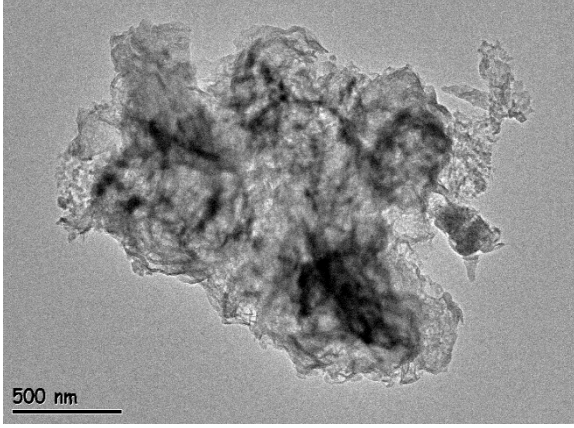


Şekil 3. 200 °C'de 8 sa. reaksiyon koşullarında sentezlenen kalsiyum silikat örneklerinin termal analizi (a)TGA, (b) DrTGA ve (c)DTA.

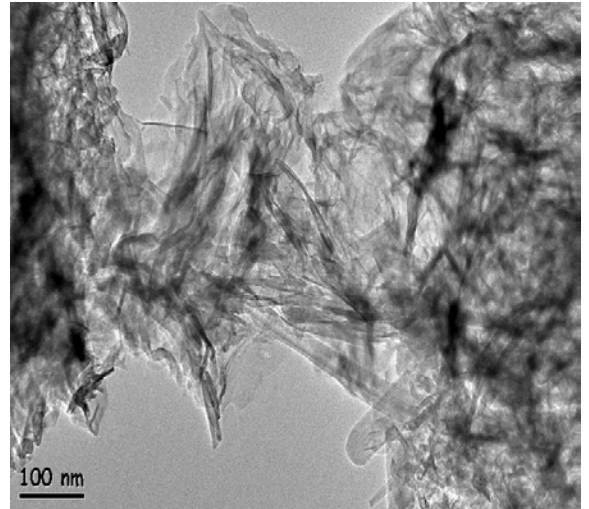


Şekil 4. 220 °C; 8 sa.; Ca/Si:1 reaksiyon koşullarında sentezlenen kalsiyum silikat örnekleri FT-IR spektumları.

Kalsiyum oksit ve silis dumanı ile sentezlenen C-S-H örneklerinin morfolojisi Şekil 5 ve 6'da gösterilen şekilde farklı Ca/Si oranlarında benzer şekilde folyo görüntüsü vermektedir. Ca/Si oranı 0,83 olduğunda ise morfolojinin daha fibril bir görüntü verdiği gözlemlenmiştir. Yüksek Ca/Si oranlarında daha sıkıştırılmış mikro yapıları gözlemlenmiştir. Bu durumda SiO₂ açısından daha zengin olan yapıların CaO açısından zengin olan yapılarla farklılık gösterdiği ve morfolojide farklı yerlerde büyüme yaptığını açıklar.

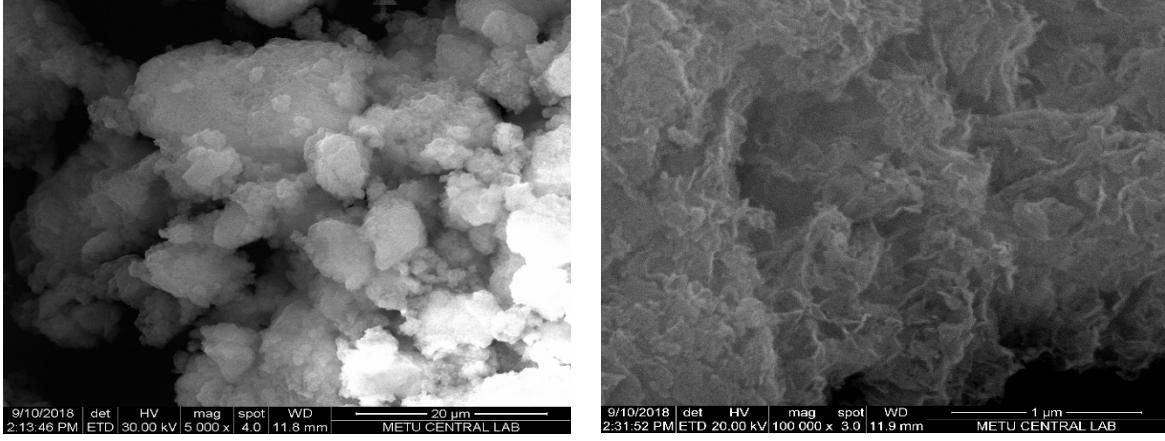


Şekil 5. 200 °C; 8 sa.; Ca/Si:1 reaksiyon koşullarında sentezlenen kalsiyum silikat örneğinin TEM görüntüleri.

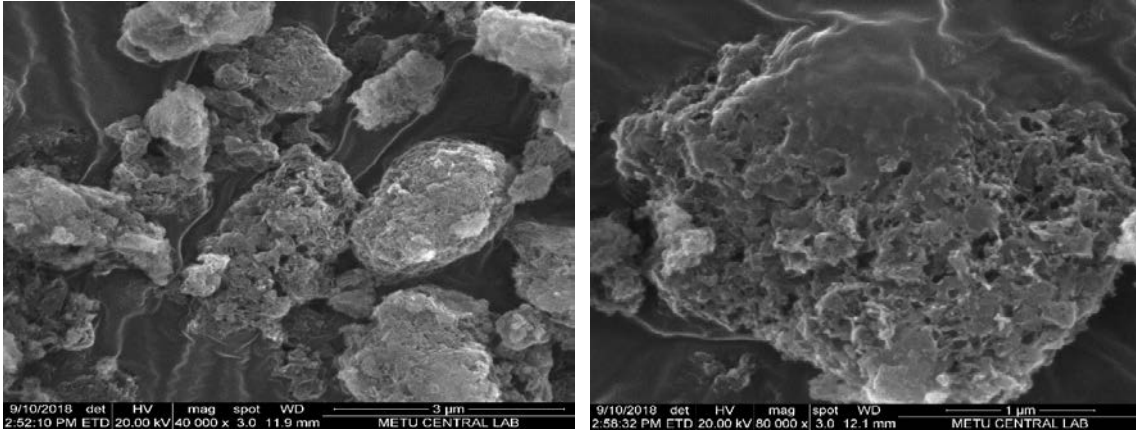


Şekil 6. 180 °C; 8 sa.; Ca/Si:0,83 reaksiyon koşullarında sentezlenen kalsiyum silikat örneğinin TEM görüntüleri.

Şekil 7 ve 8'de SEM görüntüleri ise TEM ile benzeri şekilde folyo-fiber karışımı bir yapının olduğunu ortaya koymuştur, Kotwica ve ark. 2017 yaptıkları çalışmalarındaki C-S-H minerallerinin morfolojik görüntüleri ile tutarlılık göstermiştir (Kapeluszna ve ark., 2007). S/k oranının 15 olduğu örnekte daha özellikle düzgün yapı bir morfoloji elde edilmiş, s/k oranının 10 olduğu örnekte C-S-H'a özgün homojen yapının elde edilemediği, dondurarak kurutulan örnekte daha folyomsu bir yapının mevcut olduğu fakat fiber yapının net olarak oluşmadığı, ön reaksiyon sıcaklığının 80 °C olan örneklerde gözenek açıklığının daha net görüntüleri elde edildiği görülmüştür. Jennings modeline göre C-S-H, birbiriyle daha büyük yığınlar oluşturan etkileşimli küçük kürecikler içeren birkaç nanometre içerir. Yığınlar arasındaki etkileşimin içeriği ve doğası henüz tam olarak açıklanmamıştır.



Şekil 7. 200 °C; 8 sa.; Ca/Si:1; s/k: 15, 80 °C ön reaksiyon koşullarında oda ve fd. ile kurutulmuş reaksiyon koşullarında sentezlenen kalsiyum silikat örneğinin SEM görüntüleri.



Şekil 8. 180 °C; 8 sa.; Ca/Si:1; s/k: 10, 80 ve 60 °C ön reaksiyon koşullarında sentezlenen kalsiyum silikat örneğinin SEM görüntüleri.

4. Tartışma ve Sonuç

Isı yalıtımında geniş yer bulan kalsiyum silikatların sentezinde önemli ölçütlerden birisi ürünün düşük yoğunluklu ve hafif olmasıdır. Helyum piknometresi ile yapılan ölçümler (Çizelge 1) doğrultusunda bulunan yoğunluklar sentezlenen ürünün hafif bir ürün olduğunu göstermektedir.

Black ve ark. 2009, sentez koşullarının xonotlit yapısı ve morfolojisi üzerinde rolünü araştırmışlardır. Düşük s/k oranının kullanılması ise otoklavlanmış xonotlitin yapısal kararlılığını arttırdığını fakat yüksek mukavemet için daha uzun sentez süreleri kullanmak gerektiğini öne sürmüşlerdir (Black ve ark., 2009). Spudulis ve ark. 2012, s/k=10 ile sentezlenen numunede küçük kristallerle birlikte daha büyük yüzey alanı, s/k=15 ile sentezlenen numunede kristalleri daha büyüktür ve gözenekleri oldukça küçük yüzey alanı oluşturduğu gözlenmiştir (Şavareika ve ark., 2013). Çalışmamızda ise s/k oranının 15 olan örneğin özellikle düzgün yapı bir morfolojisinin olduğu, s/k oranının 10 olan örneğin C-S-H'a özgün homojen yapının elde edilemediği görülmüş ve literatürle uyum sağlanmıştır. Huang ve ark. 2015, buhar destekli kristalleştirme işlemi kullanılarak 80 °C 'de ön reaksiyona sokulan C-S-H jel, 40 °C ve 60 °C 'de ön reaksiyona sokulanlara kıyasla daha yüksek bir ortalama zincir uzunluğu ve daha düşük Ca/Si oranına sahip olması çözünürlüğün azalmasına ve daha düşük bir xonotlit oluşum hızına neden olmuştur (Chen ve ark., 2015). Galvánková ve ark. 2016, 180 °C'den düşük sıcaklıklarda reaksiyona girmemiş malzemelere rastlanmış, 180 °C'den yüksek sıcaklıklarda ise tobermorit haricinde xonotlit oluşumu da gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresinin uzamasının, reaksiyon başlangıç karışımının ön işleme tabi tutulmasının tobermorit oluşumunu önemli

derecede etkilediği gözlemlenmiştir (Galvánková ve ark., 2016). 80 °C ön reaksiyon sıcaklığıyla sentezlenen örneklerde homojen açık ve net gözenek açıklıkları elde edilmiş, belirgin C-S-H pikleri elde edilmiştir (Şekil 2). Sentez ürünlerinin katı yoğunlukları 0,042-0,090 arasında değişmekte olup (Çizelge 1) veriler SEM ve TEM görüntülerindeki gözeneklilikle uyumlu gözükmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri tarafından 06/2017-15 kodu ile kısmen desteklemiştir.

Kaynaklar

- Abo-El-Enein, S.A., Mostafa, N.Y., Omarb, H., & Shaltout, A.A. (2009). Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1 nm tobermorites. *Journal of Alloys and Compounds*, 467, 332-337.
- Black, L., Garbev, K., & Stumm, A. (2009). Structure, bonding and morphology of hydrothermally synthesised xonotlite. *Advances in Applied Ceramics*, 108(3), 137-144.
- Chen, W.S., Hsiang, H., & Huang, W.C. (2015). Pre-reaction temperature effect on C-S-H colloidal properties and xonotlite formation via steam assisted crystallization. *Materials and Structures*
- Choqueuse, D., & Davies, P. (2008). Ageing of Composites. 467-498, Ifremer Brest Centre, Fransa.
- Galvánková, L., Másilko, J., Solný, T., & Štěpánková, E. (2016). Tobermorite synthesis under hydrothermal conditions. *Procedia Engineering*, 151, 100-107.
- Henderson, C.M.B., Komanshek, B.U. & Shaw S., (2000). Dehydration recrystallization mechanisms, energetics, and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: an in situ TGA/DSC and synchrotron radiation SAXS/WAXS study. *Chemical Geology*, 167, 141-159.
- Kapeluszna, E., Kotwica, L., Rózycka, A., & Gołek, L. (2007). Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si Ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. *Construction and Building Materials*, 155, 643-653.
- Lan C., Peng, X., Tang, L., Wang, S., & Zeng, L. (2014). Influence of inorganic admixtures on the 11 Å-tobermorite formation prepared from steel slags: XRD and FTIR analysis. *Construction and Building Materials*, 60, 42-47.
- Ma, H. W., Wang, M.W., Wu, H., & Yang, J. (2013). Preparation of Acicular Wollastonite Using Hydrothermal and Calcining Methods. *Integrated Ferroelectrics*, 146(1), 144-153.
- Šavareika V., Spudulis E., & Špokauskas A. (2013). Influence of Hydrothermal Synthesis Condition on Xonotlite Crystal Morphology. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 19(2), 190-196.
- Wei, G., Yu, F., & Zhang, X. (2007). Thermal Conductivity of Xonotlite Insulation Material. *Int J Thermophys*, 28, 1718-1729.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Araştırma Makalesi/Research Article

Van Erçek Gölü'nden Soda Külü (Na_2CO_3) ve (NaHCO_3) Potansiyelinin Araştırılması

Hasan ELİK^{1*}, Ali Rıza KUL¹, Hasan ERGE¹, Adnan ALDEMİR², Ahmet SELÇUK³

¹ Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Van, Türkiye

² Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Van, Türkiye

³ Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İlköğretim Bölümü Van, Türkiye

* e-mail: hasanelik1@gmail.com

Makale Bilgileri

Geliş: Eylül 2018

Kabul: Nisan 2019

Online Yayınlanma Mayıs 2019

Anahtar Kelimeler

soda külü,
kristallendirme,
fenolftalein,
metil oranj

Öz: Dünyadaki soda külü tüketimi 35 milyon Ton/Yıl olup parasal değeri ise 4,5 milyar \$/Yıl civarındadır. Bir ülkenin GSMH'si ile yakından ilgili olan cam ve deterjan üretiminde kullanılan soda külü tüketimi, o ülkenin refah seviyesinin önemli bir göstergesidir. Bu nedenle bu çalışma soda külünün Van ili sınırlarında bulunan Erçek Gölü'nden 15 Nisan 2018 tarihinde alınan su örneklerinde 0,000092 g/L Na_2CO_3 ve 0,00015 g/L NaHCO_3 bulunduğunu ve buradan soda külü üretilmesinin mümkün olacağını kanıtlamak için yapıldı.

Investigation of the Potential of Soda Ash (Na_2CO_3) and (NaHCO_3) from Van Erçek Lake

Article Info

Received: September 2018

Accepted: April 2019

Online Published May 2019

Keywords

soda ash,
crystallization,
phenolftalein,
methyl orange

Abstract: The consumption of soda ash in the world is around 35 million tons / year and the monetary value is around 4.5 billion \$ / year. The consumption of soda ash used in glass and detergent production, which is closely related to a country's GSMH, is an important indicator of the welfare of that country. For this reason, this study was carried out to prove that soda ash was taken from Van Erçek Lake on April 15, 2018 in the water samples of 0.000092 g / L Na_2CO_3 and 0.00015 g / L NaHCO_3 and it was possible to produce soda ash.

1. Giriş

Soda külü; kimya sanayi içinde yer almaktadır. Gerek üretim miktarı gerekse kullanım alanı açısından asit ve amonyaktan sonra gelmektedir. Soda külü (Na_2CO_3); beyaz kristal yapıda, nem çekici ve kuvvetli alkalın reaksiyon veren bir kimyasaldır. Soğuk suda orta derecede çözülebilir. (15 °C'de 14 gr/100 gr çözücüde), 330 °C'de suda çözelti ağırlığının yaklaşık (32 gr/100 gr) %30'u çözünebilir (Phillips, 1971). Yüksek sıcaklıklarda çözünürlüğü az miktarda eksilir. Erime noktası 851 °C'dir. Genellikle "soda külü", "soda" veya "kalsine soda" şeklinde adlandırılırken kristal suyu içeren hidratlı şekilleri "yıkılmış soda" veya "soda kristalleri" adını alır. Endüstride "hafif", "orta" ve "ağır" olmak üzere üç türde soda külü üretimi söz konusudur.

Hafif Soda Külü: Sentetik soda külü üretim metodu ile elde edilmektedir. Dökmebyoğunluğu 0,51-0,62gr/cm³ arasında değişir. Karbonasyon kulelerinden veya vakum kristalizatörlerinden kazanılan

çökmüş, soda külü daha ince taneli ve daha az serbest akışkanlıdır. Düşük ısılarda çabuk çözünme özelliğinden dolayı suda çözünme gerektiren sabun, deterjan, yağ ve tekstil endüstrilerinde kullanılır.

Orta Soda Külü: Doğal soda külü üreticileri tarafından hafif soda külüne alternatif olarak üretilmektedir. Dökme yoğunluğu 0,68-0,84 gr/cm³ arasında değişir. Seskikarbonat prosesinde direkt olarak elde edilir. Deterjan üretiminde hafif soda külüne eşit veya daha üstün özelliklere sahiptir. Suda, ağır soda külüne göre daha hızlı çözülür ve hafif soda külüne göre daha az toz içermektedir. Bu özelliklerinden dolayı deterjanlar, cam bardak, sodyumsilikat, sodyum bikarbonat elde edilmesinde kullanılmaktadır (De Kun, 1965).

Ağır Soda Külü: Dökme yoğunluğu 0,96-1,06 gr/cm³ arasında değişir. Doğal soda külü üretiminde ağır soda külü üretimi direkt olarak, sentetik soda külü üretiminde ise hafif soda külünün hidrasyonu ile sağlanır. Ağır soda külü düşük toz ihtiva eden serbest akışlı bir maddedir ve daha pahalı olmasına rağmen genel olarak toz oranının dezavantaj olarak kabul edildiği cam ve demir çelik endüstrilerinde kuru olarak kullanılmaktadır (Kostick ve Foster, 1979). Soda külünün kullanım alanları şunlardır;

Cam sanayinde, düz cam, cam kap, fiber cam ve diğer camların üretiminde, kimya sanayiinde, çeşitli maddelerin üretiminde; Sabun ve deterjan sanayinde, Su sertliğini gidermede, Baca gazı desülfürizasyonunda, Selüloz ve kâğıt sanayinde kullanılmaktadır. (Ünsal, 2017)

Türkiye'de soda külü sektöründe tek üretici olan Soda Sanayii AŞ. 750.000 ton/yıl kapasitesi ile Dünya soda külü kapasitesinin (2001) %1,67'sine sahiptir. Şişe Cam Holding AŞ.'nin Bulgaristan Sodi'deki payı olan 300.000 ton ile bu oran %2,34'e çıkmıştır. 1999 yılında Soda Sanayii AŞ. tarafından 726.000 ton soda ve bikarbonat üretimi gerçekleştirilmiştir. (Ankara-Beypazarı Trona Yatağı Ara Değerlendirme Raporu, 1984). Bu nedenle bu çalışma, Türkiye'deki soda külü üretim potansiyelinin daha fazla olduğunu ve Erçek Gölü dahil olmak üzere pek çok kaynaktan da soda külü üretilebileceğini kanıtlamak için yapılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1 Materyaller:

- 1-0,1 M'lık HCl çözeltisi
- 2-Fenolftalein çözeltisi
- 3-Metil Oranj çözeltisi
- 4- Erçek Gölü'nden alınan su (18 lt)
- 5-Saf su (2 lt)
- 6-Büret

2.2 Yöntem

Soda külü üretimi için kullanılacak bazı yöntemler şunlardır;

- 1-Solvey Prosesi
- 2-Monohidrat Prosesi
- 3- Seskikarbonat Prosesi
- 4-Kristallendirme ile soda külü eldesi (Çözelti Madenciliği)

3. Bulgular

Bu yöntemlerden kristallendirerek elde etme ve soğutup süzme yöntemlerinin kullanılmasına karar verildi. Soda külü derişimi tespit edilecek su örnekleri 15Nisan 2018 tarihinde Erçek Gölünden alınmıştır. Karbonat ve bikarbonat tayini genellikle sudaki oranlarını bulmak için başvurulan bir yöntemdir. Sodyum karbonat içeren bir çözelti HCl ile muamele edilirse önce sodyum bikarbonata sonra karbondioksit gazına dönüşür. Na_2CO_3 'tan NaHCO_3 'e geçme fenolftalein indikatörlüğünde, NaHCO_3 'ten CO_2 'ye geçme metil oranj indikatörlüğünde takip edildi. Titrasyon yaparak sarfiyat hesabından, numunenin içerdiği karbonat ve bikarbonat miktarları gram cinsinden bulundu. Önemli nokta aynı erlende yapılan titrasyonda sarfiyat miktarlarının doğru bulunması ve

hesaplanmasıdır. Deney aynı erlen ile çalışılarak yapılmıştır. Hesaplamalar aynı erlenden farklılık gösterebilir. Bunun nedeni aynı erlende metil oranj indikatörlüğünde titrasyon yaptığımızda sarfiyatın aynı erlene göre 2 kat fazla olmasıdır. İlk olarak %37'lik ve öz kütlesi 1,19 g/ml olan HCl'den 1,5 ml alındı. 500 ml'lik balon jöjeye konuldu. Üzerine 500 ml çizgisine gelecek şekilde saf su ile tamamlandı. Bu şekilde 0,1N HCl çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltinin faktörü yaklaşık olarak 1 alındı. HCl çözeltisi bürete sıfır çizgisine kadar konuldu. Örnek su 100 ml alınıp erlene konuldu.

Erlenin içine önce 2-3 damla fenol ftalein ilave edilir. HCl ile dönüm noktasına kadar (renk kayboluncaya kadar) titrasyon yapıldı. Sarfiyat 0,0173 litre olarak kaydedildi. Daha sonra aynı erlene çözelti üzerine 2-3 damla metil oranj indikatörü ilave edildi. Renk kırmızı-turuncu olana kadar titre edildi ve sarfiyat 0,0178 litre olarak kaydedildi (Terem, 1973).

Karbonat için sarfiyat = 2.x

Bikarbonat için sarfiyat=y-x olarak hesaplandı.

N.S.F=g\meg formülünden karbonat ve bikarbonatın gr cinsinden ağırlığı bulundu. Burada;

N: HCl normalitesi

S: Karbonat ve bikarbonat için hesaplanan sarfiyat değeri

F: HCl faktörü 1

g: Bilinmeyen soda miktarı g/L

meg:Karbonat veya bikarbonatın miliekivalent değeri (Ma/Td.1000)

4. Tartışma ve Sonuç

Ürün elde etme süresinin uzun olmasına karşın çözelti madenciliğinin klasik madenciliğe;

- 1) İlk yatırım ve işletme giderlerinin düşük olması,
- 2) Klasik yöntemlerle ekonomik olarak değerlendirilemeyen kaynakların değerlendirilmesi.
- 3) Yalnızca elde edilmek istenen bileşenler çözeltiye alındığı için gereğinden fazla malzemenin işlenmemesi, (taşınmaması) sonucu artık sorununun olmaması,
- 4) Çevre kirliliğine neden olmaması gibi üstünlükleri vardır (Giulianelli, J.L ve ark., 1981).

Ancak, bu tekniklerin başarıyla uygulanabilmesi için hidrometalurji, mikrobiyoloji, kimya (organik ve anorganik), akışkanlar mekaniği, mineraloji, jeoloji, ekonomi gibi farklı disiplinlerden kişilerin etkin bir iş birliği ile çalışmaları gereklidir. (Anderson ve Ritchie, 1968), Özellikle Batı Avrupa'daki yapay soda tesislerinin ekonomik ömürlerini doldurmuş olmaları, bu yöntemlerin enerji-çevre kirliliği sorunları üretici kuruluşları zor duruma sokmakta ve yapay soda fiyatlarının artmasına neden olmaktadır. (Cömert, 1984) Bunun bir sonucu olarak da doğal soda üretimine ağırlık verilmesi gerçeği ortaya çıkmaktadır. Dünya nominal soda üretim kapasitesindeki payı yaklaşık %30 olan ABD'de dünya doğal soda üretiminin yaklaşık %96'sı gerçekleştirilmektedir. Doğal soda üretiminde ise klasik madencilik uygulamaları yavaş yavaş yerini çözelti madenciliği uygulamalarına terk etmektedir. Doğal sodanın maliyeti yapay olana göre çok daha ucuz olduğu için, Türkiye pazarlamada büyük avantajlara sahip olacaktır. Kaybedilen her gün ülke zararına olmakta ve yeraltı rezervlerini uzun süre bekletmek büyük kayıplara sebep olmaktadır. Atatürk'ün dediği gibi "Bir milletin yücelmesi, yer altı zenginliklerinin işlenmesine ve değerlendirilmesine bağlıdır". Sonuç olarak Van Erçek Gölü'ndeki soda külü derişimi tespit edilecek su örnekleri 15 Nisan 2018 tarihinde alınmış ve su örneklerinde 0,000092 g/L Na_2CO_3 ve 0,00015g/L NaHCO_3 bulunduğu tespit edilmiştir. Van Erçek Gölü suyundan soda külü üretilerek, dünya pazarlarında rekabet gücüne sahip maliyette soda üretilebilmesinin mümkün olabileceği kanıtlanmıştır.

Kaynaklar

- Ahmet, Ü., (2017). Soda Külü ve Ekonomisi. *Metalurji Dergisi*, 129-2835.
- Anderson, J.S., & Ritchie, M.I., (1968). Solution Mining of Uranium. *Mining Congress Journal*, 20, 20-26.
- Ankara-Bey pazan Trona Yatağı Ara Değerlendirme Raporu (1984). MTA Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Cömert, M.T., (1984). Çözelti Madenciligi ve Dünya Soda Ticareti, Etibank Bülteni, Sayı 64, 8-18.
- DeKun, N., (1965). The Mineral Resources of Africa, Elsevier, Amsterdam, 145-585.
- Garrett, D.E., & Phillips, J.F. (1971). Sodium Carbonate from Natural Sources in the United States, Industrial Minerals and Rocks, Seeley W. Mudd Series, 799-808.
- Giulianelli, J.L., Carpenter, S., Dowler, W. L., & Carlson, (1981). Feasibility of "Enhanced" Solution Mining at Searles Lake, California, *Mining Engineering*, 33(8), 1227.
- Kostick, D.S., & Foster, R.J. (1979). Soda Ash (Sodium Carbonate), Sodium Sulfate, and Sodium, Mineral Commodity Profiles, Bureau of Mines, 12.
- Terem, H.N. (1973). Anorganik Sınai Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Araştırma Makalesi/Research Article

Dimetil Eter Üretim Prosesinin Simülasyonu ve Analizi: Örnek Bir Çalışma

Hatice Hande MERT^{1*}, Mehmet Selçuk MERT², Büşra Naz ÖZTÜRK¹, Nilay UYKUN¹, Zehra KANLI¹

¹Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye

²Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye

* e-mail: *hndmert@yalova.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: Ekim 2018

Kabul: Nisan 2019

Online Yayınlanma Mayıs 2019

Anahtar Kelimeler

dimetil eter üretimi,
proses simülasyonu,
CHEMCAD,
yatırım maliyeti

Öz: Dimetil eter (DME) doğalgazdan sentez gazı ile üretilen, temiz ve ekonomik alternatif bir yakıttır. DME sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ile benzer özellikler taşımakla birlikte enerji üretimi, nakliye, ev ısıtma ve pişirme gibi çeşitli alanlarda yakıt olarak kullanım potansiyeline sahip bir kimyasaldır. Sülfür ve azot içermemektedir. Bununla birlikte, herhangi bir metali aşındırmaması ve peroksitler oluşturulmaması sebebiyle güvenli olarak depolanabilmekte ve taşınabilmektedir. Ayrıca, doğalgaza kıyasla yanma ürünleri olarak daha az miktarda karbonmonoksit ve yanmamış hidrokarbon emisyonları vermesi, yüksek setan sayısına sahip olması ve yandığında SO_x gibi toksik gazları oluşturulmaması gibi özellikleriyle alternatif temiz bir yakıt olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada, geleceğin yakıtları arasında görülen DME'in metanolden üretim prosesinin tanıtımı yapılmıştır. Bu temelde, yılda yaklaşık 43.000 ton kapasiteli %99,8 (ağır.) saflıkta DME üretim prosesinin kimya mühendisliği problemlerinin çözümünde yoğun olarak kullanılan CHEMCAD (7.1.4 versiyonu) yazılımı ile simülasyonu gerçekleştirilmiştir. Buna ilaveten, DME üretim tesisindeki her bir ekipmanın satın alma maliyeti, çıplak modül maliyeti ve tesisin toplam yatırım maliyeti kestirimi ekipman modül yaklaşımına dayalı CAPCOST yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, tesisin toplam yatırım maliyeti yaklaşık 18 milyon \$ olarak bulunmuştur. Bu çalışma kapsamında gerek kimya mühendisliği öğretim faaliyetlerinde gerekse ticarileşme potansiyeli olan kimyasal proseslerin başlangıç tasarımlarında ve problemlerinin çözümünde paket yazılımların kolaylaştırıcı nitelikte olduğu DME'in metanolden üretim süreci üzerinden CHEMCAD ve CAPCOST yazılımları kullanılarak örneklenmiştir.

Simulation and Analysis of Dimethyl Ether Production Process: A Case Study

Article Info

Received: October.2018

Accepted: April 2019

Online Published May 2019

Keywords

dimethyl ether production,
process simulation,
CHEMCAD,
investment cost

Abstract: Dimethyl ether (DME) is a clean and economical alternative fuel that can be produced from natural gas by synthesis gas. Although DME has similar properties to liquefied petroleum gas (LPG), it has the potential to be used as fuel in various fields such as energy production, transportation, house heating and cooking. It does not contain sulfur and nitrogen. Furthermore, it can be safely stored and transported since it does not corrode any metal and does not form peroxides. Also, it is considered as an alternative clean fuel with its low carbon monoxide and unburned hydrocarbon emissions as combustion products compared to natural gas, having high cetane number and not forming toxic gases such as SO_x when burned. In this study, the production process of DME, which is among the fuels of the future, was demonstrated. On this basis, the DME production process with a capacity of 43.000 tonnes / year was simulated with the CHEMCAD (7.1.4 version) software, which is used extensively in the solution of chemical engineering problems. In addition, the cost of purchase of

each equipment in the DME production plant, the cost of the bare module and the total investment cost estimate of the plant were calculated using the CAPCOST software based on the equipment module approach. As a result of the study, the total investment cost of the plant was approximately \$ 18 million. Within the scope of this study, DME's methane production process has been sampled by using CHEMCAD and CAPCOST software.

1. Giriş

DME, CH_3OCH_3 kimyasal formülüne sahip en basit eterdir. DME, ortam koşullarında renksiz bir gazdır ve buhar basıncı 25°C 'de yaklaşık 0,6 MPa olduğu için, düşük basınç altında kolayca sıvılaştırılabilmektedir. DME, LPG işleme teknolojisi kullanılarak pahalı sıvılaştırılmış doğalgaz (LNG) tankerlerine veya terminallerine ihtiyaç duyulmadan dağıtılabilmekte ve depolanabilmektedir (Ogawa ve ark., 2003). Fiziksel ve kimyasal özellikleri sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ile benzer olması sebebiyle, LPG'ye alternatif bir seçenek olarak görülmektedir (Ogawa ve ark., 2003; Gadek ve ark., 2013). Bunun yanı sıra, DME metanol ile belirli oranlarda harmanlanarak veya bir yakıt katkı maddesi olarak doğrudan ulaşım yakıtı olarak kullanılabilir. DME özellikle, dizel motorlar için temiz bir yakıt alternatifi olarak öne çıkmaktadır (Ogawa ve ark., 2003). DME'nin dizel motorlarda yakılması sonucunda, yakıtın yapısında sülfür olmaması sebebiyle SO_x meydana gelmezken, NO_x ise nispeten düşük miktarlarda oluşmaktadır. Bunlardan başka, DME'in güvenli şekilde depolanabilmesi-taşınabilmesi, yüksek setan sayısına sahip olması, yanma sonrası oluşan oldukça düşük miktardaki azot oksit emisyonları (NO_x), kullanımı esnasında düşük motor gürültüsü veya sessiz yanması, is oluşturmaması ya da işlem sonrası egzoz dumanı meydana gelmemesi ve yüksek düzeyde ısı verimliliğine sahip olması kullanım avantajları olarak sayılabilir (Raouf ve ark., 2008; Zhang ve ark., 2010; Tokay ve ark., 2012; Chen ve ark., 2012; Hayer ve ark., 2013).

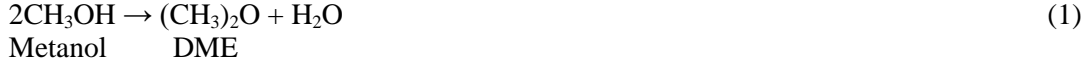
DME iki adımda üretilmektedir (Ogawa ve ark., 2003; Yoon ve ark., 2009). İlk olarak, doğalgaz, kömür veya biyokütleden elde edilen hidrokarbonlar, karbon monoksit (CO) ve hidrojenin (H_2) bir karışımı şeklindeki *sentez gazına* dönüştürülmektedir (Yoon ve ark., 2009; Cho ve ark., 2009; Yang ve ark., 2011) İkinci olarak, sentez gazı iki farklı yolla DME'e dönüştürülebilmektedir. Birinci yol, metanolün sentezi ve dehidrasyonundan oluşan iki aşamalı bir süreçtir (dolaylı sentez) (Gadek ve ark., 2013; Azizi ve ark., 2014) diğeri ise sentez gazından doğrudan DME'in üretildiği tek adımlı bir prosestir (doğrudan sentez) (Ng ve ark., 1999; Yoon ve ark., 2009; Gadek ve ark., 2013). Dolaylı sentezin gerçekleştiği iki aşamalı teknolojilerde, reaksiyonların birbirinden ayrı reaktörlerde meydana gelmesi gerekliliğinden ötürü iki ayrı reaktör kullanılmaktadır. *Toyo, MGC, Lurgi ve Udhe* gibi şirketlerin DME üretimi için kendilerine ait dolaylı sentez prosesleri bulunmaktadır. Diğer yandan, ara ürün üretiminin ve metanol saflaştırma adımının yer almadığı tek aşamalı proses teknolojisi *Haldor Topsoe, JFE Holdings, Korea Gas Corporation, Air Products ve NKK* gibi şirketlere aittir (Ren ve ark., 2006; Yoon ve ark., 2009; Azizi ve ark., 2014;).

Birçok araştırmacı tarafından gelecekte enerji ihtiyacının tüm dünyada katlanarak artacağı öngörülmektedir. Bununla beraber, sınırlı enerji kaynakları ve yakıt tüketiminden kaynaklanan çevresel sorunlar, ülkelerin ekonomik büyüme ve kalkınma hedeflerini gerçekleştirmelerinde önemli bir engel teşkil etmektedir. Yakın zamanda tanınmaya başlanan dimetil eter (DME), yeni, güvenli bir yakıt olmasının yanı sıra çevre dostu özelliğiyle ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmanın amacı, metanolden DME üretim prosesinin tanıtılarak, Kimya Mühendisliği eğitiminde yoğun olarak kullanılan bir yazılım olan CHEMCAD 7.1.4 ile prosesin simülasyonunun gerçekleştirilmesi ve benzetim sonuçları temelinde tesisdeki her bir ekipmanın ve tesis kurulum maliyeti kestiriminin yapılmasıdır. Bu amaçla, yatırım maliyetinin kestiriminde kullanılan yaygın bir yöntem olan ekipman modül maliyet tekniğine dayalı CAPCOST yazılımı vasıtasıyla prosesin ekonomik analizi gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1 DME üretim tesisinin Chemcad yazılımı kullanılarak simülasyonu

DME'nin üretimi, bir asit zeolit katalizörü üzerinde metanolün katalitik dehidrasyonu yoluyla gerçekleşmektedir (Turton ve ark., 2012). Ana tepkime ise aşağıdaki gibidir;



250°C'den yüksek sıcaklıkta, hız denklemi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Bondiera ve ark., 1991) ve simülasyon çalışmasında bu hız ifadesi kullanılmıştır:

$$-r_{\text{metanol}} = k_0 \exp[-E_0/RT] p_{\text{metanol}} \quad (2)$$

Burada; $k_0 = 1,21 \times 10^8 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{cat.h.bar})$, $E_0 = 80480 \text{ kJ/kmol}$, $p_{\text{metanol}} = \text{metanolün kısmi basıncıdır (bar)}$.

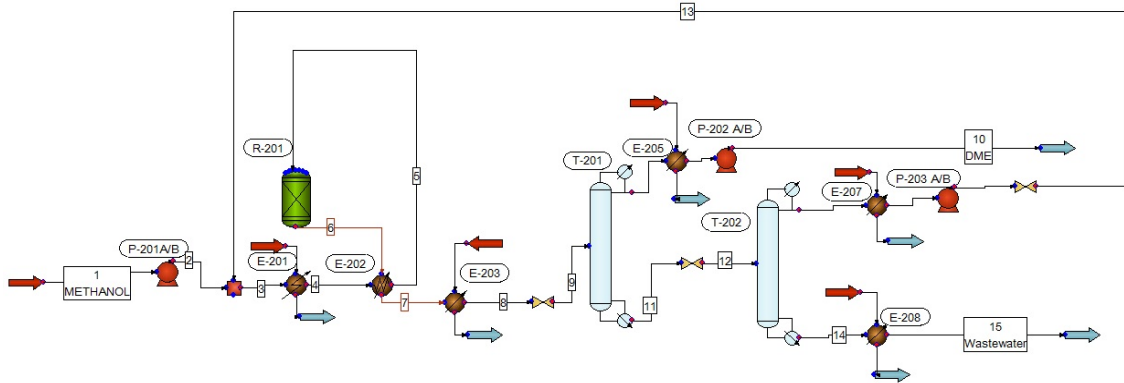
DME üretim prosesine ait CHEMCAD 7.1.4 yazılımı ile oluşturulmuş proses akış diyagramı, Şekil 1'de gösterilmiştir. Benzetim çalışmasında UNIFAC termodinamik modeli seçilmiştir. Bundan başka, proses akış şeması oluşturulurken aşağıdaki durumlar göz önüne alınmıştır:

Tesisin yılda 7200 saat çalıştığı ve %99,8 (ağır.) saflıkta 42.985 ton/yıl kapasite ile DME ürettiği kabul edilmiştir.

Reaktör (R-201) olarak kinetik reaktör (KREA) türünden piston akışlı reaktör (PFR) tipi seçilmiş, bu reaktörün izotermal olarak çalıştığı varsayılmış ve metanolün DME'e dönüşüm oranı %80 alınmıştır.

Distilasyon kolonlarının (T-201 ve T-202) simülasyonu için SHORTCUT (SHOR) kolon tipi seçilmiştir.

Şekil 1'de ekran görüntüsü verilen DME üretim süreci şu şekilde gerçekleşmektedir: Saf metanol (Akım 1), geri dönen reaktan (Akım 13) ile birleştirilmekte ve reaktöre gönderilmeden önce buharlaştırılmaktadır. Metanolün reaktördeki dönüşümü oranı % 80'dir.



Şekil 1. Dimetil eter (DME) üretim prosesinin CHEMCAD 7.1.4 ile benzetimine ait ekran görüntüsü.

Reaktör çıkış akımı (Akım 7), iki distilasyon kolonundan (T-201 ve T-202) ilkinde gönderilmeden önce soğutulmaktadır. DME ürünü ilk distilasyon kolonunun (T-201) üst kısmından alınmaktadır. İkinci distilasyon kolonu (T-202) ise, reaksiyon ürünü olan suyu, reaksiyona girmeyen metanolden ayırmak için kullanılmaktadır. Bunun sonucunda, metanol akımı, prosesin başlangıcına geri döndürülürken, su akımı atık su arıtma ünitesine gönderilmektedir.

2.2 Ekipman modül yaklaşımına dayalı CAPCOST yazılımının DME tesisine ait maliyetlerin kestiriminde kullanılması

Bir kimyasal tesisin yatırım maliyeti, ekipmanların satın alma maliyetlerinin dışında başka birçok maliyeti de içermektedir. Ekipman modül maliyet tekniği, yeni bir kimyasal tesisin yatırım maliyetinin kestiriminde kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bu yöntemde, bazı referans şartlara göre ekipmanların satın alma maliyetlerinden yararlanılarak hesap yapılmaktadır. Referans şartlardan sapma durumunda maliyetler spesifik ekipman tipi, sistem basıncı ve yapı malzemesi cinsine dayalı olan çeşitli çarpım faktörleriyle düzeltilmektedir. Bir kimya tesisinin yatırım maliyetinin tahmini için, yatırım maliyetlerinin yıllara göre güncellenmesinde *Kimya Mühendisliği Tesis Maliyet İndeksinden (The Chemical Engineering Plant Cost Index, CEPCI)* yararlanılmaktadır. Bu indeks, tesisin maliyetlendirilmesi esnasında enflasyondan kaynaklanan ekonomik değişikliklerin hesaba katılmasında kullanılmaktadır. Simülasyonu gerçekleştirilen DME üretim tesisindeki her bir ekipmanın satın alma maliyeti (C_P), çıplak modül maliyeti (C_{BM}) ve tesisin toplam yatırım maliyeti (C_{TM}) kestirimi CAPCOST yazılımı ile hesaplanmıştır. Ekipman maliyetlerinin ve tesisin toplam yatırım maliyetinin hesaplanmasında 2017 yılı mart ayına ait CEPCI değeri: 562,1 kullanılmıştır (Marcoberardino ve ark., 2018).

3. Bulgular

3.1 Simülasyon ve analiz

DME üretim prosesinin CHEMCAD 7.1.4 yazılımı kullanılarak yapılan benzetim çalışması sonucunda elde edilen akım bilgileri Çizelge 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Akım bilgilerini içeren CHEMCAD benzetim raporu

Stream No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Name	METHANOL							
-- Overall --								
Temp C	25.0000	26.2015	47.6994	154.0000	250.0000	364.0000	283.6020	100.0000
Pres bar	1.0000	15.5000	15.2000	15.1000	14.7000	13.9000	13.8000	13.4000
Mass flow kg/h	8366.3457	8366.3457	10463.5039	10463.5039	10463.5039	10463.5117	10463.5117	10463.5117
Flow rates in kg/h								
Methanol	8321.3076	8321.3076	10364.5225	10364.5225	10364.5225	2074.2246	2074.2246	2074.2246
Water	45.0375	45.0375	69.0328	69.0328	69.0328	2399.5652	2399.5652	2399.5652
Dimethyl Ether	0.0000	0.0000	29.9489	29.9489	29.9489	5989.7222	5989.7222	5989.7222
Component mass %								
Methanol	99.461681	99.461681	99.054033	99.054033	99.054033	19.823405	19.823405	19.823405
Water	0.538317	0.538317	0.659748	0.659748	0.659748	22.932693	22.932693	22.932693
Dimethyl Ether	0.000000	0.000000	0.286222	0.286222	0.286222	57.243896	57.243896	57.243896

Stream No.	9	10	11	12	13	14	15
Name		DME					Wastewater
-- Overall --							
Temp C	92.0016	45.8530	151.3648	139.0646	121.9427	167.2564	50.0000
Pres bar	10.4000	11.4000	10.5000	7.4000	15.5000	7.6000	1.2000
Mass flow kg/h	10463.5117	5970.1787	4493.3340	4493.3335	2097.1587	2396.1746	2396.1746
Flow rates in kg/h							
Methanol	2074.2244	10.3711	2063.8530	2063.8530	2043.2146	20.6385	20.6385
Water	2399.5652	0.0336	2399.5315	2399.5313	23.9953	2375.5361	2375.5361
Dimethyl Ether	5989.7227	5959.7739	29.9489	29.9489	29.9489	0.0000	0.0000
Component mass %							
Methanol	19.823404	0.173715	45.931444	45.931450	97.427756	0.861310	0.861310
Water	22.932693	0.000563	53.402030	53.402030	1.144182	99.138689	99.138689
Dimethyl Ether	57.243901	99.825716	0.666518	0.666518	1.428069	0.000000	0.000000

Buna göre, yılda 7200 saat çalıştığı kabul edilen procesten 8366,35 kg/saat’lik metanol (%99,5 (ağır.)) beslemesi temelinde yapılan simülasyon çalışması sonucu 5970,18 kg/saat DME eldesi gerçekleştirilmiştir. Bir başka ifadeyle, 42.985 ton/yıl %99,8 (ağır.) saflıkta, DME elde edilmiştir. Procesteki T-202 nolu kolonun baş ürünü olarak ağırlıkça %97,42 saflıkta 2097,16 kg/saat’lik metanol akımı geri kazanılabilmiş ve reaktan olarak kullanılmak üzere prosesin başlangıç aşamasına geri döndürülmüştür. T-202 nolu kolonda taban ürün olarak çıkan 2396,17 kg/saat debideki su akımı ise, içerdiği eser miktardaki metanolü (ağırlıkça %0,86) uzaklaştırmak için atık su arıtma ünitesine gönderilmiştir. DME üretim tesisindeki her bir ekipmanın satın alma maliyeti (C_P), çıplak modül maliyeti (C_{BM}) ve tesisin toplam yatırım maliyeti (C_{TM}) kestirimi CAPCOST yazılımı ile

hesaplanmıştır ve sonuç raporu Çizelge 2’de sunulmuştur.

Çizelge 2. DME prosesinin yatırım maliyeti kestirim sonuçları

Exchangers	Exchanger Type	Material of Construction	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost
E-201	Floating Head	Carbon Steel / Carbon Steel	\$ 357.698	\$ 1.186.935
E-202	Floating Head	Carbon Steel / Carbon Steel	\$ 468.480	\$ 1.572.551
E-203	Floating Head	Carbon Steel / Carbon Steel	\$ 361.348	\$ 1.209.610
E-205	Fixed, Sheet, or U-Tube	Carbon Steel / Carbon Steel	\$ 334.376	\$ 1.107.508
E-207	Floating Head	Carbon Steel / Carbon Steel	\$ 259.303	\$ 853.748
E-208	Floating Head	Carbon Steel / Carbon Steel	\$ 259.319	\$ 855.139
Pumps (with drives)	Pump Type	Material of Construction	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost
P-201	Reciprocating	Carbon Steel	\$ 721.804	\$ 2.425.417
P-202	Centrifugal	Carbon Steel	\$ 104.074	\$ 339.352
P-203	Centrifugal	Carbon Steel	\$ 136.323	\$ 473.254
Reactors	Type	Material of Construction	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost
R-201	Autoclave	Carbon Steel	\$ 780.680	\$ 3.122.720
Towers	Tower Description	Material of Construction	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost
T-201	Carbon Steel Sieve Trays	Carbon Steel	\$ 402.051	\$ 889.033
T-202	Carbon Steel Sieve Trays	Carbon Steel	\$ 473.122	\$ 952.627
Total Bare Module Cost				\$ 14.987.894
Total Module Cost (C_{TM})				\$ 17.685.714

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, metanolden yılda yaklaşık 43.000 ton üretim kapasiteli bir DME tesisinin proses simülasyonu yapılmış ve yatırım maliyeti kestirimi hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada sentez gazından metanol üretim aşamasının yer almadığı göz önüne alındığında, metanolden DME üretim prosesinin belirlenen kapasitesi için; toplam ekipman satın alma maliyeti $\sum C_P$, 4.658.578 \$, toplam çıplak modül maliyeti $\sum C_{BM}$ 14.987.894 \$ ve toplam yatırım maliyeti C_{TM} yaklaşık 18 milyon \$ (17.685.714 \$) olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma kapsamında gerek kimya mühendisliği öğretim faaliyetlerinde gerekse ticarileşme potansiyeli olan kimyasal proseslerin başlangıç tasarımlarında paket yazılımların kolaylaştırıcı nitelikte olduğu DME’in metanolden üretim süreci üzerinden CHEMCAD ve CAPCOST yazılımları kullanılarak gösterilmiştir. Bundan başka, gelecek çalışmada DME üretimi için sentez gazının eldesinden başlanarak metanol üretimi ve sonrasında olarak DME’in iki aşamalı eldesinin simülasyonu ve termoekonomik analizi gerçekleştirilebilir. Sonuç olarak, simülasyon yazılımları kullanılarak yapılan bu ön analiz çalışmasının, daha detaylı tasarımların ve farklı kimyasal proseslerin simülasyonunun yapılmasına katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

Kaynaklar

- Azizi Z., Rezaeimanesh, M., Tohidian, T., & Rahimpour, M.R., (2014). Dimethyl ether: a review of technologies and production challenges. *Chemical Engineering and Processing*, 82,150–172.
- Bondiera, J., & Naccache, C.,1991. Kinetics of methanol dehydration in dealuminated h-mordenite: model with acid and basic active centres. *Applied Catalysis*, 69,139–148.
- Chen, W.H. Lin, B.J., Lee, H.M., & Huang, M.H., (2012). One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO₂ with high space velocity. *Applied Energy*, 98, 92.
- Cho, W., Song, T., Mitsos, A., McKinnon, J.T., Tolsma, J.E., Denholm, D., Park, T., Ko, G.H., & Tolsma, J.E., (2009). Optimal design and operation of a natural gas tri-reforming reactor for

- DME synthesis. *Catalysis Today*, 139, 261-267.
- Gadek, M., Kubica, R., & Jedrysik, E., (2013). *Production of Methanol and Dimethyl ether from biomass derived syngas: a comparison of the different synthesis pathways by means of flowsheet simulation*. The 23rd European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE 23), June 9–12, 2013 Lappeenranta, Finland.
- Hayer, F., Bakhtiary-Davijany, H., Myrstad, R., Holmen, A., Pfeifer, P., & Venvik, H.J., (2013). Characteristics of integrated micro packed bed reactor-heat exchanger configurations in the direct synthesis of dimethyl ether. *Chemical Engineering and Processing*, 70, 77–85.
- Marcobertardino G.D., Vitali, D., Spinelli, F., Binotti, M., & Manzolini, G., (2018). Green hydrogen production from raw biogas: a techno-economic investigation of conventional processes using pressure swing adsorption unit. *Processes*, 6(19), 1-23.
- Ng, K.L., Chadwick, D., & Toseland, B.A., (1999). Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3587-3592.
- Ogawa, T., Inoue, N., Shikada, T., & Ohno, Y., (2003). Direct Dimethyl Ether Synthesis. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12(4), 219-227.
- Raouf, F., Taghizadeh, M., Eliassi, A., & Yaripour, F., (2008). Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over γ -alumina. *Fuel*, 87, 2967–2971.
- Ren, E., Wang, J.F., & Li, H.S., (2006). Direct mass production technique of dimethyl ether from synthesis gas in a circulating slurry bed reactor. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 159, 489–492.
- Tokay, K.C., Dogu, T., & Dogu, G., (2012). Dimethyl ether synthesis over alumina based catalysts. *Chem. Eng. J.*, 184, 278-285.
- Turton R, Richard C. B., Whiting W.B, Shaeiwitz J.A, & Bhattacharyya D., (2012). *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*, Prentice Hall, 4th Edition, Appendix B. 62 p. Michigan, USA.
- Yang, G., Thongkam, M., Vitidsant, T., Yoneyama, Y., Tan, Y., & Tsubaki, N., (2011). A double shell capsule catalyst with core–shell-like structure for one-step exactly controlled synthesis of dimethyl ether from CO₂ containing syngas. *Catal. Today*, 171, 229-235.
- Yoon, E.S., & Han, C., (2009). *A Review of Sustainable Energy – Recent Development and Future Prospects of Dimethyl Ether (DME)*. 10th International Symposium on Process Systems Engineering, PSE2009, 16 - 20 Ağustos 2009, Salvador-Bahia, Brezilya.
- Zhang, L., Wang, J., Wu, P., Hou, Z., Fei, J., & Zheng, X., (2010). Synthesis of dimethyl ether via methanol dehydration over combined Al₂O₃-HZSM-5 solid-acids. *Chin. J. Catal.*, 31, 987-992.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Araştırma Makalesi/Research Article

Karbon Destekli Pd Nanokatalizörü Üzerinde Elektrokisitlenme Parametrelerinin İncelenmesi

Yonca YILMAZ¹, Murat YURDİGÜL¹, Aykut ÇAĞLAR¹, Berdan ULAŞ¹, Hilal KIVRAK^{1*}

¹Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Van, Türkiye

*e-mail: hilalkivrak@yyu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: Ekim 2018
Kabul: Nisan 2019
Online Yayınlanma Mayıs 2019

Anahtar Kelimeler

formik asit,
yakıt pili,
katalizör,
paladyum

Öz: Son zamanlarda nanoteknolojinin gelişimi ile birlikte yakıt pili sistemlerinin değişik alanlarda ve özellikle araçlarda kullanımlarının artması, buna bağlı olarak enerji üretimi için dünya çapında rağbet görmeye başlamaları, yakıt pillerinin yakın gelecekte daha yaygın kullanılacaklarına işaretler. Bu çalışmada ise doğrudan formik asit yakıt pili için Vulcan-XC72R destekli Pd (Pd/Vulcan-XC72R) NaBH₄ indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Yürütülen bu çalışmanın amacı formik asit elektrokisitasyonu için sentezlenen anot katalizörün aktivitesinin; potansiyel aralık, tarama hızı ve elektrot yüzeyine aktarma miktarı gibi parametrelerden nasıl etkilendiğini ortaya koymaktır. Bu parametreler dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) uygulanarak optimize edilmiştir. Çalışılan potansiyel aralıklar arasında en iyi kütle aktivite değeri -0.23-1 V aralığında kaydedilmiştir. Optimum tarama hızı 50 mV/s olarak tespit edilmiştir. Son olarak optimum yüzeye aktarma miktarı 2 µl olarak bulunmuştur. -0.23-1 V potansiyel aralık, 50 mV/s tarama hızı ve 2 µl yüzeye aktarma miktarı için Pd/Vulcan-XC72R üzerinde formik asit elektrokisitasyon aktivitesi 316.3 mA/mg Pd olarak rapor edilmiştir.

Investigation of Electrostatic Parameters on Carbon Supported Pd Nanocatalyst

Article Info

Received: October 2018
Accepted: April 2019
Online Published May 2019

Keywords

formic acid,
fuel cell,
catalyst,
palladium

Abstract: Recently, with the development of nanotechnology, the use of fuel cell systems in different fields and especially in vehicles, and therefore the worldwide demand for energy production, indicates that fuel cells will be used in the near future. In this study, Vulcan-XC72R supported Pd (Pd/Vulcan-XC72R) was directly synthesized by NaBH₄ reduction method for formic acid fuel cell. The aim of this study is to determine how the prepared anode catalyst for formic acid electrooxidation is affected by parameters such as potential range, scan rate and the transferred catalyst sludge amount to electrode surface. These parameters are optimized by using cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Among the studied potential ranges, the best mass activity value was recorded in the range -0.23-1 V. Optimum scan rate is reported as 50 mV/s. Finally, the optimum catalyst amount transferred to surface was found to be 2 µl. The formic acid electrooxidation activity on Pd / Vulcan-XC72R was found to be 316.3 mA/mg Pd for Pd/Vulcan-XC72R at a potential range of -0.23-1 V, scan rate of 50 mV/s and a catalyst transfer amount of 2 µl.

1. Giriş

Yenilenebilir enerji, kaynağı doğada olan ve tükenme tehlikesi olmayan enerjidir. Fosil yakıtlar; artan nüfus ve gelişen sanayinin doğal bir sonucu olarak aşırı kullanılarak tükenme tehlikesiyle karşı karşıya gelmiştir (Kivrak ve Ulas 2017). Yakıt pilleri temiz, sessiz, hareketli parça içermeme ve yüksek verimlilik gibi avantajlarından dolayı bahsedilen enerji açığını kapatmak için potansiyeli yüksek cihazlardır (Kivrak ve ark., 2018).

Çeşitli yakıt pilleri arasından, doğrudan formik asit yakıt pilleri (DFAYP) depolama kolaylığı (Ustolin ve Taccani 2018), zehirli (Ulas ve ark., 2018) ve yanıcı olmaması (Sulaiman ve ark., 2018) gibi bazı özelliklerden dolayı araştırmacılar tarafından ilgi görmektedir. 1960'lı yıllardan itibaren formik asit oksidasyonunun mekanizmasının anlaşılması ve oksidasyon kinetiğinin iyileştirilmesiyle ilgili çalışmalar devam etmektedir (Kivrak ve ark., 2018, Nguyen ve ark., 2018). Ayrıca, DFAYP'nin verimini arttırmak için yüksek aktivite ve kararlılıkta anot katalizör geliştirilmesi gerekliliği ortadadır.

Pt ve Pd küçük moleküllerin sentezlerinde ve oksitlenmesinde sıkça kullanılan geçiş metallere aittir. Ancak Pt katalizör olarak kullanıldığında en sık karşılaşılan problem CO zehirlenmesi kaynaklı katalizör aktivitesinin düşmesidir (He ve ark., 2017, Çögenli ve Yurtcan 2018). Pd ise katalitik performansının ve CO toleransının daha yüksek olması nedeniyle formik asit elektrokatalizasyonu açısından daha çok tercih edilmektedir (Chang ve ark., 2014, Kivrak ve ark., 2018). Ayrıca daha ucuz metallerin eklenmesiyle maliyetin düşürülebilmesi, Pd katalizörünü daha cazip hale getirmektedir. CO zehirlenmesini bertaraf etmek için iki metali veya üç metali olarak hazırlanan katalizörler, araştırmacılar arasında yoğun ilgi görmektedir. Bu çalışmalar CO zehirlenmesini engelleyerek, katalizör yüzey ve yapı modifikasyonu yoluyla aktivitesinin iyileşmesini amaçlamaktadır (Caglar ve ark., 2018). Son yıllarda formik asit elektrokatalizasyonunda kullanılan Pd temelli katalizörler; Au-Pd (Bergamaski ve ark., 2006), Pd-Mo (Zou ve Gonzalez 1992), Pd-Ta (Amadelli ve ark., 1983), Pd-V (Li ve Pickup 2007), Pd-Nb (Amadelli ve ark., 1983, Sen Gupta ve ark., 2003) Pd-Ti (Amadelli ve ark., 1983), Pd-Hf (Amadelli ve ark., 1983), Pd-Zr (Amadelli ve ark., 1983), Pd-Cr (Amadelli ve ark., 1983), Pd-W (Amadelli ve ark., 1983), Co-Pd (Veisz ve Kiraly 2003, Jung ve ark., 2009, Kivrak ve ark., 2009), Pd-AuNp (Braesch ve ark., 2018), Pt-Pd (Nguyen ve ark., 2018), NiPd (Gunji ve ark., 2018), Pd(NH₃) (Asanova ve ark., 2013), PdAg (Huang ve ark., 2018), Ru/Pd(poly), Pd-Fe (Xiao ve ark., 2018) olarak sıralanabilir. Değişik metallerle oluşturulan katalizör sistemlerinin yanı sıra destek malzemeleri de yüksek aktivite için önem arz etmektedir. Bu çalışmada, NaBH₄ indirgeme yöntemi ile Pd-Karbon (Vulcan-XC72R) sentezlendi. Pd/Vulcan-XC72R üzerinde dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile formik asit elektrokatalizasyon aktivitesini etkileyen parametreler incelendi.

2. Materyal ve Yöntem

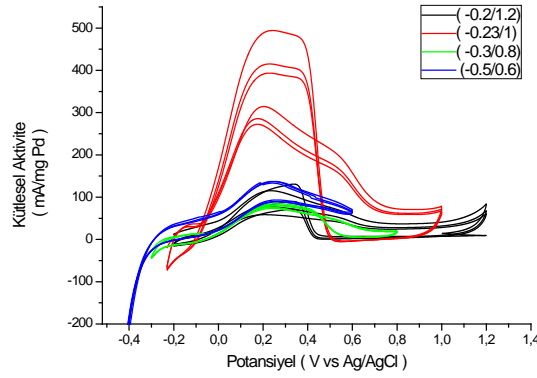
Çalışmada kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta olup, Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. %10'luk Pd katalizörü NaBH₄ indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır. Vulcan XC72R destekli Pd katalizörünü hazırlamak için ilk önce K₂PdCl₄ tuzu ve Vulcan XC72R, saf su içerisinde çözüldü. Daha sonra çözeltiye belirli miktarda NaBH₄ eklenerek bir süre karıştırıcıya konuldu. Ardından karışım; yıkama, süzme ve kurutma işlemlerine tabi tutuldu. Kurutma işlemi, 24 saat boyunca 85°C'de uygulandı. Çalışma elektrotunu (camsı karbon) modifiye etmek için 5 mg katalizör 1 ml Nafyon çözeltisi içinde ultrasonik su banyosunda çözüldü. Elde edilen katalizör çamuru 3 mm çapındaki camsı karbon elektrot üzerine damlatıldı ve elektrotlar kurutuldu.

Elektrokimyasal ölçümler farklı teknikler kullanılarak yapıldı. Bu teknikler arasında CV, CA ve EIS bulunmaktadır. Bütün elektrokimyasal ölçümler 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde CHI 660 E cihazı kullanıldı. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşı elektrot olarak da Pt tel kullanıldı. Yapılan literatür taraması sonucunda Pd yüzeyinde formik asit elektrokatalizasyonu için yaygın olarak kullanılan potansiyel aralıklar belirlenmiştir. Buna göre CV ölçümleri; (-0.2 V -1.2 V), (-0.23 V - 1 V), (-0.3 V -0.8 V) ve (-0.5 V - 0.6 V) aralıklarında gerçekleştirilmiştir. CA ölçümlerinde potansiyel 1 V, 1.3 V ve 1.5 V'ta sabit tutularak zamana karşı akım eğrileri kaydedilmiştir. EIS ölçümleri ise 0.5 V-1 V aralığında gerçekleştirilmiştir.

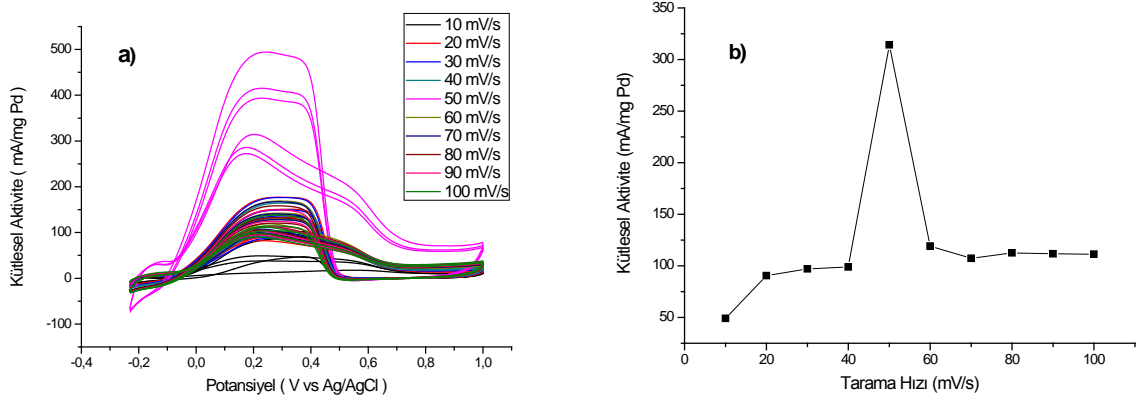
3. Bulgular

Bu çalışmada, Pd/Vulcan-XC72R katalizörünün formik asit elektrooksidasyonu için optimum potansiyel aralığı, tarama hızı ve elektrot yüzeyine katalizör çamuru ekleme miktarı araştırılmıştır. Optimum potansiyel aralığını belirlemek için; (-0.2 V -1.2 V), (-0.23 V - 1 V), (-0.3 V -0.8 V) ve (-0.5 V - 0.6 V) potansiyel aralıkları, tarama hızı için 10-100 mV/s, yüzeye aktarma oranları için ise 0.5-7 μ l aralıkları araştırılmıştır.

Şekil 1’de, Pd/Vulcan-XC72R katalizörü ile modifiye edilen çalışma elektrotu için farklı potansiyel aralıklarında elde edilen voltamogramlar gösterilmiştir. Buna göre en yüksek kütleli aktivite değerine -0.23 V-1 V potansiyel aralığında ulaşıldığı görülmüştür. Bu aralıkta kütleli aktivite 314.2 mA/mg Pd iken, buna en yakın aktiviteye ulaşılan potansiyel aralık 136.6 mA/mg Pd ile -0.5 V-0.6 V aralığı olmuştur. Şekil 1’den görüldüğü üzere kaydedilen voltamogramların ileri taramalarında görülen piklerin hepsi 0.2 V civarında bulunmaktadır. Bu durum formik asit elektrooksidasyon reaksiyonunun dehidrojenasyon yoluyla gerçekleştiğine işaret etmektedir (Bulut ve ark., 2018).



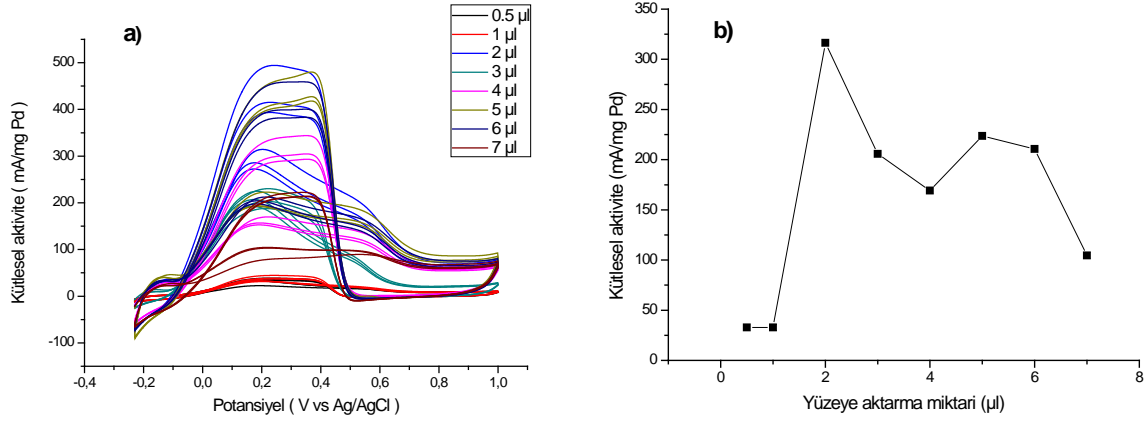
Şekil 1. Pd/Vulcan-XC72R katalizörü modifiye edilen elektrot için 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



Şekil 2. Pd/Vulcan-XC72R katalizörü modifiye edilen elektrot için 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde a) farklı tarama hızları ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ve b) tarama hızlarına göre maksimum kütleli aktiviteler.

Pd/Vulcan-XC72R yüzeyinde formik asit elektrooksidasyonuna tarama hızının etkisi Şekil 2’de gösterilmiştir. Potansiyel aralık optimizasyonu için gerçekleştirilen deneylerde en iyi sonuca -0.23 V -1 V aralığında ulaşıldığı için tarama hızı optimizasyonu deneyleri aynı aralıkta yürütülmüştür. 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 mV/s tarama hızları için Pd/Vulcan-XC72R üzerinde formik asit elektrooksidasyon kütleli aktiviteleri sırasıyla 49.0, 90.6, 97.0, 98.9, 314.2, 119.2, 107.3, 112.6,

111.7 ve 111.4 mA/mg Pd olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan en yüksek aktiviteye 50 mV/s tarama hızında ulaşıldığı açıkça görülmektedir (Şekil 2b). Artan tarama hızlarında, ileri pik potansiyelinin pozitif kayma gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu durum, Pd/Vulcan-XC72R üzerinde formik asit elektrokisitasyonunun tersinmez bir proses olmasıyla açıklanmıştır (Sahin ve Kivrak 2013).



Şekil 3. Pd/Vulcan-XC72R katalizörü modifiye edilen elektrot için 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde a) farklı yüzele aktarma miktarları ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ve b) yüzele aktarma miktarına göre kütlesele aktivitelele.

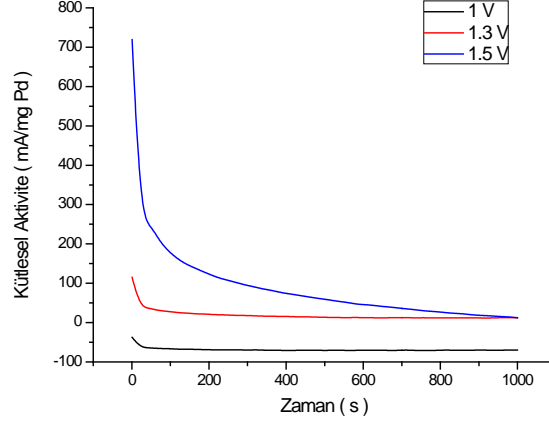
Şekil 3'te Pd/Vulcan-XC72R katalizörünün yüzele aktarma miktarında en iyi değeri bulmak için tarama hızı ve potansiyel aralık sabit tutulup, yüzele katalizör çamuru aktarma miktarı değiştirilmiştir. Yapılan çalışmada yüzele ekleme miktarları 0.5-7 µl arasında değiştirilmiştir. Sonuç olarak, Şekil 3b'den açıkça görülebileceği gibi, 2 µl katalizör çamuru ekleme miktarıyla maksimum kütlesele aktiviteye ulaşılmıştır (316.3 mA/mg Pd). 2 µl katalizör çamuru ekleme miktarı dışında elde edilen kütlesele aktivitelele 0.5, 1, 3, 4, 5, 6 ve 7 µl için sırasıyla 32.9, 32.8, 205.8, 169.2, 223.7, 210.7, 104.6 olarak bulunmuştur. Tablo 1'den, en düşük başlangıç potansiyeline 2 µl yüzele aktarma miktarı ile ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum 2 µl yüzele aktarma miktarıyla, Pd yüzeyinin daha az zehirlenmesi ile açıklanabilir (Sahin ve ark., 2015).

Çizelge 1. Yüzele aktarma miktarına göre CV piklerinin analizi

Katalizör	Yüzele aktarma miktarı (µl)	Kütlesele aktivite (mA/mg Pd)	Başlangıç potansiyeli (V)	Pik potansiyeli (V)
Pd/Vulcan-XC72R	0.5	32.9	-0.07	0.24
	1	32.8	-0.06	0,23
	2	316.3	-0.11	0.20
	3	223.7	-0.08	0.22
	4	169.2	-0.07	0.22
	5	223.7	-0.08	0.21
	6	210.7	-0.08	0.21
	7	104.6	-0.08	0.23

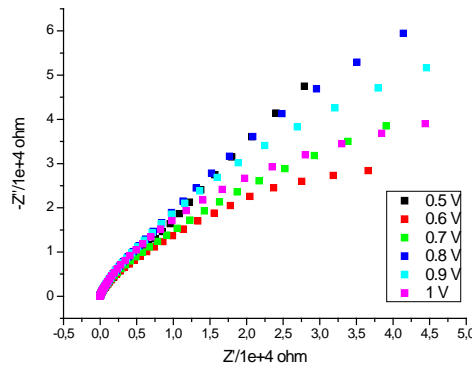
Hazırlanan katalizörün kararlılığı ve katalitik aktivitesi, CA metodu kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 4'de; 1 V, 1.3 V ve 1.5 V potansiyelinde 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisi içinde Pd /Vulcan-XC72R malzemesinin CA sonuçları verilmiştir. Akım değerelele, kullanılan Pd miktarına göre

normalize edilmiştir. 1.5 V potansiyelinde en yüksek başlangıç akımı gözlemlenmiştir ama başlangıç akımında keskin bir düşüş söz konusudur. Başlangıç akımındaki bu keskin düşüş katalizör yüzeyindeki ara ürünlerin varlığına atfedilebilir (Sahin ve Kivrak 2013). 1000 saniye sonunda 1.3 V'de gözlenen akım (12.45 mA/mg Pd), 1.5 V'de ölçülen akımdan (12.18 mA/mg Pd) daha büyüktür. Ayrıca, 1.3 V CA eğrilerinden başlangıç akımındaki düşüşün 1.5 V'dakine göre gözle görülebilir oranda daha az olduğu görülmektedir. Bu yüzden Pd/Vulcan-XC72R katalizörü en uzun ve yüksek kararlılık 1.3 V potansiyelde elde edilmiştir. 1 V altındaki potansiyelerde ise negatif akım değerlerine ulaşılmıştır.



Şekil 4. Pd/Vulcan-XC72R katalizörü modifiye edilen elektrot için 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde farklı akım değerleriyle elde edilen dönüşümlü voltamogram.

EIS sonuçlarından elde edilen Nyquist eğrileri, formik asit elektrokisitasyonu için en uygun potansiyeli belirlemek için kullanılmıştır. Nyquist eğrilerinin şeklinin genellikle yarım daire olduğu ve bu yarım dairelerin çapının yük transfer direnciyle ve dolayısıyla kullanılan elektrokatalizörlerin elektrokatalitik aktivitesiyle ilişkili olduğu bilinmektedir (Ren ve ark., 2017). Başka bir deyişle, yarım daire çapı azaldıkça, yük transfer direnci azalır ve böylece elektro katalitik aktivite artar (Moghaddam ve Easton 2018). Şekil 5'ten görüldüğü üzere uygulanan potansiyel değiştikçe katalizörün impedans davranışı farklılık göstermektedir. Şekil 5'ten açıkça görüleceği üzere, en az yük transfer direncine 0.6 V potansiyelde ulaşılmıştır. Dolayısıyla formik asit elektrokisitlenmesi için en yüksek elektro katalitik aktivite 0.6 V potansiyelde elde edilmiştir. Bu durum 0.6 V potansiyelde katalizörün karbonlu bileşikler tarafından daha az zehirlendiğine işaret etmektedir (Otomo ve ark., 2004). Ayrıca, bu potansiyel değeri CV'de bulunan optimum potansiyel aralık ile paralellik göstermektedir.



Şekil 5. Pd/Vulcan-XC72R katalizörü modifiye edilen elektrot için 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde farklı elektro katalitik aktivite değerleri ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

4. Tartışma ve Sonuç

DFAYP çalışmasında Pd/Vulcan-XC72R katalizörü NaBH₄ yöntemiyle sentezlenmiştir. Anot katalizörünün aktivitesinin potansiyel aralık, tarama hızı ve yüzeye aktarma miktarlarından ne ölçüde etkilendiğini ortaya koyulmuştur. Pd/Vulcan-XC72R üzerinde formik asit elektrokatalizasyonu için; en iyi potansiyel aralık -0.23 V-1 V, optimum tarama hızı 50 mV/s ve elektrot yüzeyine aktarılan katalizör miktarı 2 µl olarak bulunmuştur. Optimize edilen bu parametrelerde alınan ölçüm sonucunda 316.3 mA/mg Pd kütsel aktiviteye ulaşılmıştır. Yapılan CA ölçümlerinde ise en yüksek ve uzun süreli kararlılığa 1.3 V potansiyelinde ulaşılmıştır. EIS ölçümünden, en yüksek elektro katalitik aktivite değerine 0.6 V'da ulaşılmıştır. Pd/Vulcan-XC72R üzerinde formik asit elektrokatalizasyonunun parametrik incelemesinden, Pd/Vulcan-XC72R'nin DFAYP'ler için umut vaat edici bir anot katalizör olduğu düşünülmektedir.

Teşekkür

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü'ne, FYL-2016-5224 kodlu "Formik Asit Elektrokatalizasyonu İçin Hazırlanan Karbon Nanotüp Destekli CoAuPd Nanokatalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı proje ile yayıncımıza destek sağladığı için teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Amadelli, R., Markovic, N., Adzic, R., & Yeager E., (1983). Oxygen Reduction On Electrode Surfaces Modified By Underpotential Deposited Species - Thallium On Gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 159(2), 391-412.
- Asanova, T. I., Asanov, I. P., Kim, M.-G., Gerasimov, E. Y., Zadesenets, A. V., Plyusnin, P. E. & Korenev S. V., (2013). On formation mechanism of Pd-Ir bimetallic nanoparticles through thermal decomposition of [Pd(NH₃)₄][IrCl₆]. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(10), 1994.
- Bergamaski, K., Pinheiro, A. L. N., Teixeira-Neto, E., & Nart, F. C., (2006). Nanoparticle size effects on methanol electrochemical oxidation on carbon supported platinum catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39), 19271-19279.
- Braesch, G., Bonnefont, A., Martin, V., Savinova, E. R., & Chatenet, M., (2018). Borohydride oxidation reaction mechanisms and poisoning effects on Au, Pt and Pd bulk electrodes: From model (low) to direct borohydride fuel cell operating (high) concentrations. *Electrochimica Acta*, 273, 483-494.
- Bulut, A., Yurderi, M., Alal, O., Kivrak, H., Kaya, M., & Zahmakiran, M., (2018). Synthesis, characterization, and enhanced formic acid electrooxidation activity of carbon supported MnOx promoted Pd nanoparticles. *Advanced Powder Technology*, 29(6), 1409-1416.
- Caglar, A., Sahan, T., Cogenli, M. S., Yurtcan, A. B., Aktas, N., & Kivrak H., (2018). A novel Central Composite Design based response surface methodology optimization study for the synthesis of Pd/CNT direct formic acid fuel cell anode catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(24), 11002-11011.
- Chang, J., Li, S., Feng, L., Qin X., & Shao, G., (2014). Effect of carbon material on Pd catalyst for formic acid electrooxidation reaction. *Journal of Power Sources*, 266, 481-487.
- Çögenli, M. S., & Yurtcan, A. B., (2018). Catalytic activity, stability and impedance behavior of PtRu/C, PtPd/C and PtSn/C bimetallic catalysts toward methanol and formic acid oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10698-10709.
- Gunji, T., Wakabayashi, R. H., Noh, S. H., Han, B., Matsumoto, F., DiSalvo, F. J., & Abruña, H. D., (2018). The effect of alloying of transition metals (M = Fe, Co, Ni) with palladium catalysts on the electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 283, 1045-1052.
- He, J., Shen, Y., Yang, M., Zhang, H., Deng, Q. & Ding, Y., (2017). The effect of surface strain on the CO-poisoned surface of Pt electrode for hydrogen adsorption. *Journal of Catalysis*, 350, 212-217.

- Huang, L., Yang, J., Wu, M., Shi, Z., Lin, Z., Kang, X., & Chen, S., (2018). PdAg@Pd core-shell nanotubes: Superior catalytic performance towards electrochemical oxidation of formic acid and methanol. *Journal of Power Sources*, 398, 201-208.
- Jung, C., Sanchez-Sanchez, C. M., Lin, C.-L., Rodriguez-Lopez, J. & Bard A. J., (2009). Electrocatalytic activity of Pd-Co bimetallic mixtures for formic acid oxidation studied by scanning electrochemical microscopy. *Analytical Chemistry*, 81(16), 7003-7008.
- Kivrak, H., Atbas, D., Alal, O., Çögenli, M. S., Bayrakceken, A., Mert, S. O., & Sahin, O., (2018). A complementary study on novel PdAuCo catalysts: Synthesis, characterization, direct formic acid fuel cell application, and exergy analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Kivrak, H., Mastalir, A., Kiraly, Z. & Uner, D., (2009). Determination of the dispersion of supported Pt particles by gas-phase and liquid-phase measurements. *Catalysis Communications*, 10(6), 1002-1005.
- Kivrak, H., & Ulas, B., (2017). Doğrudan metanol yakıt pili karbon destekli Pt-Ru anot katalizörlerinin sıralı indirgeme yöntemi ile sentezi ve geliştirilmesi. *Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences*, 22(1), 21-32.
- Li, G. C., & Pickup, P. G., (2007). Decoration of carbon-supported Pt catalysts with Sn to promote electro-oxidation of ethanol. *Journal of Power Sources*, 173(1), 121-129.
- Moghaddam, R. B., & Easton, E. B., (2018). Impedance spectroscopy assessment of catalyst coated Nafion assemblies for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 292, 292-298.
- Nguyen, V.-T., Tran, Q. C., Quang, N. D., Nguyen, N.-A., Bui, V.-T., Dao, V.-D. & Choi H.-S., (2018). N-doped Cd/PtPd nanonetwork hybrid materials as highly efficient electrocatalysts for methanol oxidation and formic acid oxidation reactions. *Journal of Alloys and Compounds*, 766, 979-986.
- Otomo, J., Li, X., Kobayashi, T., Wen, C.-J., Nagamoto, H., & Takahashi, H., (2004). AC-impedance spectroscopy of anodic reactions with adsorbed intermediates: electro-oxidations of 2-propanol and methanol on carbon-supported Pt catalyst. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 573(1), 99-109.
- Ren, Y. J., Anisur, M. R., Qiu, W., He, J. J., Al-Saadi, S., & Singh Raman, R. K., (2017). Degradation of graphene coated copper in simulated proton exchange membrane fuel cell environment: Electrochemical impedance spectroscopy study. *Journal of Power Sources*, 362, 366-372.
- Sahin, O., & Kivrak, H., (2013). A comparative study of electrochemical methods on Pt-Ru DMFC anode catalysts: The effect of Ru addition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(2), 901-909.
- Sahin, O., Kivrak, H., Karaman, M., & Atbas, D., (2015). The effect of iridium addition to platinum on the alcohol electrooxidation activity. *American Journal of Materials Science and Engineering*, 3(1), 15-20.
- Sen Gupta, S., Mahapatra, S. S., & Datta, J., (2003). *A potential anode material for the direct alcohol fuel cell*. 8th Grove Fuel Cell Symposium, London, ENGLAND.
- Sulaiman, N., Hannan, M. A., Mohamed, A., Ker, P. J., Majlan, E. H., & Wan Daud, W. R., (2018). Optimization of energy management system for fuel-cell hybrid electric vehicles: Issues and recommendations. *Applied Energy*, 228, 2061-2079.
- Ulas, B., Caglar, A., Sahin, O., & Kivrak, H., (2018). Composition dependent activity of PdAgNi alloy catalysts for formic acid electrooxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 532, 47-57.
- Ustolin, F., & Taccani, R., (2018). Fuel cells for airborne usage: Energy storage comparison. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(26), 11853-11861.
- Veisz, B., & Kiraly, Z., (2003). Size-selective synthesis of cubo-octahedral palladium particles mediated by metallomicelles. *Langmuir*, 19(11), 4817-4824.
- Xiao, W., Cordeiro, M. A. L., Gao, G., Zheng, A., Wang, J., Lei, W., Gong, M., Lin, R., Stavitski, E., Xin, H. L., & Wang, D., (2018). Atomic rearrangement from disordered to ordered Pd-Fe nanocatalysts with trace amount of Pt decoration for efficient electrocatalysis. *Nano Energy*, 50, 70-78.
- Zou, W. R., & Gonzalez D., (1992). The preparation of silica supported Pd catalysts: the effect of pretreatment variables on particle size. *Catalysis Letters*, 12(1), 73-86.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Araştırma Makalesi/Research Article

Muğla Yatağan Eskihisar Linyitinin Ultrasonik Dalgalar ile Desülfürizasyonu

İlkay ÜNAL SANSAR¹

¹Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi Başkanlığı, Ankara
*e-mail: ilkay.unal@mta.gov.tr

Makale Bilgileri

Geliş: Ekim 2018
Kabul: Nisan 2019
Online Yayınlanma Mayıs 2019
Anahtar Kelimeler
Linyit,
ultrasonik,
desülfürizasyon,
kül,
optimizasyon

Öz: Bu çalışmada; Muğla Yatağan Eskihisar linyitinin ultrasonik dalgalar kullanılarak geliştirilen desülfürizasyon prosesinin, kül ve kükürt uzaklaştırma potansiyellerine etki eden parametrelerin, Cevap Yüzey Yöntemi ile optimum koşulları belirlenmiş ve modeli oluşturulmuştur. Optimum desülfürizasyon ve kül giderimini elde etmek için proses parametreleri olarak ultrasonik işlem zamanı, katı içeriği, kimyasal reaktif konsantrasyonu (H_2O_2) ve reaktif hacmi seçilerek parametrelerin optimum değerleri belirlenmiştir. Bu veriler kullanılarak Design Export 7.0 Paket programı yardımıyla, regresyon modeli ikinci dereceden bir polinom denklemi şeklinde bulunmuştur. Desülfürizasyon ve kül giderimi için determinasyon katsayısı (R^2) sırasıyla, 0.95 ve 0.97 olarak belirlenen modelin, incelenen parametre aralığında desülfürizasyon ve kül giderimi için, model tahmini değerleri ile deneysel sonuçlar karşılaştırılarak uyumluluk saptanmıştır. Optimum desülfürizasyon ile kükürt tiplerinin deneysel olarak gideriminde piritik %14.82, sülfat %2.67 ve organik %29.07 bulunmuştur.

Desulfurization of Muğla Yatağan Eskihisar Lignite with Ultrasonic Waves

Article Info

Received: October 2018
Accepted: April 2019
Online Published May 2019

Keywords

Lignite,
ultrasonic,
desulfurization,
ash,
optimization

Abstract: In this study, the desulfurization process developed using ultrasonic waves for Muğla Yatağan Eskihisar lignite had the optimum conditions for parameters affecting the ash and sulfur removal potentials determined with the Surface Response Method and a model created. The process parameters to obtain optimum desulfurization and ash removal were chosen as the ultrasonic treatment time, solid content, concentration of chemical reactive (H_2O_2) and reactive volume, and the optimum values were determined. Using this data with the aid of the Design Export 7.0 program, the regression model was found as a second degree polynomial equation. The coefficients of determination (R^2) for desulfurization and ash removal regressions were 0.95 and 0.97, respectively, in the determined model. The model prediction values and experimental results for desulfurization and ash removal in the investigated parameter intervals were compared and the fit was identified. In the experimental removal of sulfur types with optimum desulfurization it was found that pyritic 14.82%, sulfate 2.67% and organic 29.07%.

1. Giriş

Kömürden kül ve kükürt uzaklaştırılması yöntemlerinin etkin bir hale getirilmesi için, yeni nesil teknolojilerinden olan ultrasonik dalgaların (ses üstü), kimyasal demineralizasyon ve desülfürizasyon proseslerinde kullanıldığında proses verimliliğini artırdığı belirtilmiştir (Baruah ve Khare 2007; Ambedkar ve ark., 2011a, 2011b; Saikia ve ark., 2014a, 2014b, 2016; Ünal Sansar, 2018). Kömür desülfürizasyonunda konvansiyonel yöntemler ile ultrasonik işlemlerin karşılaştırılması yapılarak, toplam kükürt giderimin konvansiyonel yöntemlere göre ultrasonik işlemlerde daha fazla ve bu giderimin reaktif kullanıldığında da bariz şekilde yüksek olduğu belirtilmiştir (Ambedkar ve ark., 2011b). Ultrasonik dalgaların olduğu ortamlarda oksidasyon meydana gelmekte ve bu da kömürde mevcut olan kükürdü suda çözünebilir sülfatlara dönüştürmektedir (Özkan, 1998; Gül, 2001; Ambedkar ve ark., 2011a, 2011b; Saikia ve ark., 2014a, 2014b, 2016). Etkili desülfürizasyonda, çevre dostu hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi, güçlü oksidanlar ile ultrasonik sistem yardımıyla kısa zaman aralığında kükürt giderimi meydana gelmektedir. Hidrojen peroksit bütün kükürt tipleri ile reaksiyona girip, bunları sülfat haline getirirken zararlı yan ürünler üretmemektedir (Saikia ve ark., 2016). Ultrasonik dalgalarla desülfürizasyon prosesi, minimum işletim zamanı ve az çözücü kullanılarak giderimin sağlanması için uygulanan bir yöntem olmakla birlikte, endüstriyel ölçek için de uygunluğu önerilmektedir (Ambedkar ve ark., 2011b; Saikia ve ark., 2014a, 2014b).

Kimyasal proseslerin modellenmesi ve optimizasyonu, söz konusu proseslerin ekonomik ve teknik olarak verimli şekilde çalıştırılması açısından büyük önem taşımaktadır. Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Method, RSM), son yıllarda çeşitli yöntemlerle kül ve kükürt giderimi proseslerinin optimizasyonunda kullanılan istatistiksel bir araçtır.

Bu çalışmada, Yatağan Termik Santral girişi yığılı örneklerinden harmanlama yoluyla alınan, Muğla Yatağan (MY) Eskihişar linyiti kullanılmıştır. MY Eskihişar linyitinin önceki çalışmalarda etkili gravite yöntemleriyle yıkanamadığı (Arslan ve Kemal 2006; Erdem ve ark., 2010) belirtilmiştir. Bu bağlamda; MY Eskihişar linyitinin ultrasonik dalgalar kullanılarak geliştirilen desülfürizasyon prosesinin, kül ve kükürt uzaklaştırma potansiyellerine etki eden parametrelerin, Cevap Yüzey Yöntemi ile optimum koşulları belirlenmiş ve modeli oluşturulmuştur.

2. Materyal ve Yöntem

Çalışmalarda kullanılan MY Eskihişar linyit örnekleri kırma, öğütme ve eleme işlemleri sonunda $-250 \mu m$ parçacık boyutuna indirilmiş ve kimyasal analiz sonuçları ASTM standartlarına (D7582, D4239, D5865), kükürt analiz tipleri de TS 329 ISO 157'ye göre belirlenmiştir (Çizelge 1).

Cevap yüzey yöntemi (CYY) cevap ve bağımsız değişkenler arasında yeterli bir fonksiyonel ilişki geliştirmek için matematiksel ve istatistiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlanmıştır (Aygün, 2012). Sistemi ifade edebilmek için genellikle Eşitlik (1)'de verilen ikinci dereceden denklemler kullanılmaktadır.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

Burada Y: önerilen cevap, β_{ii} : kare katsayısı, β_i : doğrusal katsayı, β_0 : model katsayısı, β_{ij} : parametreler arası karşılıklı etkileşimi gösteren katsayı, X_i ve X_j : prosesin bağımsız değişkenleridir. Regresyon analizi ile ikinci dereceden bir polinom denklemi şeklindeki modelde, katsayılar tahmin edilerek regresyon denklemi oluşturulmaktadır. Oluşturulan denklem yardımı ile cevaplar için tahmini sonuçları elde edilerek, tahminlerin doğruluğu, modelin yeterli olup olmadığı kontrol edilmektedir.

CYY'nin bir formu olan Merkezi Kompozit Dizayn ile ikinci dereceden bir cevap yüzeyi modeli oluşturulmaktadır. Yöntemde iki faktöriyel nokta mevcuttur. Bunlar, eksen noktaları (α) ve merkezi noktalarıdır.

k faktör sayısı (bağımsız değişken sayısı), n_0 adet merkez noktası olmak üzere toplam tasarım noktası sayısı $N = 2^k + 2k + n_0$ olur. Burada faktör seviyeleri -1 (minimum), +1 (maksimum) değerleri ile kodlanır. Eksen noktaları, tasarımcının belirlediği iki düzey noktasının daha ötesinde

olan, program tarafından belirlenen $+\alpha$ ve $-\alpha$ değerlerdir. Merkezi noktalar ise deneysel hatayı tahmin etmek için tekrar edilen noktalardır.

Sonuç olarak Merkezi Kompozit Dizayn'da her bir parametrenin beş düzeyi vardır. Bunlar +1 ve -1 ile ifade edilen faktör noktaları, $+\alpha$ ve $-\alpha$ ile ifade edilen eksen noktaları ve 0 olarak ifade edilen merkezi noktalarıdır (Montgomery, 2009; Türk, 2016).

Bu çalışmada sistemdeki bağımsız değişkenlerin hem birbirleri ile olan etkileşimleri hem de ürün eldesine olan etkileri, istatistiksel olarak analiz edilmiş, Cevap yüzey yöntemi ile modellenmiş ve deney tasarımı Merkezi Kompozit Dizayn ile yapılmıştır.

Optimum desülfürizasyon (Y_1) ve kül giderimi (Y_2) koşullarını belirlemek için, CYY için Merkezi Kompozit Dizayn yöntemine göre 4 parametre için $2^4 + 2(4) + 6 = 30$ deney yapılması planlanmıştır. Bu deneylerin 24 tanesi normal deney iken 6 tanesi değişkenleri merkezi noktalardaki tekrar deneyleridir. Deney tasarımında kullanılan bu parametreler, ultrasonik işlem zamanı (X_1 ; 5, 10, 20, 30, 35 dk), katı içeriği (X_2 ; %5, 10, 20, 30, 35), kimyasal reaktif (%30'luk H_2O_2) konsantrasyonu (X_3 ; 0, 0.5, 1.5, 2.5, 3 M) ve reaktif (H_2O_2) hacmi (X_4 ; 20, 40, 80, 120, 140 ml) olarak belirlenmiştir.

Çizelge 2'de verilen değişkenlerin minimum, maksimum, eksen ve merkezi nokta değerlerine göre deney tasarım matrisi oluşturulmuştur. Bu veriler kullanılarak Design Expert 7.0 Paket programı yardımıyla, istatistiksel analiz yapılarak regresyon modeli elde edilmiştir.

Çizelge 2'de verilen tasarım matrisine göre, bütün deneyler toplam hacmi 200 ml olacak şekilde, linyit (-250 μ m), damıtık su ve hidrojen peroksitin homojen karışımı, 500 ml'lik erlene konularak, gücü 500 W ve frekansı 28 kHz olan ultrasonik banyoda istenen sürede işleme tabi tutulmuştur. Deney sonucunda elde edilen linyit karışımı kaba süzgeç kağıdıyla süzülüş ve sıcak damıtık su ile yıkanmıştır. Süzgeç kağıdında kalan yıkanmış linyit, etüvde 80 ± 5 °C'da bir gece kurutulmuştur. Elde edilen linyit numunelerinin kül ve toplam kükürt içerikleri tespit edilmiştir.

Çizelge 1. Muğla Yatağan Eskihisar linyitinin kimyasal analizi

	Havada kuru temel	Kuru temel	Kuru külsüz temel
Nem (%)	5.51	-	-
Kül (%)	16.39	17.35	-
Uçucu madde (%)	47.82	50.61	61.23
Sabit karbon (%)	30.27	32.04	38.77
Toplam kükürt (%)	1.77	1.88	-
Piritik kükürt (%)	0.25	0.27	-
Sülfat kükürt (%)	0.71	0.75	-
Organik kükürt (%)	0.81	0.86	-
Alt ısı değer (kcal/kg)	4489	4785	5790

Desülfürizasyon (kükürt giderimi, DE), Kül Giderimi (AR) ve Geri kazanım(R) sırasıyla, (2), (3) ve (4) nolu eşitlik yardımıyla belirlenmiştir. Bu eşitliklerde; C_F ve C_P orijinal beslenen ve ultrasonik işlem sonunda elde edilen linyitin toplam % kükürt içeriği; A_F ve A_P orijinal beslenen ve ultrasonik işlem sonunda elde edilen linyitin % kül içeriği; C_a ve C_f ultrasonik işlem sonunda elde edilen ve orijinal beslenen linyitin kuru külsüz (g) miktarıdır.

$$DE(\%) = [(C_F - C_P) / C_F] \times 100 \quad (2)$$

$$AR(\%) = [(A_F - A_P) / A_F] \times 100 \quad (3)$$

$$R(\%) = (C_a / C_f) \times 100 \quad (4)$$

Çizelge 2. Bağımsız proses parametreleri ve kodlanmış seviyeleri

Parametre	Kod	Birimi	Kodlanan Parametrelerin Seviyeleri				
			$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Zaman	X_1	dk	5	10	20	30	35
Katı içeriği	X_2	%	5	10	20	30	35
Reaktif konsantrasyonu	X_3	M	0	0.5	1.5	2.5	3
Reaktif hacmi	X_4	ml	20	40	80	120	140

3. Bulgular

Çizelge 2’de verilen tasarım matrisine göre yapılan 30 deneyden elde edilen ve MY Eskihisar linyitinin desülfürizasyon ve kül giderimini gösteren deneysel (gözlenen) veriler çizelge 3’te gösterilmiştir. Bu deneysel veriler kullanılarak regresyon modeli elde edilmiştir. Desülfürizasyon (Y_1) ve kül giderimi (Y_2)’nin regresyon modeli, Eşitlik (5) ve (6)’da verilen ikinci dereceden bir polinom denklemi olarak bulunmuştur.

Desülfürizasyon

$$Y_1 = 3.07 - 0.99X_1 + 1.21X_2 - 0.44X_3 - 0.65X_4 - 0.53X_1X_2 - 0.80X_1X_3 + 2.13X_1X_4 - 0.40X_2X_3 + 1.46X_2X_4 + 0.53X_3X_4 + 1.92X_1^2 + 2.56X_2^2 + 3.15X_3^2 + 1.49X_4^2 \quad (5)$$

Kül giderimi

$$Y_2 = 0.61 - 0.081X_1 - 0.84X_2 + 0.30X_3 + 0.39X_4 - 0.20X_1X_2 - 0.047X_1X_3 + 0.068X_1X_4 + 0.13X_2X_3 + 0.39X_2X_4 + 0.27X_3X_4 + 0.28X_1^2 + 0.89X_2^2 + 0.28X_3^2 + 0.41X_4^2 \quad (6)$$

Desülfürizasyon ve kül gideriminin gözlenen değerleri ile Eşitlik (5) ve (6)’nın kullanılmasıyla elde edilen model (tahmini) değerleri Çizelge 3’te birlikte verilmiştir. Desülfürizasyon ve kül giderimi için determinasyon katsayısı (R^2) sırasıyla, 0.95 ve 0.97 olarak belirlenmiştir. Modelin önemini ve modelde önemli olan terimleri belirlemek açısından Analysis Of Variance (ANOVA) sonuçları çizelge 4 ve 5’te verilmiştir.

Yüksek F değeri ilgili terimin önemine işaret etmektedir. F değerinin yeterli derecede yüksek değere sahip olup olmadığı ise p değeri ile değerlendirilmektedir. Düşük p değeri hipotezin reddedilmesini işaret ederken, aynı zamanda değişkenin anlamlılığını (parametrenin sonuç üzerinde daha fazla etkin olduğunu) ifade etmektedir (Aslan ve Ünal 2009; Kumar ve ark., 2009; Amani-Ghadima, ve ark., 2013; Sabuncu, 2014; Ünal Sansar, 2018). p değeri 0.05’ten küçük ise, anlamlı, 0.1 değerinden büyük ise anlamsız olduğunu belirtmektedir.

Bu durumda, desülfürizasyon için, X_2 , X_1X_4 , X_2X_4 , X_1^2 , X_2^2 , X_3^2 , X_4^2 (Çizelge 4); kül giderimi için, X_2 , X_3 , X_4 , X_2X_4 , X_2^2 ve X_4^2 (Çizelge 5) anlamlı model terimleridir.

Manisa Yatağan Eskihisar linyitinin desülfürizasyon ve kül gideriminde, sayısal optimizasyon yöntemiyle bulunan optimum koşuldaki desülfürizasyon (ODE), kül giderimi (OAR) ve geri kazanım sonuçları çizelge 6’da verilmiştir. Manisa Yatağan Eskihisar linyitinin desülfürizasyonunda, sayısal optimizasyon yöntemiyle optimum proses parametreleri, zaman 10 dk, katı içeriği %30, kimyasal reaktif konsantrasyonu 0.5 M ve reaktif hacmi 40 ml değerlerinde; %98.61 geri kazanımla, optimum desülfürizasyon %16.49 bulunmuştur. Bu optimum desülfürizasyonda, kül gideriminin değeri de %0.75 olmuştur.

MY Eskihişar linyitinin kül gideriminde, sayısal optimizasyon yöntemiyle optimum proses parametreleri, zaman 30 dk, katı içeriği %10, kimyasal reaktif konsantrasyonu 2.5 M ve reaktif hacmi 120 ml değerlerinde; %95.97 geri kazanımla, optimum kül giderimi %4.50 bulunmuştur. Bu optimum kül gideriminde, desülfürizasyon değeri de %11.70 olmuştur. MY Eskihişar linyitinin optimum desülfürizasyon ve kül gideriminde, tahmini sonuçlar sırasıyla, %16.8 0 ve %3.89 olarak, optimizasyon sonuçlarına göre işlemin doğruluğunu kanıtlamak için tekrar edilen gözlenen sonuçlar ise sırasıyla,%17.55 ve %4.22 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan, ikinci dereceden bir polinom denklemini şeklindeki modelin, desülfürizasyon ve kül giderimi için, doğruluğunu ve geçerliliğini kanıtladığı söylenebilir.

Çizelge 3. MY Eskihişar linyitinin deney tasarım matrisi, desülfürizasyon ve kül gideriminin sonuçları

No	Parametrelerin kodlanmış seviyeleri				Deney parametreleri				Desülfürizasyon, %		Kül giderimi, %	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁ , dk	X ₂ , %	X ₃ , M	X ₄ , ml	G	T	G	T
1	0	0	0	0	20	20	1.5	80	4.26	3.07	0.63	0.61
2	+1	+1	-1	-1	30	30	0.5	40	11.70	11.09	1.15	0.39
3	-1	-1	+1	+1	10	10	2.5	120	7.98	8.49	2.71	3.61
4	0	0	0	+α	20	20	1.5	140	2.66	5.46	2.19	2.12
5	0	0	0	0	20	20	1.5	80	3.72	3.07	0.86	0.61
6	-1	+1	-1	+1	10	30	0.5	120	14.89	13.11	1.96	1.87
7	-1	+1	+1	+1	10	30	2.5	120	16.49	14.10	3.98	3.37
8	+1	-1	+1	-1	30	10	2.5	40	7.45	9.13	3.00	3.22
9	+1	+1	+1	+1	30	30	2.5	120	12.77	13.71	2.82	2.86
10	-1	-1	-1	+1	10	10	0.5	120	6.91	5.91	2.77	2.64
11	0	-α	0	0	20	5	1.5	80	9.04	7.02	4.21	3.87
12	+1	-1	-1	+1	30	10	0.5	120	9.04	10.84	2.88	3.11
13	0	0	0	0	20	20	1.5	80	4.26	3.07	0.75	0.61
14	0	0	0	0	20	20	1.5	80	3.72	3.07	0.92	0.61
15	0	0	0	0	20	20	1.5	80	4.26	5.98	0.81	0.97
16	0	0	0	0	20	20	1.5	80	4.26	3.07	0.69	0.61
17	+1	-1	+1	+1	30	10	2.5	120	11.70	10.23	4.50	3.89
18	0	+α	0	0	20	35	1.5	80	6.38	10.63	0.58	1.34
19	+1	+1	+1	-1	30	30	2.5	40	6.91	6.75	0.86	0.62
20	-1	+1	+1	-1	10	30	2.5	40	17.55	15.65	1.50	1.41
21	-1	+1	-1	-1	10	30	0.5	40	16.49	16.80	0.75	0.99
22	-1	-1	+1	-1	10	10	2.5	40	15.43	15.91	3.80	3.22
23	0	0	+α	0	20	20	3.0	80	8.51	9.49	1.15	1.70
24	0	0	-α	0	20	20	0.0	80	9.57	10.81	0.92	0.80
25	+α	0	0	0	35	20	1.5	80	7.45	5.89	0.75	1.12
26	-1	-1	-1	-1	10	10	0.5	40	16.49	15.46	3.23	3.33
27	1	-1	-1	-1	30	10	0.5	40	10.64	11.88	3.29	3.52
28	-α	0	0	0	5	20	1.5	80	5.85	8.87	1.38	1.36
29	1	+1	-1	+1	30	30	0.5	120	17.55	15.91	1.33	1.54
30	0	0	0	-α	20	20	1.5	20	7.98	7.41	0.46	0.95

G: Gözlenen, T: Tahmini

Çizelge 4. MY Eskihişar linyitinin desülfürizasyonunda Regresyon modeli ve ilgili model için varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Karelerinin toplamı	df	Kare ortalaması	F değeri	p değeri
Model	554.79	14	39.63	7.31	0.0002 uygundur
X ₁ -Zaman	21.05	1	21.05	3.88	0.0675
X ₂ -Katı içeriği	29.81	1	29.81	5.50	0.0332
X ₃ -Reaktif konsantrasyonu	3.97	1	3.97	0.73	0.4056
X ₄ -Reaktif hacmi	8.64	1	8.64	1.59	0.2260
X ₁ X ₂	4.53	1	4.53	0.84	0.3753
X ₁ X ₃	10.19	1	10.19	1.88	0.1905
X ₁ X ₄	72.46	1	72.46	13.37	0.0023
X ₂ X ₃	2.55	1	2.55	0.47	0.5031
X ₂ X ₄	34.31	1	34.31	6.33	0.0237
X ₃ X ₄	4.55	1	4.55	0.84	0.3742
X ₁ ²	41.78	1	41.78	7.71	0.0141
X ₂ ²	74.92	1	74.92	13.82	0.0021
X ₃ ²	113.57	1	113.57	20.95	0.0004
X ₄ ²	25.59	1	25.59	4.72	0.0462
Artık	81.30	15	5.42		
Uyumsuzluk	80.95	11	7.36	84.13	0.0003
Saf Hata	0.35	4	0.087		
Toplam	636.10	29			

Çizelge 5. MY Eskihişar linyitinin kül gideriminde Regresyon modeli ve ilgili model için varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Karelerinin toplamı	df	Kare ortalaması	F değeri	p değeri
Model	41.72	14	2.98	10.02	< 0.0001 uygundur
X ₁ -Zaman	0.14	1	0.14	0.47	0.5047
X ₂ -Katı içeriği	14.54	1	14.54	48.89	< 0.0001
X ₃ -Reaktif konsantrasyonu	1.86	1	1.86	6.24	0.0246
X ₄ -Reaktif hacmi	3.09	1	3.09	10.38	0.0057
X ₁ X ₂	0.63	1	0.63	2.11	0.1667
X ₁ X ₃	0.035	1	0.035	0.12	0.736
X ₁ X ₄	0.075	1	0.075	0.25	0.6229
X ₂ X ₃	0.28	1	0.28	0.96	0.3437
X ₂ X ₄	2.47	1	2.47	8.3	0.0114
X ₃ X ₄	1.17	1	1.17	3.93	0.0661
X ₁ ²	0.9	1	0.9	3.04	0.1018
X ₂ ²	9.02	1	9.02	30.33	< 0.0001
X ₃ ²	0.93	1	0.93	3.13	0.0972
X ₄ ²	1.95	1	1.95	6.58	0.0216
Artık	4.46	15	0.3		
Uyumsuzluk	4.4	11	0.4	28.02	0.0028
Saf Hata	0.057	4	0.014		
Toplam	46.18	29			

Çizelge 6. MY Eskihişar linyitinin sayısal optimizasyon yöntemiyle bulunan optimum koşuldaki desülfürizasyon, kül giderimi ve geri kazanım sonuçları (gözlenen)

	Deney parametreleri				Linyit (kkt), g		Ürün (kt), %		Giderim, %		R, %
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Giren	Ürün	Kükürt	Kül	Kükürt	Kül	
ODE	10	30	0.5	40	46.86	46.21	1.57	17.22	16.49	0.75	98.61
OAR	30	10	2.5	120	15.62	14.99	1.66	16.57	11.70	4.50	95.97

ODE: Linyitin desülfürizasyon koşullarındaki optimum değerleri, OAR: Linyitin kül giderimi koşullarındaki optimum değerleri, R: Geri kazanım, X₁: Zaman, X₂: Katı içeriği, X₃: Reaktif konsantrasyonu (H₂O₂), X₄: Reaktif hacmi (H₂O₂), kt: kuru temel, kkt: kuru külsüz temel.

Ayrıca çizelge 7’de, MY Eskihişar linyitinin desülfürizasyonunda, orijinal ve optimum koşuldaki linyitin gözlenen, kükürt analiz tipleri, kül ve kükürt analiz tiplerinin giderimi (kuru temel) verilmiştir. Çizelge’de orijinal linyitin organik kükürt miktarının piritik ve sülfat kükürdüne göre yüksek olduğu görülmektedir. MY Eskihişar linyitinin desülfürizasyonunda toplam, piritik, sülfat ve organik kükürt miktarı azalmıştır. Optimum desülfürizasyon ile kükürt tiplerinin deneysel olarak giderimi piritik %14.82, sülfat %2.67 ve organik %29.07 bulunmuştur. Hidrojen peroksit ortamında ultrasonik dalgaların (28 kHz) linyitin kükürt tiplerinin giderimine olumlu etki yaptığı görülmüştür.

Çizelge 7. MY Eskihişar linyitinin desülfürizasyonunda orijinal ve optimum koşuldaki linyitin kükürt analiz tipleri ve kükürt analiz tiplerinin (gözlenen) giderimi (kuru temel)

MY Eskihişar Linyiti	Kükürt, %				Kükürt giderimi, %				Kül giderimi, %
	Piritik	Sülfat	Organik	Toplam	Piritik	Sülfat	Organik	Toplam	
Orijinal	0.27	0.75	0.86	1.88	-	-	-	-	-
Optimum koşul	0.23	0.73	0.61	1.57	14.82	2.67	29.07	16.49	0.75

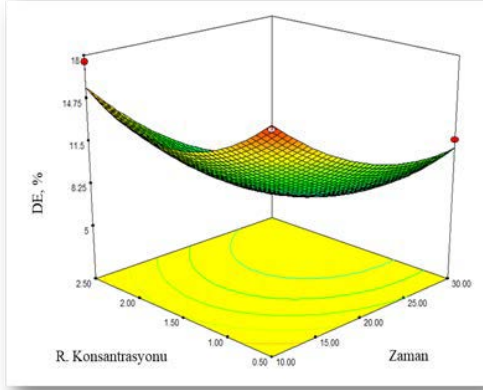
3.1. Üç boyutlu yüzey grafikleri

Muğla Yatağan Eskihişar linyitinin desülfürizasyon ve kül gideriminde, sayısal optimizasyon yöntemiyle bulunan (Eşitlik 5 ve 6) optimum proses parametrelerinin etkileşimine dayalı 3 boyutlu (3D) yüzey grafikleri elde edilmiştir. Değişkenler ve etkileri arasındaki ilişki, bu grafikler yardımıyla daha iyi anlaşılabilir. Model dört değişken içermesine rağmen, her grafikte iki değişken merkezde sabit tutulmuş ve diğer iki değişken belirlenen sınırlar içinde değerler almıştır. Cevap yüzey grafiği, sabit tutulan iki değişken ve sınırlar arasında değerler alan iki değişkenin bir fonksiyonu olduğundan, cevap yüzeyi için 12 cevabın tüm yüzey grafikleri elde edilmiştir.

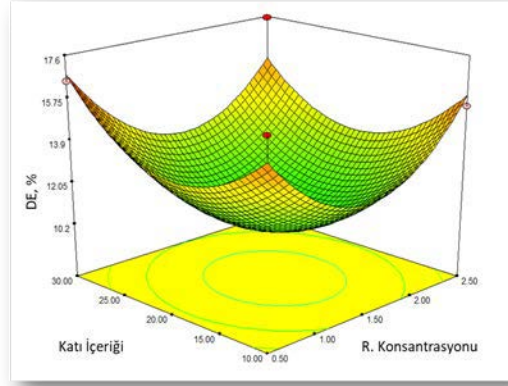
Desülfürizasyon ve kül gideriminde iki değişkenin merkezde sabit tutulup, diğer iki değişkenin belirlenen sınırlar içinde değerler aldığı üç boyutlu yüzey grafikleri sırasıyla Şekil 1(a-f) ve Şekil 2(a-f)’de gösterilmiştir.

Şekil 1(a-f)’den de görüldüğü gibi, desülfürizasyonda katı içeriği arttıkça kükürt giderimi de artmış, ancak ultrasonik işlem zamanı, kimyasal reaktif konsantrasyonu ve reaktif hacminin artmasıyla da kükürt giderimi düşmüştür. Kül gideriminde ise, ultrasonik işlem zamanı, kimyasal reaktif hacmi ve reaktif konsantrasyonu arttıkça kül giderimi artmış, ancak katı içeriğinin artmasıyla da kül giderimi düşmüştür (Şekil 2(a-f)).

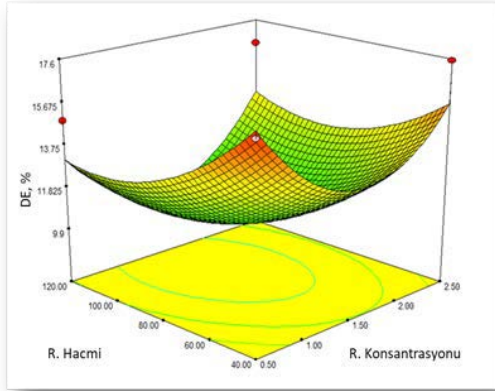
İncelenen parametre aralığında 3D yüzey grafiklerinden, MY Eskihişar linyitinin desülfürizasyon ve kül gideriminde, bütün değişkenlerin önemli rol oynadığı görülmüştür.



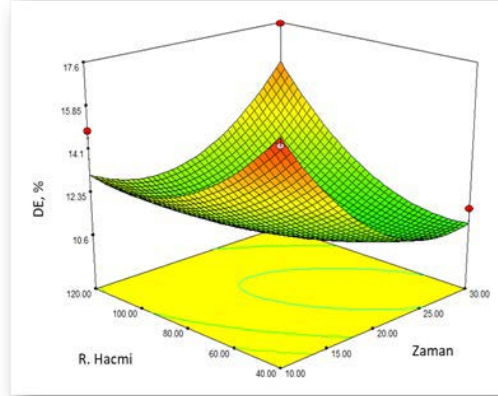
a)



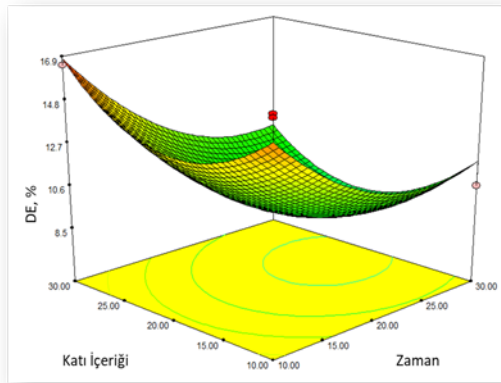
b)



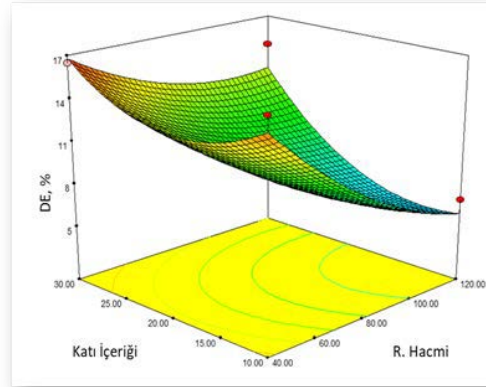
c)



d)

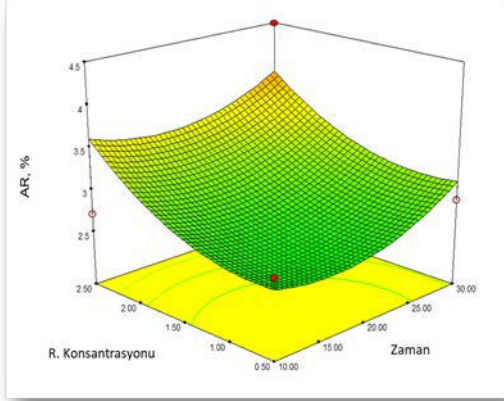


e)

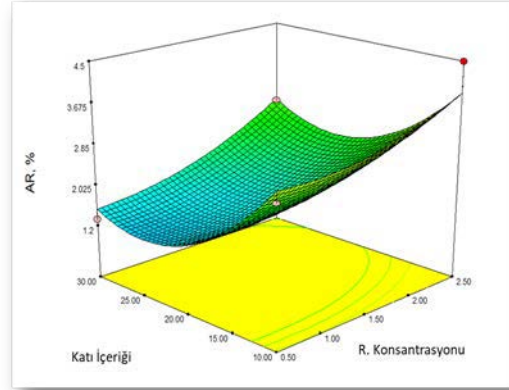


f)

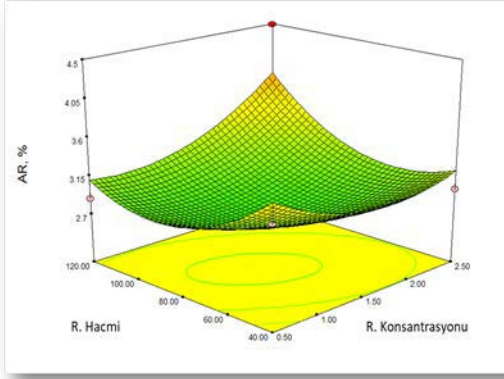
Şekil 1. MY Eskişehir linyitinin desülfürizasyonunda iki değişkenin desülfürizasyona (DE) olan etkilerini gösteren Cevap Yüzey grafikleri (diğer iki değişken merkezde sabit tutulmuştur): (a) reaktif konsantrasyonu ve zaman; (b) katı içeriği ve reaktif konsantrasyonu; (c) reaktif hacmi ve reaktif konsantrasyonu; (d) reaktif hacmi ve zaman; (e) katı içeriği ve zaman; (f) katı içeriği ve reaktif hacmi.



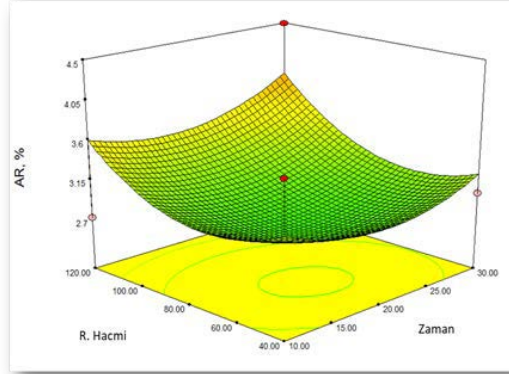
a)



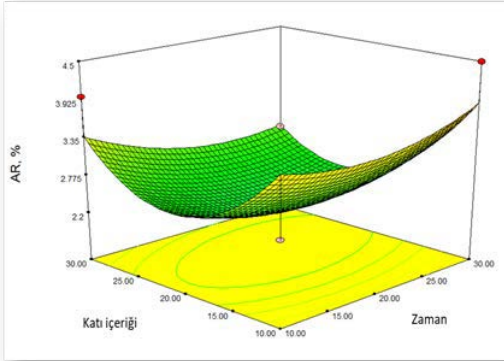
b)



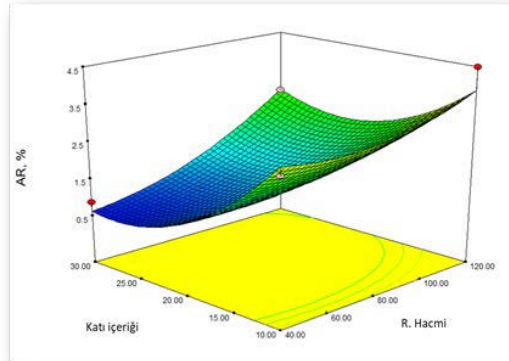
c)



d)



e)



f)

Şekil 2. MY Eskihisar linyitinin desülfürizasyonunda iki değişkenin kül giderimine (AR) olan etkilerini gösteren Cevap Yüzey grafikleri (diğer iki değişken merkezde tutulmuştur): (a) reaktif konsantrasyonu ve zaman; (b) kati içeriği ve reaktif konsantrasyonu; (c) reaktif hacmi ve reaktif konsantrasyonu; (d) reaktif hacmi ve zaman; (e) kati içeriği ve zaman; (f) kati içeriği ve reaktif hacmi.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, Muğla Yatağan Eskihisar linyitinden, ultrasonik dalgalar ile kükürt ve kül uzaklaştırılabilme potansiyeli incelenmiştir. Optimum koşulların belirlenmesinde, Cevap Yüzey Yönteminde, Merkezi Kompozit Dizayn yöntemi kullanılarak 4 parametre (ultrasonik işlem zamanı, kati

içeriği, kimyasal reaktif konsantrasyonu ve reaktif hacmi) için deneyler yapılmış ve parametrelerin optimum değerleri belirlenmiştir. Bu veriler kullanılarak Design Export 7.0 Paket programı yardımıyla istatistiksel analiz yapılarak regresyon modeli ikinci dereceden bir polinom denklemi şeklinde bulunmuştur. Optimizasyon sonuçlarına göre işlemin doğruluğunu kanıtlamak için tekrar edilen sonuçlara göre, ikinci dereceden bir polinom denklemi şeklindeki modelin, incelenen parametre aralığında desülfürizasyon ve kül giderimi için, doğruluğunu ve geçerliliğini kanıtladığı görülmüştür. MY Eskişehir linyitinin sayısal optimizasyon yöntemiyle %96 ve üzeri geri kazanımla optimum desülfürizasyon ve kül gideriminin tahmini değeri sırasıyla %16.49 (zaman 10 dk, katı içeriği %30, kimyasal reaktif konsantrasyonu 0.5 M ve reaktif hacmi 40 ml) ve %4.50 (zaman 30 dk, katı içeriği %10, kimyasal reaktif konsantrasyonu 2.5 M ve reaktif hacmi 120 ml) bulunmuştur.

Literatürde MY Eskişehir linyitinin etkili gravite yöntemleriyle yıkanamadığı ve kükürdünün giderilemediği belirtilmiştir. Kimyasal desülfürizasyon sürecinde, ultrasonik dalgalar ile düşük işlem zamanı, düşük katı içeriği, düşük kimyasal reaktif konsantrasyonu ve kimyasal reaktif hacmi ile kükürt tiplerinin hepsini gidermede olumlu etki yapmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje Özel Kod No: 2014-35-16-07; 2015-35-16-07). MTA Genel Müdürlüğü'ndeki Çalışma arkadaşlarıma verdikleri destek için çok teşekkür ederim.

Kaynaklar

- Amani-Ghadima, A. R., Aber, S., Olad, A. Ashassi-Sorkhabi, H., (2013). Optimization of Electro coagulation Process for Removal of An Azo Dye Using Response Surface Methodology and Investigation on the Occurrence of Destructive Side Reactions. *Chemical Engineering and Processing*, 64, 68-78.
- Ambedkar, B., Chintala, T.N., Nagarajan, R., Jayanti, S., (2011a). Feasibility of using ultrasound-assisted process for sulfur and ash removal from coal. *Chem. Eng. And Processing: Process Intensification*, 50, 236-246.
- Ambedkar, B., Nagarajan, R., Jayanti, S., (2011b). Ultrasonic coal-wash for de-sulfurization. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 718-726.
- Arslan, V., Kemal, M., (2006). Farklı kül oranlarındaki kömürlerin yıkanabilme özelliğinin tesbitinde M-cm yönteminin kullanımı. Madencilik, Cilt 45, Sayı 2, Sayfa 17-25, Haziran.
- Aslan, N., Ünal, İ., 2009. Optimization Of Some Parameters On Agglomeration Performance Of Zonguldak Bituminous Coal By Oil Agglomeration. *Fuel*, 88, 490-496.
- Aygün, A., (2012). *Tekstil Endüstrisi Reaktif ve Dispers Boya Banyo Atıksularının Elektrokoagülasyon Prosesi ile Arıtımı: Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyon*. Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 218 s. Konya.
- Baruah, B. P., Khare, P., (2007). Desulfurization of oxidized indian coals with solvent extraction and alkali treatment. *Energy Fuels*, 21, 2156-2164.
- Erdem, A., Gülmez, A., Altun, O., (2010). Linyitlerimizin sarsıntılı masa, MGS ve flotasyonla zenginleştirilmesi, temiz yakıt üretimi. Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi Başkanlığı, Mayıs, Ankara.
- Karacan, F., Özden, U., Karacan, S., (2007). Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology. *Applied Thermal Engineering*, 27(7), 1635-1659.
- Kumar, M., Ponselvan, F. I. A., Malviya, J. R., Srivastava, V. C. Mall, I. D., (2009). Treatment of bio-digester effluent by electrocoagulation using iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. 165, 345-352.
- Montgomery, D. C., (2009). Design and analysis of experiments. 7th ed., John Wiley&Sons, New York, USA.

- Saikia, B. K. Dutta, A. M., Baruah, B. P. (2014a). Feasibility studies of de-sulfurization and de-ashing of low grade medium to high sulfur coals by low energy ultrasonication. *Fuel*, 123, 12-18.
- Saikia, B.K., Khound, K., Baruah, B.P. (2014b). Extractive de-sulfurization and de-ashing of high sulfur coals by oxidation with ionic liquids. *Energy Convers. Manage*, 81, 298–305.
- Saikia, B. K., Dalmora, A. C., Choudhury, R., Das, T., Taffarel, S.R., Silva, L.F.O. (2016). Effective removal of sulfur components from Brazilian power-coals by ultrasonication (40 kHz) in presence of H₂O₂. *Ultrasonics Sonochemistry*, 32, 147–157.
- Türk, T., (2016). Merkezi kompozit tasarımı kullanılarak bakır cürufundan arsenik liçinin incelenmesi. Hacettepe Üni. Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Bülteni. *Yerbilimleri*, 37(3), 193-202.
- Gül, E., (2001). *Ses Dalgaları İle Türk Linyitlerinin Zenginleştirilmesinin Kömür Dönüşümü Ve Ürün Dağılımı Üzerine Etkisi*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 93 s. Ankara.
- Özkan, Ş. G., (1998). Ultrasonik İşlemlerin Flotasyon Üzerindeki Etkileri. *İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yerbilimleri Dergisi*, 11(1), 131-135.
- Sabuncu, M. E., (2014). *Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atık sularının Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımında RSM Kullanılarak Proses Optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 106s. İstanbul.
- Ünal, İ., (1999). *Kömürün Yağ Aglomerasyonu ve Ekstraksiyon Çarının İyileştirilmesi*. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 120 s. Ankara.
- Ünal Sansar, İ., (2018). Muğla Yatağan Bağyaka linyitinin ultrasonik dalgalar ile desülfürizasyon prosesinde bazı parametrelerin optimizasyonu. *Maden Tetkik Arama Dergisi*, 155, 229-24.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Araştırma Makalesi/Research Article

Biyokütle Kaynaklı Sentez Gazından Hidrojen Üretimine Entegre Bir Güç Sisteminin Enerji ve Ekserji Analizi

Mehmet Selçuk Mert^{1*}, Mehmet Emre Burulday¹, Fikret Yüksel¹

¹Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye

* e-mail: msmert@yalova.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: Ekim 2018

Kabul: Nisan 2019

Online Yayınlanma Mayıs 2019

Anahtar Kelimeler

enerji,
ekserji,
biyokütle,
hidrojen üretimi,
jeotermal enerji

Öz: Hidrojen, günümüzde kullanılan yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip olan ve yenilenebilir kaynaklar kullanılarak üretilen bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen ile ilgili yapılan çalışmaların her geçen gün artması ve hidrojen teknolojilerinin gelişmesi sonucu, yakın bir gelecekte kullanımı temiz ve kolay olan hidrojene dayalı sistemlerin daha hızlı bir gelişme göstereceği öngörülmektedir. Bu çalışmada, yenilenebilir ve sürdürülebilir bir kaynak olan biyokütlenin gazlaştırılmasıyla elde edilen sentez gazından hidrojen üretimi ile entegre çalışan bir güç üretim sisteminin ekserji yöntemi ile incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, tasarlanan hibrit sistemin Aspen HYSYS simülasyon programı kullanılarak benzetimi yapılmış ve sistemin her bir noktasında kütle ve enerji değerleri hesaplanmıştır. Belirlenen kapasitede, sentez gazından hidrojen üretimi oranı %9,6 ve hidrojen üretimine ait sistemin ekserji verimi %55,8 olarak bulunmuştur. Hidrojen üretim prosesinin ihtiyaç duyduğu enerji ihtiyacını karşılayan ve bunun yanında net elektrik üretimi sağlayan jeotermal kaynaklı entegre bir güç santrali ile birlikte hibrit sistemin toplam ekserji verimi %53,9 olarak hesaplanmıştır. Önerilen entegre hidrojen ve güç üretim sisteminde sentez gazı ve jeotermal kaynak enerjisi kullanılarak 0,29 kg/s hidrojen gazı ve 36.362,45 kW net güç üretimi gerçekleştirilmektedir. Sentez gazı üretimi için kullanılan biyokütlenin çeşitlendirilmesi ve proses kapasitesinin artırılmasıyla, üretilebilecek hidrojen miktarının artacağı ve önerilen hibrit sistem ile gerçekleştirilen birleşik ikili üretimle genel kayıpların azalacağı değerlendirilmektedir.

Energy and Exergy Analysis of an Integrated Power System for Hydrogen Production from Biomass-Derived Synthesis Gas

Article Info

Received: October 2018

Accepted: April 2019

Online Published May 2019

Keywords

energy,
exergy,
biomass,
hydrogen production,
geothermal energy

Abstract: Hydrogen is an energy carrier that has the highest energy content per unit mass in today's fuels and can be produced using renewable resources. As a result of the increase in the studies on hydrogen and the development of hydrogen technologies, it is expected that the hydrogen-based systems, which are clean and easy to use, will show a faster development in the near future. In this study, it is aimed to investigate the power generation system integrated with the hydrogen production based on the synthesis gas obtained via gasification of biomass, which is a renewable and sustainable source, by using exergy method. For this purpose, the designed hybrid system simulated using the Aspen HYSYS simulation software and mass and energy values calculated for each point of the system. Based on the specified capacity, the rate of production of hydrogen from the synthesis gas found to be 9.6% and the exergy efficiency of the system for hydrogen production is 55.8%. The total exergy efficiency of the hybrid system with the integrated geothermal power plant, which meets the energy needs of the

hydrogen production process and provides net electricity generation, calculated as 53.9%. In the proposed integrated hydrogen and power generation system, 0.29 kg/s hydrogen gas and 36,362.45 kW net power generations are performed by using synthesis gas and geothermal source energy. It is considered that the amount of hydrogen can be increased by diversifying the biomass used for the production of the synthesis gas and increasing the process capacity, and also the overall losses will be reduced by the combined binary production performed with the proposed hybrid system.

1. Giriş

Teknolojinin ve endüstrinin hızla gelişmesi artan nüfusla birlikte ihtiyaç duyulan enerjinin günden güne artmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle sürdürülebilir enerji dengesinin kurulabilmesi için yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Enerji ihtiyacının karşılanması için günümüzde kullanılan kaynaklar yenilenebilir ve konvansiyonel olarak iki kısımda incelenebilir. Çoğunluğunu kömür, petrol ve doğalgazın oluşturduğu konvansiyonel kaynak rezervlerinin tükeniyor olması ve bu kaynakların kullanımı sonucunda çevreye verdiği olumsuz etkiler sebebiyle, enerji ihtiyacının karşılanması noktasında sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasını ve alternatif olabilecek temiz yakıt teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu hale getirmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları, sınırsız, ekonomik ve çevre dostu özelliklere sahiptir ve sürekli yenilenen doğal süreçlerden elde edilmektedir. Yenilenebilir kaynaklar kullanılarak doğrudan ısı ya da elektrik enerjisi üretilebileceği gibi türetilen biyoyakıtlardan ve hidrojen den de ısı ve elektrik enerjisi elde etmek mümkündür.

Yenilenebilir bir kaynak olarak biyokütleden termokimyasal gazlaştırma yoluyla bir takım endüstriyel ürünler üretilebilir. Biyokütlenin yanmalı motorlarda ve yakıt hücrelerinde yenilenebilir bir yakıt olarak temiz ve verimli şekilde kullanılabilen hidrojene dönüştürülmesi de mümkün olmaktadır (Corradetti ve Desideri, 2007). Hâlihazırda, dünyanın toplam hidrojen üretiminin % 80-85'i, buhar metan reformu (SMR) yoluyla doğal gazdan elde edilmektedir. Bu sebeple kısmi oksidasyon ile karakterize edilen gazlaştırma işlemi ile hidrojen üretimi, temiz enerji teknolojileri içerisinde önemli bir yere sahiptir.

Hidrojen, 21. yüzyılda, çevreyle uyumlu ve sürdürülebilir karakteri ve yüksek enerji taşıma kapasitesi nedeniyle geleceğin potansiyel bir yakıtı olarak kabul edilmektedir. Renksiz, tatsız ve kokusuz olan hidrojen, standart atmosfer koşullarında 0,0695 kg/m³ yoğunlukta en hafif elementtir. Hidrojen farklı yollarla ve çok çeşitli fosil yakıt veya alternatif kaynaklı teknolojiler kullanılarak üretilebilir (Granovskii ve ark., 2007).

Bu çalışmada, gazlaştırma teknolojisine bağlı olarak biyokütle kaynaklı sentez gazından hidrojen üretim prosesi ile entegre bir güç üretim sistemi modellenmiş ve sistemin enerji ve ekserji analizi yapılmıştır. Önerilen sistemde yüksek saflıkta hidrojen üretiminin yanında güç üretiminin sağlanması amaçlanmış ve sistemin toplam verimliliği incelenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

Termodinamiğin birinci ve ikinci yasalarını temel alan ve sistem halinin çevre haline uzaklığının bir ölçüsü olarak tarif edilen ekserji, incelenen sistemin verilen şartlardan çevre ile aynı şartlara getirilmesi sonucu sistemden elde edilebilecek maksimum yararlı iş şeklinde tanımlanabilir. Sürekli akışlı, kararlı ve açık sistemler için genel ekserji denkliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\dot{E}x_Q + \sum_g \dot{E}x_g = \sum_{\zeta} \dot{E}x_{\zeta} + \dot{E}x_w + \dot{E}x_L + \dot{E}x_D \quad (1)$$

Burada; $\dot{E}x_g$, $\dot{E}x_\zeta$, $\dot{E}x_Q$, $\dot{E}x_W$, $\dot{E}x_L$ ve $\dot{E}x_D$ sırasıyla giren madde akımı ekserjisi, çıkan madde akımı ekserjisi, ısı aktarımı ekserjisi, iş aktarımı ekserjisi, ekserji kaybı ve ekserji tahribini ifade etmektedir. Isı ve iş aktarımı ekserjilerini ise aşağıdaki gibi detaylandırmak mümkündür:

$$\dot{E}x_Q = \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i \quad (2)$$

$$\dot{E}x_W = \dot{W} \quad (3)$$

Bir madde akımı ile giren ve çıkan akımlar için maddesel ekserji giriş ve çıkışı;

$$\sum_g \dot{E}x_g = \sum_g \dot{m}_g e_{x_g} \quad (4)$$

$$\sum_\zeta \dot{E}x_\zeta = \sum_\zeta \dot{m}_\zeta e_{x_\zeta} \quad (5)$$

şeklinde yazılır. Nükleer ve manyetik etkiler göz ardı edildiğinde bir madde akımının toplam ekserjisi ve toplam özgül ekserjisi aşağıdaki denklemler yardımıyla bulunabilir (Bejan ve ark., 1996):

$$\dot{E}x = \dot{E}x^{kn} + \dot{E}x^{pt} + \dot{E}x^{ph} + \dot{E}x^{ch} \quad (6)$$

$$e_x = e_x^{kn} + e_x^{pt} + e_x^{ph} + e_x^{ch} \quad (7)$$

Burada; kn , pt , ph ve ch üst indisleri sırasıyla, kinetik, potansiyel, fiziksel ve kimyasal ifade etmektedir. Kinetik ve potansiyel ekserjiler mekanik enerjinin bir formudur ve bu çalışmada ihmal edilmiştir. Bir madde akımının özgül fiziksel ekserjisi (Bejan ve ark., 1996);

$$e_x^{ph} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (8)$$

denkleminde, bir gaz karışımının özgül kimyasal ekserjisi ise (Bejan ve ark., 1996);

$$\bar{e}_{x_{mix}}^{ch} = \sum_{i=1}^n y_i \bar{e}_{x_i}^{ch} + RT_0 \sum_{i=1}^n y_i \ln y_i \quad (9)$$

denkleminde bulunabilir. Bir k proses birimi için ekserji denkliği ise aşağıdaki gibi yazılabilir (Bejan ve ark., 1996; Mert ve ark., 2012):

$$\dot{E}x_{F,k} = \dot{E}x_{P,k} + \dot{E}x_{L,k} + \dot{E}x_{D,k} \quad (10)$$

Burada F, P, L, ve D indisleri sırasıyla yakıt, ürün, kayıp ve tahribi ifade etmektedir. Toplam yakıt ekserjisi sisteme giren akımların ekserjisini, toplam ürün ekserjisi sistemden çıkan akımların ekserjisini, toplam ekserji kaybı sistemden çevreye ısı olarak sıcaklık farkından dolayı aktarılan ve termodinamik olarak kaybedilen toplam ekserjiyi, toplam ekserji tahribi ise sistem sınırları içerisinde tersinmezliklerden kaynaklanan toplam ekserji tahribini ifade etmektedir. İncelenen bir sistem veya bir proses birimi için ekserji verimi (ε), ürünlerin ekserjisinin yakıtların ekserjisine oranı olarak tanımlanır ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Bejan ve ark., 1996; Mert ve ark., 2012):

$$\varepsilon_k = \dot{E}x_{P,k} / \dot{E}x_{F,k} = 1 - (\dot{E}x_{D,k} / \dot{E}x_{F,k}) \quad (11)$$

2.1 Entegre hidrojen ve güç üretim sistemi

Biyokütle kaynaklı sentez gazından hidrojen üretimi, biyokütlenin gazlaştırılması ile elde edilen gaz akımının gaz temizleme işlemine tabi tutularak sentez gazının üretilmesi ve sentez gazının hidrojenle zenginleştirildiği su gaz kayma (WGS) ünitesi ve saf hidrojenin ayrıştırıldığı basınç

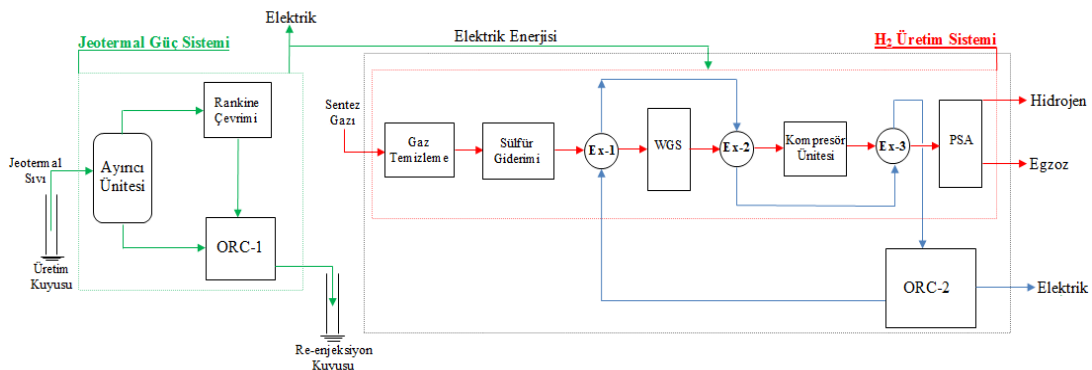
salımlı adsorpsiyon (PSA) ünitesi adımlarından meydana gelmektedir. Gazlaştırma işlemi, beslenen biyokütlenin, ısıl değeri kendisinden daha yüksek bir yakıt olan sentez gazına dönüştürüldüğü termokimyasal bir dönüştürme teknolojisidir (Yılmaz ve Selim, 2013). Üretilen sentez gazı bileşiminde karbon monoksit (CO), hidrojen (H₂), metan (CH₄) ve karbondioksit (CO₂) gazının yanında bir takım hafif hidrokarbonlar ve katran bulunmaktadır. Gazlaştırma işleminden sonra elde edilen sentez gazı, içerisindeki katran gibi ağır hidrokarbonların ayrıştırılması için gaz temizleme işlemlerinden geçirilir. Özellikle katran, kükürt ve içerisinde istenmeyen partikül maddelerden arındırılan sentez gazı, hidrojen zenginleştirme işlemi olan su gaz kayma (WGS) reaktöründe işleme tabii tutulur. WGS prosesi bir gaz akımındaki karbon monoksitin buhar ile tepkimeye girerek gaz içindeki hidrojen miktarının artırılması için kullanılan ve endüstriyel olarak da çok sık kullanılan bir işlemdir. Aşağıda verilen Denklem 1'e göre gerçekleşen reaksiyonda gaz içindeki CO miktarı azalırken, hidrojen ve CO₂ miktarı artmaktadır.



Sonrasında yüksek saflıkta hidrojen ayrıştırılması için kullanılan PSA sisteminin çalışma prensibi, gaz moleküllerinin adsorban malzemeye fiziksel olarak bağlanmasına dayanmaktadır. Saflaştırılmış ürün gazı üretmek için tasarlanan tipik bir PSA sistemi, adsorban madde içeren reaktör yada bir dizi reaktörlerin kompresör vasıtasıyla art arda basınçlandırılmasını ve basınç düşürme adımlarının gerçekleştirildiği işlemleri kapsar (Xebec, 2014).

Hidrojen üretim sisteminin ihtiyaç duyduğu ısı ve elektrik enerjisinin karşılanması amacıyla, entegre bir jeotermal güç üretim sistemi modeli geliştirilmiştir. Entegre güç üretim sistemi ile H₂ üretim sisteminin ihtiyaç duyduğu enerji karşılanırken, aynı zamanda fazladan güç üretimi gerçekleştirilmektedir. Jeotermal kaynaklı sistemler, yanma prosesinin ve yakıt maliyetinin bulunmadığı yenilenebilir ve sürdürülebilir sistemler içerisinde yer almaktadır. Jeotermal sahalardan çıkan çift fazlı jeotermal akışkanlar, ayırıcılar kullanılarak sıvı ve buhar fazlarına ayrıştırılır. Jeotermal su buharının taşıdığı ısı enerjisi, sırasıyla mekanik ve elektrik enerjisine dönüştürülür. Ayrıca jeotermal sistemlere entegre edilebilen ve düşük ısı kaynaklı sistemlerde verimli bir şekilde elektrik üretimi sağlayan organik Rankine çevrim (ORC) sistemleri, H₂ üretim prosesi için de kolay entegre olabilecek bir güç sistemi olarak düşünülmüştür. Organik Rankine çevrimi (ORC) düşük-orta ölçekli sıcaklık aralıklarında (100-170°C arasında) çalışabilen ve organik bir çalışma akışkanının kullanıldığı bir güç çevrimidir. Jeotermal enerji kaynaklarının yanı sıra ORC'li sistemlerde endüstriyel atık ısı, güneş ve biyokütle kaynaklı ısı enerjisi de kullanılabilir (Guzović ve ark., 2014).

Şekil 1'de önerilen hibrit hidrojen ve güç üretim sisteminin blok akış diyagramı gösterilmektedir. Rankine çevrimi ve ORC-1 kullanılarak modellenen jeotermal kaynaklı güç sistemi ile ORC-2 entegre edilmiş hidrojen üretim prosesinin birleştirilmesi ile elektrik ve hidrojen üretimi bir arada gerçekleştirilmektedir.



Şekil 1. Entegre hidrojen ve güç üretim sistemi blok akış diyagramı.

2.2 Entegre hidrojen ve güç üretim sistemi ekserji analizi

2.2.1 Jeotermal güç sistemi ekserji analizi

Jeotermal rezervuardan üretim kuyuları vasıtasıyla üretilen toplamda 661,11 kg/s ve 165 °C sıcaklıkta jeotermal akışkandan, ayırıcı ünitesi kullanılarak ayrı ayrı sıcak sıvı ve buhar akımları elde edilmektedir. Üretim kuyuları vasıtasıyla elde edilen jeotermal akışkan ile sisteme 77.815,90 kW'lık ekserji girişi olmaktadır. Üretim kuyularından elde edilen toplam rezervuarın ayırıcı ünitesinde bulunan yüksek basınçlı bir ayırıcıya (YBA) girmesi ile ilk olarak yüksek basınçlı buhar elde edilmekte ve buradan ayrılan rezervuarın ikinci kez buharı bir alçak basınç ayırıcısından (ABA) alınarak reenjeksiyon kuyularına gönderilmektedir. YBA ve ABA'dan elde edilen buharlar Rankine çevriminde sırasıyla yüksek basınç türbinine (YBT) ve alçak basınç türbinine (ABT) gönderilmektedir. Türbin giriş sıcaklığı yüksek basınçlı hat için 153,5°C, 7,68 bar, alçak basınç için 111,6°C, 1,21 bar basınçta kızgın buhar olarak gerçekleşmektedir. YBT ve ABT'den toplamda 33.700 kW iş elde edilmektedir.

Ayırıcı ünitesinde jeotermal rezervuarın ayırıştırma işlemi sırasında toplamda 14.174 kW'lık ekserji kaybı meydana gelmekte ve bu değer jeotermal rezervuarla gelen ekserji girişinin yaklaşık olarak %18'lik kısmını oluşturmaktadır. Ayrıca, Rankine çevriminde türbinlere 75.250 kW ekserji girişi olmaktadır. Toplam kurulu gücü 33,7 MW olan buhar türbinlerinde toplamda 41.550 kW'lık ekserji kaybı gerçekleşmektedir. Türbinden çıkan 33,7 MW net iş düşünüldüğünde buhar türbini için toplam ekserji verimi;

$$\varepsilon = \frac{\dot{E}x_p}{\dot{E}x_f} = \frac{33,7}{75,25} = 0,4478 = \%44,8 \quad (13)$$

olarak hesaplanır.

Ayırıcı ünitesinde ayırıştırma işleminin gerçekleşmesinin ardından güç üretim sistemini terk eden jeotermal rezervuarın yaklaşık 96°C ve 55 bar, 540 kg/s'lik debi ile gerçekleştirilen reenjeksiyonu sebebiyle 19.192 kW'lık ekserji miktarı sistemde kullanılmadan tekrar yeraltına basılmakta olup bu değer jeotermal rezervuarla gerçekleşen ekserji girişinin %24,6'lık kısmına karşılık gelmektedir.

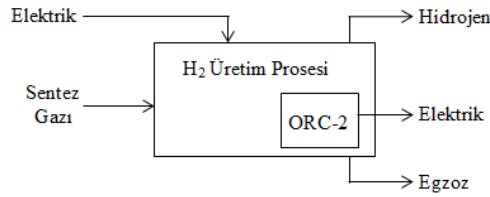
YBT'de genişleyen ve sıcaklığı yaklaşık 100°C civarında olan buhar, YBT eksozu ile çekilerek ORC-1 sisteminde kullanılmaktadır. Bu akım ORC-1 sisteminde bulunan yaklaşık 40°C'deki R-134a çalışma akışkanı için ısı kaynağı oluşturmakta ve 98°C sıcaklıkta R-134a gazı elde edilmektedir. Böylece ORC-1 türbininde R-134a akışkanının iş görmesi ile 11.270 kW elektrik üretilirken, sistemde 4.606 kW'lık ekserji tahribi gerçekleşmektedir. ORC-1 sistemi türbinin ekserji verimi %71 olarak hesaplanmıştır.

Jeotermal güç üretim sisteminde Rankine çevrimiyle birlikte ORC-1 türbini de çalıştırıldığı için tüm sistemin toplam verimi, ORC kullanılmayan sistemlere kıyasla daha verimlidir. Çünkü buhar türbininden atık olarak çıkan egzoz buharının enerjisinden de yararlanılmaktadır. Jeotermal güç sistemi için toplam ekserji girişi 77.815,90 kW, ekserji çıkışı buhar türbinlerinden toplamda 44.970 kW'dır. Bu durumda ekserji verimi;

$$\varepsilon = \frac{\dot{E}x_p}{\dot{E}x_f} = \frac{44970}{77815,9} = 0,5779 = \%57,8 \text{ 'dir.} \quad (14)$$

2.2.2 Hidrojen üretim sistemi ekserji analizi

Modellenen hidrojen üretim sistemi içerisindeki tüm proses adımları değerlendirildiğinde, belirlenen kapasite için biyokütlenin gazlaştırılması, gazlaştırma işlemi ile elde edilen ürün gazının temizlenerek bileşiminin çoğunluğunu CO, CO₂, H₂ ve CH₄ 'ün oluşturduğu sentez gazının üretimi, sentez gazının hidrojen zenginleştirildiği WGS reaktörü ve özellikle hidrojenin ayrıştırılmasının gerçekleştiği PSA ünitesi için gerekli olan kompresörün kullanılması sonucu hidrojen üretim sisteminin tükettiği enerji miktarı toplamda 9336,22 kW olmaktadır. Bununla birlikte, 3 kg/s debi ve 850°C sıcaklıktaki sentez gazı temelinde modellenen hidrojen üretim prosesine giren ve çıkan akımların enerji ve ekserji değerleri incelenmiş ve sistemin verimliliği analiz edilmiştir. Şekil 2'de ORC-2 entegre edilerek modellenen hidrojen üretim prosesinde yakıt olarak değerlendirilebilecek sentez gazı ve elektrik akımları ile birlikte ürün olarak değerlendirilen hidrojen ve ORC-2 güç çıkış akımları görülmektedir.



Şekil 2. H₂ üretim sistemi giren çıkan akımlar.

Sisteme 3 kg/s debi ve 850°C sıcaklıkta giren sentez gazının molar bileşimi Tablo 1'de verilmiştir. Her bir bileşimin sahip olduğu kimyasal ekserji değerleri toplanarak sentez gazının kimyasal ekserjisi 52.099,17 kW bulunmuştur. Kinetik ve potansiyel ekserji değerleri ihmal edildiğinde sentez gazının fiziksel ve kimyasal ekserjileri toplamı 54.974,58 kW'dır. Ayrıca, hidrojen üretim sistemine, ihtiyaç duyulan elektrik enerjisinin karşılamasını sağlayan elektrik akımı 9336,22 kW'lık ekserji değerine sahiptir. Nihayetinde hidrojen üretim prosesine yakıt olarak sentez gazı ve elektrik akımları ile toplamda 64.310,80 kW ekserji girişi gerçekleşmektedir.

Çizelge 1. Biyokütle kaynaklı sentez gazı bileşimi

Bileşen	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ S
(%)	55,71	40,76	3,31	0,08	0,07	0,07

Hidrojen üretimine entegre ORC-2 güç sistemi ile 728,67 kW iş üretilmektedir. Aynı zamanda 3 kg/s sentez gazı kullanılarak 0,29 kg/s debi ve 54°C sıcaklıkta saf hidrojen üretilmiştir. Üretilen hidrojen gazının fiziksel ve kimyasal ekserji değerleri toplamı 35.213,79 kW'dır. Sonuç olarak, sistemden elektrik ve hidrojen akımları olmak üzere 35.942,46 kW'lık ekserji üretimi gerçekleşmiştir. Ayrıca H₂ ayrıştırılmasından sonra arta kalan egzoz akımı 17.364,79 kW ekserji değerine sahiptir ve içeriğinde büyük oranda CO ve CO₂, az miktarlarda H₂, H₂O ve CH₄ bulunmaktadır. ORC-2 entegre hidrojen üretim prosesinin biyokütle kaynaklı üretilen 3 kg/s debi'de sentez gazından 0,29 kg/s hidrojen üretimi gerçekleşmiştir. Bu durumda hidrojen üretim oranı %9,66'dır. ORC-2 entegre hidrojen üretim prosesinin ekserji verimi ise;

$$\varepsilon = \frac{\dot{E}x_p}{\dot{E}x_f} = \frac{35942,46}{64310,80} = 0,558 = \%55,8 \quad (15)$$

olarak hesaplanır.

3. Bulgular ve Tartışma

Yapılan çalışma kapsamında biyokütle kaynaklı sentez gazından hidrojen üretimi ile entegre güç üretim sisteminin performansı birlikte değerlendirilmiştir. Geleneksel Rankine ve organik Rankine çevrimlerini (ORC-1) içeren jeotermal kaynaklı güç sistemi ile hidrojen üretim prosesi ve bu prosese bağlı çalışan ikinci bir organik Rankine çevrimini (ORC-2) içeren hibrit sistemin modellenmesi Aspen HYSYS benzetim programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, önerilen sistem ekserji yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Modellenen entegre hidrojen ve güç üretim sistemine yakıt olarak sırasıyla 77.815,90 kW ve 54.974,58 kW ekserji değerlerine sahip jeotermal akışkan ve sentez gazı beslenmektedir. Buna karşılık, sistemden 36.362,45 kW net güç ve 35.213,79 kW'lık ekserjiye sahip hidrojen gazı elde edilmektedir. Sistemden elde edilen ürünlerin ekserjilerinin toplamı 71.576,24 kW olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, re-enjeksiyon kuyuları vasıtasıyla tekrar jeotermal rezervuara gönderilen jeotermal akışkan 19.192 kW'lık, hidrojen ayrıştırılmasından sonra arta kalan egzoz akımı ise 17.364,79 kW'lık ekserjiye sahiptir. Re-enjeksiyon yapılan jeotermal akışkan ve egzoz akımları ile birlikte sistemden 36.556,79 kW'lık ekserji atılmaktadır. Yapılan analiz neticesinde, entegre hidrojen ve güç üretim sistemin toplam ekserji verimliliği %53,9 olarak hesaplanmıştır.

4. Sonuç

Sonuç olarak, önerilen geleneksel Rankine ve organik Rankine çevrimlerini (ORC-1) içeren jeotermal kaynaklı güç sistemi ve organik Rankine çevrimli (ORC-2) hidrojen üretim prosesinin hibrit bir sistem olarak entegre edilmesi neticesinde yenilenebilir olan biyokütle ve jeotermal kaynak enerjilerinin kullanılabilmesi ve bunun yanı sıra bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen gazının elde edilebileceği değerlendirilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK-1003 Öncelikli Alanlar Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı "Biyokütleden Gazlaştırma Yoluyla Hidrojen Üretim Teknolojisi" başlıklı projesi (Proje No: 213M368) kapsamında yapılmıştır. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a ve proje ekibine teşekkür ederiz. Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde yüksek lisans tez projesi desteği sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje No: 2018/YL/009) teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Bejan, A., Tsatsaronis, G., & Moran, M., (1996). *Thermal Design Optimization*, John Wiley & Sons, USA.
- Corradetti, A., & Desideri, U., (2007). Should biomass be used for power generation or hydrogen production. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 129,629-634.
- Granovskii, M., Dincer, I., & Rosen, M. A., (2007). Greenhouse gas emissions reduction by use of wind and solar energies for hydrogen and electricity production: Economic factors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 927-931.
- Guzović, Z., Sakoman, I. & Lončar, D., 2014. *Influence of Working Fluid on ORC with Low Temperature Geothermal Source – Case Study Geothermal Power Plant "Babina Greda"*. 10th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, Orlando, Florida, USA: Temmuz 14-16.
- Mert, M.S., Dilmaç, Ö. F., Özkan S., Karaca F., & Bolat, E., (2012). Exergoeconomic analysis of a cogeneration plant in an iron and steel factory. *Energy*, 46, 78-84.
- Xebec, (2014). What is PSA, <<http://www.xebecinc.com/technology-what-is-psa.php>> Erişim tarihi: 20.06.2018.
- Yılmaz, S., & Selim, H., (2013). A review on the methods for biomass to energy conversion systems design. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 25, 20-30.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Araştırma Makalesi/Research Article

Heterojen Fenton-benzeri Reaksiyon ile *p*-nitrofenolün Degradasyonu İçin Katalizör Geliştirilmesi: Fe-Zn Nps/C Kompozit Malzemesi

Deniz UZUNOĞLU¹, Memduha ERGÜT^{1*}, Ayla ÖZER¹

¹Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye

*e-mail: memduha.ergut@gmail.com

Makale Bilgileri

Geliş: Kasım 2018
Kabul: Nisan 2019
Online Yayınlanma Mayıs 2019

Anahtar Kelimeler

heterojen katalizör,
fenton-benzeri reaksiyon,
p-nitrofenol,
degradasyon,
hidrotermal sentez

Öz: Bu çalışmada, D-glikozun karbon kaynağı olarak kullanıldığı ve hidrotermal/birlikte çöktürme yöntemlerinin birlikte uygulandığı bir yöntemle demir-çinko nanopartikülleri/karbon (Fe-ZnNPs/C) kompozit malzemesi sentezlenmiştir. Sentezlenen kompozit malzemenin karakterizasyonu SEM ve XRD teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fe-ZnNPs/C kompozit malzemesinin XRD sonuçları malzemenin tamamen amorf yapıda olduğunu; SEM görüntüleri ise, yüzeyi karbon ile kaplanmış, ortalama partikül boyutu 70.22 ± 6.35 nm olan küresel formda partiküllerden oluştuğunu göstermiştir. Sentezlenen Fe-ZnNPs/C kompozit malzemesinin, sulu ortamda bulunan *p*-nitrofenolün (*p*-NP) heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile degradasyonunda katalizör olarak kullanılabilirliği araştırılmış; başlangıç *p*-nitrofenol derişimi 100 mg/L, H₂O₂ derişimi 50 mM, başlangıç pH= 3.0 ve katalizör derişimi 0.25 g/L olan optimum reaksiyon koşullarında \approx %92 degradasyon verimi elde edilmiştir.

Development of Catalyst for Degradation of *p*-nitrophenol by Heterogeneous Fenton-like Reaction: Fe-Zn Nps/C Composite Material

Article Info

Received: November 2018
Accepted: April 2019
Online Published May 2019

Keywords

heterogeneous catalyst,
fenton-like reaction,
p-nitrophenol,
degradation,
hydrothermal synthesis

Abstract: In this study, iron-zinc nanoparticles/carbon (Fe-ZnNPs/C) composite material was synthesized by using a method in which D-glucose was used as a carbon source and hydrothermal/co-precipitation methods were applied together. The characterization of synthesized composite material was carried out by SEM, and XRD analyzes. The XRD results of Fe-ZnNPs/C composite material showed that the material was completely amorphous; and SEM images showed that it was composed of particles in spherical form with an average particle size of 70.22 ± 6.35 nm and whose surface were covered with carbon. The usability of synthesized Fe-ZnNPs/C composite material as a catalyst in the degradation of the *p*-nitrophenol (*p*-NP) found in aqueous media by heterogeneous Fenton-like reaction was investigated; 92% *p*-NP degradation yield was obtained at the optimum reaction conditions that were 100 mg/L of *p*-nitrophenol concentration, 50 mM of H₂O₂ concentration, initial pH=3.0, and 0.25 g/L of catalyst concentration.

1. Giriş

Son yıllarda, toksik ve kanserojen özellik gösteren organik kirleticilerin doğal su kaynaklarından giderimi için, ileri oksidasyon prosesleri, [Advanced Oxidation Processes (AOPs)] olarak adlandırılan ve degradasyon mekanizması genellikle, yüksek oksidasyon kapasitesi gösteren OH• radikalleri oluşumuna dayanan; klasik Fenton reaksiyonu (Fe(II)/H₂O₂), Foto-Fenton reaksiyonu (Fe(II)/H₂O₂/UV), ozonlama (O₃); ıslak peroksit ozonlama (O₃/H₂O₂), heterojen/homojen Fenton-benzeri prosesler ve fotokatalitik prosesler (TiO₂/UV ve ZnO/UV) gibi yeni yöntemlerin kullanımı ile ilgili çalışmalar artmıştır.

İleri oksidasyon proseslerinden biri olan homojen Fenton prosesi; basit bir yöntem oluşu, kısa reaksiyon süresi gerektirmesi, geleneksel ekipmanların kullanılabilirliği, ortam sıcaklık ve basıncında işletim kolaylığı sağlaması gibi avantajları nedeniyle atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ancak, homojen Fenton reaksiyonları sonucunda Fe(OH)₃ formunda çamur oluşumu, işlem sırasında ortama yüksek miktarda demir salımı, atık suların alıcı sulara verilmeden önce demir içeriğinin su standartlarına uygun seviyeye getirilmesinin zorunluluğu, katalizör rejenerasyonunun ve tekrar kullanımının zorluğundan kaynaklı işletim güçlükleri ve maliyet artışı gibi dezavantajları nedeniyle homojen Fenton proseslerine alternatif olarak heterojen Fenton-benzeri sistemlerin geliştirilmesi son derece dikkat çeken bir araştırma alanıdır. Heterojen Fenton-benzeri prosesler, homojen Fenton reaksiyonundaki Fe²⁺ iyonunun yerine demir içerikli katı katalizörlerin kullanılması ile gerçekleştirilmektedir. Bu proseslerin kullanımı ile; çalışılan pH aralığının genişletilmesi, arıtılan sudaki metal liçinin minimuma indirgenmesi ve katalizör geri kazanımının kolaylaştırılması amaçlanmaktadır (Wang ve ark., 2016).

Fenol ve fenol türevleri; petrokimya ve rafineri tesisleri, kömür fırınları, plastik, boya ve tekstil endüstri atık sularında sıkça rastlanan; yüksek toksisiteye, kanserojen ve mutajenik etkiye sahip biyo-akümülatif organik bileşiklerdir. Nitrofenoller; boya, ilaç, pestisit ve fotoğraf kimyasallarında ara ürün olan aminofenollerin elde edilmesi için indirgenir (Zhang ve ark., 2012). Bu bileşikler doğal su ortamında bulunup besin zincirine geçebilmektedirler. Fenolik bileşiklerin, su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre; kanalizasyon sistemleri ile sonuçlanan atık su alt yapı tesislerinde 20 mg/L, deniz deşarjı ile sonuçlanan sistemlerde ise 10 mg/L deşarj limiti bulunmaktadır (Erişim, 2008).

Son yıllarda, kompozit yapıları demir içerikli nanometaryallerin heterojen Fenton-benzeri katalizör olarak kullanımı ile birçok türde organik kirleticinin etkin degradasyonu gerçekleştirilmiştir. Süreli yayınlarda, Fe²⁺/AC (Mesquita ve ark., 2012), α-Fe₂O₃/S (Guo ve ark., 2010), Fe-çinko-oksit/hidroçar (Liang ve ark., 2017), katmanlı Fe-titanat (Chen ve ark., 2014), FeOOH-C (Zhang ve ark., 2011), gibi birçok kompozit malzemenin heterojen Fenton-benzeri proseslerde katalizör olarak kullanıldığı belirlenmiştir. Bu katalizörler; birlikte çöktürme, mikroemülsiyon, iyon değişimi, metalurjik kimyasal buhar biriktirme tekniği, hidrotermal metot gibi yöntemlerle sentezlenebilmektedir (Perego ve Villa, 1997).

Katalizörün kompozit yapıda olması, reaksiyon sonrasında ortamdan çöktürme yöntemi ile kolaylıkla ayrılabilme özelliği göstermesini sağladığı için, yapısındaki aktif metal elementinin yeniden kullanılabilirliğini arttırmaktadır. Ayrıca, katalizör destek malzemesi de katalizör aktivitesinde önemli etkiye sahiptir. Biyokütle temelli ve sentetik karbon kaynakları, kil, aktif karbon, zeolit, silika, lifler, alümina, kül ve manyetit; geniş gözenekli yapıları, yüksek kararlılıkları ve geniş yüzey alanları nedeniyle sıklıkla tercih edilen katalizör destek malzemeleridir (Wang ve ark., 2016).

Bu çalışmada; öncelikle glikoz varlığında demir-çinko nanopartikülleri (Fe-Zn NPs); NaOH kullanılarak birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş; daha sonra nanopartikül içeren çözelti içeriğindeki glikozun hidrotermal yöntem ile karbonizasyonu sağlanarak demir-çinko nanopartikülleri/karbon (Fe-ZnNPs)/C kompozit malzemesi sentezlenmiştir. Ardından SEM ve XRD yöntemleri kullanılarak malzeme karakterize edilmiştir.

Daha sonra; sentezlenen Fe-ZnNPs/C kompozit malzemesinin bir fenol türevi olan p-nitrofenolün heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile degradasyonunda katalizör olarak kullanılabilirliği ve süreci etkileyen parametrelerin degradasyona etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Katalizör (Fe-ZnNPs/C) sentezi ve karakterizasyonu

Demir-çinko nanopartikülleri/ karbon (Fe-ZnNPs/C) kompozit malzemesi, glikozun hidrotermal karbonizasyonu ve kimyasal birlikte çöktürme yöntemleriyle sentezlenmiştir. Öncelikle, mol oranı 2:1:12 olacak şekilde, gerekli miktarda Fe(NO₃)₃, ZnCl₂ ve glikoz alınarak 60 mL saf suda çözülmüştür. Daha sonra, çözeltinin pH'sı 4 M NaOH çözeltisi ile 11'e ayarlanarak 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Oluşan süspansiyon 130°C'de 10 saat boyunca otoklavlandıktan sonra elde edilen kompozit malzeme (Fe-ZnNPs/C), birkaç kez saf su ile yıkanmış ve 60°C'de 12 saat kurutulduktan sonra Scanning Electron Microscope (SEM-Zeiss/Supra 55, Germany) ve X-ray Diffractometer (XRD- Philips XPert, Netherlands) analizleri ile karakterize edilmiştir (Liang ve ark., 2017).

2.2. Heterojen fenton-benzeri degradasyon deneyleri

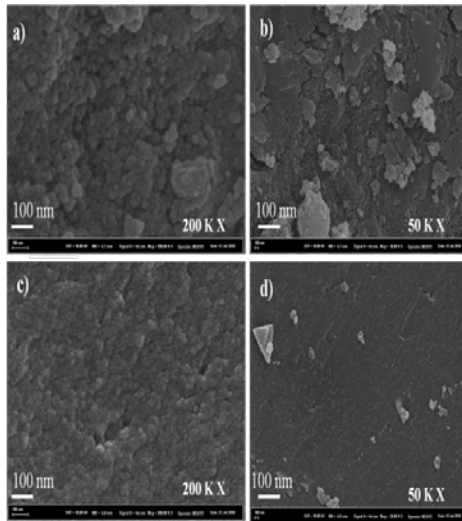
Heterojen Fenton-benzeri degradasyon deneyleri, kesikli sistemde 250 mL'lik erlenlerde, sabit çalkalama hızı ve sıcaklıkta çalışan bir çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Fe-ZnNPs/C kompozit malzemesinin 0.05 g'ı, bilinen başlangıç pH değeri ve başlangıç *p*-NP derişimindeki *p*-NP çözeltisinin 50 mL'si ile karıştırılmış; ve ardından belirli derişimdeki 5 mL H₂O₂ çözeltisi eklenerek, önceden belirlenen zaman aralıklarında örnekler alınmıştır. Ortamda degriden kalan *p*-nitrofenol derişimleri, spektrofotometrik yöntemle 318 nm'de absorbans okunarak, zamanla derişimlerdeki azalmaya bağlı olarak aşağıda verilen eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Degradasyon verimi, \%} = \left(\frac{C_{0318 \text{ nm}} - C_{t318 \text{ nm}}}{C_{0318 \text{ nm}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

3. Bulgular

3.1. Karakterizasyon çalışmaları

Sentezlenen Fe-ZnNPs/C kompozit malzemesinin XRD spektrumunda, herhangi bir kırınım piki gözlenmemiş; malzemenin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir (spektrum sunulmamıştır).



Şekil 1. Fe-ZnNPs /C kompozit malzemesinin SEM görüntüleri Fenton-benzeri reaksiyon öncesi a) 200 K X, b) 50.00 K X; sonrası c) 200K X, d) 50.00 K X.

Fenton-benzeri reaksiyon öncesinde ve sonrasında Fe-ZnNPs/C kompozit malzemesinin yüzey özellikleri SEM analizi ile incelenmiş, farklı ölçeklerde elde edilen SEM görüntüleri Şekil 1’de sunulmuştur.

Şekil 1’de verilen degradasyon öncesi SEM görüntülerinden küresel formda ve aglomere olmuş nanoboyutta partiküllerin olduğu (Şekil 1.(a)) ve yüzeyin karbon ile kaplanmış olduğu (Şekil 1.(b)) gözlenmiş, p-NP degradasyonu sonrası ise oluşan küresel Fe-Zn NPs nanopartiküllerin daha fazla aglomerasyona uğradığı ve daha pürüzsüz bir yüzey elde edildiği görülmüştür (Şekil 1.(c,d)).

Ayrıca, Image J programı ile oluşan küresel partiküllerin ortalama partikül boyutunun 70.22 ± 6.35 nm olduğu belirlenmiştir.

3.2 p-Nitrofenolün heterojen fenton-benzeri reaksiyon ile degradasyon sürecine deneysel koşulların etkisinin araştırılması

Heterojen Fenton-benzeri reaksiyonu, klasik homojen Fenton prosesinde olduğu gibi, asidik şartlar altında Fe^{2+} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu oldukça aktif hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Fenton mekanizması ile hidroksil radikallerinin oluşum döngüsü Eşitlik (2) – (8)’de verilmiştir:



Burada S, heterojen katı matriks yüzeyini temsil etmektedir.

Eşitlik (2) – (8)’de görüldüğü gibi, Fe^{2+} iyonları H_2O_2 ’nin ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. İkinci aşamada ise, Fe^{2+} iyonlarının harcanması ve Fe^{3+} iyonlarının oluşması nedeniyle reaksiyon hızı azalmaya başlamaktadır. Bunun nedeni, Fe^{3+} iyonlarının H_2O_2 ile etkileşmesi sonucu $OH\cdot$ radikallerine ($E^\circ = 1.65$ V) göre daha zayıf bir oksidant olan $HO_2\cdot$ ($E^\circ = 1.65$ V) radikallerinin oluşumudur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklinde devam etmektedir. Son adımda ise; oluşan hidroksil radikalleri, kirletici molekülüne saldırarak yapıyı CO_2 ve H_2O ’ya kadar parçalayıp kirletici molekülünün mineralize olmasını sağlar (Cihanoğlu ve ark., 2015).

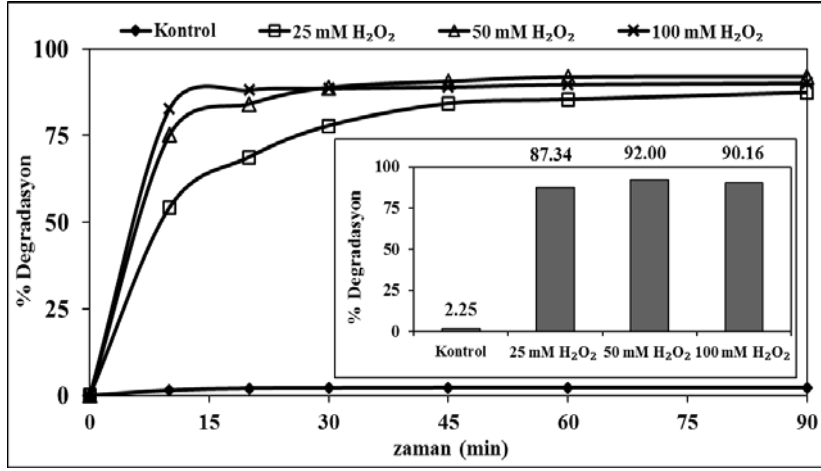
p-NP’nin heterojen Fenton-benzeri degradasyonunda optimum ortam koşullarının belirlenmesi amacıyla, yüzde degradasyon verimi üzerine etki eden; H_2O_2 derişimi, katalizör derişimi, başlangıç çözelti pH’sı ve başlangıç p-NP derişiminin etkisi sistematik bir şekilde araştırılmıştır.

3.3 H_2O_2 derişiminin etkisi

Heterojen Fenton-benzeri proseslerde; H_2O_2 , katalitik ortamda dominant bir $OH\cdot$ radikali sağlayıcısı olarak, degradasyon işleminde kritik rol oynamaktadır. Yetersiz H_2O_2 derişimi, H_2O_2 ’nin gereğinden az dekompoze olması sonucunda, kirletici organik maddenin tamamen bozunmasını sağlayacak gerekli $OH\cdot$ radikali oluşumunu sağlamazken, fazla miktarda H_2O_2

kullanımı ise gerek işletim (kimyasal) masraflarını, gerekse proses verimini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle, optimum H_2O_2 derişimi, değerlendirilmesi gereken önemli parametrelerden biridir (Mirzaei ve ark., 2017).

Farklı H_2O_2 derişimlerinde elde edilen % degradasyon verimleri Şekil 2’de; 90 dakika sonunda elde edilen degradasyon yüzdeleri ise Şekil 2’nin içerisinde sunulmuştur. Şekil 2’de görüldüğü gibi, 25mM – 100 mM H_2O_2 derişim aralığında %87 - %92 *p*-NP degradasyon verimi elde edilmiş; farklı H_2O_2 derişimlerinde *p*-NP’nin bozunmasını sağlayacak gerekli $OH\cdot$ radikali oluşumunun sağlandığı belirlenmiştir. Ayrıca; 50 ve 100 mM H_2O_2 derişimlerinde birbirine oldukça yakın % degradasyon verimleri elde edilmiş; optimum H_2O_2 derişimi 50 mM olarak seçilmiştir. Bu koşullarda 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda 100 mg/L *p*-NP derişiminde %92 degradasyon verimi elde edilmiş; H_2O_2 içermeyen kontrol deneylerinde ise sadece %2.24 *p*-nitrofenol giderimi elde edilmiştir.

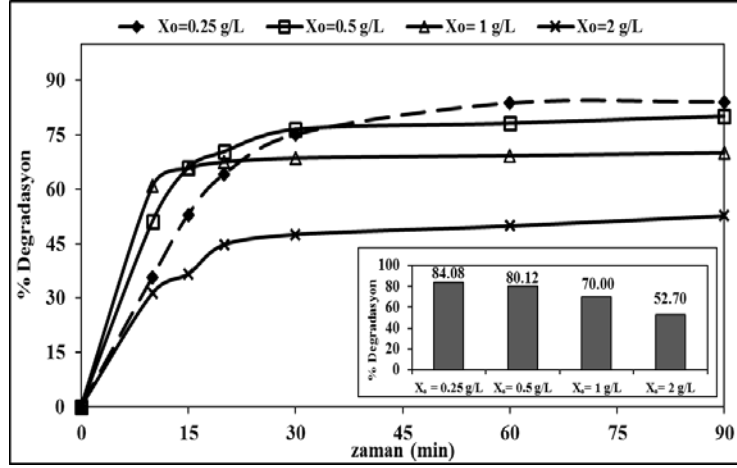


Şekil 2. H_2O_2 derişimi etkisi (pH=3.0, $C_o=100$ mg/L, $X_o= 0.5$ g/L, $T=25^\circ C$).

3.4 Katalizör derişiminin etkisi

p-NP’nin Fe-ZnNPs/C ile degradasyonuna katalizör derişiminin etkisi 0.25 – 2 g/L derişim aralığında araştırılmış; farklı katalizör derişim değerleri için zamanla değişen yüzde degradasyon verimleri Şekil 3’te; 90 dakika sonunda elde edilen yüzde degradasyon verimleri ise Şekil 3’ün içerisinde sunulmuştur. Şekil 3’de görüldüğü gibi, düşük katalizör derişimlerinde (0.25 g/L - 0.5 g/L) yüksek degradasyon verimleri elde edilmiş; yüksek katalizör derişimlerinde ise (1 g/L- 2 g/L) degradasyon verimlerinde azalma gözlenmiştir. Genellikle, katalizör derişimi artışı ile katalizör yüzeyindeki aktif merkez sayısının artması sonucu H_2O_2 dekompozisyonunun artması ve buna bağlı olarak, daha fazla $OH\cdot$ radikalının oluşması ile % degradasyon veriminin artması beklenmektedir.

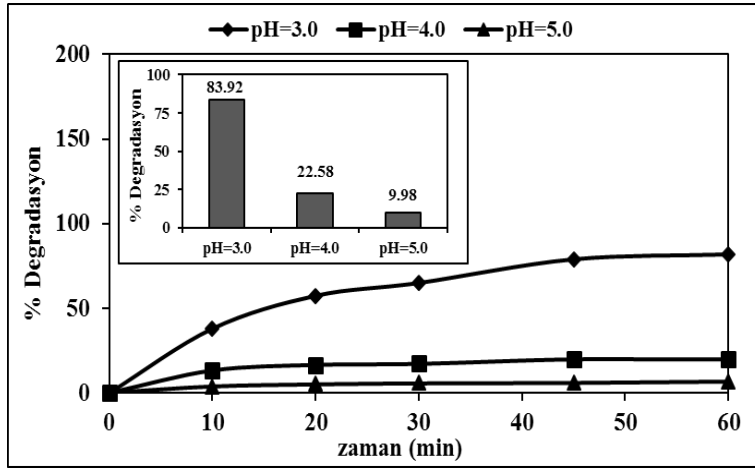
Ancak, literatürdeki çalışmalarda aşırı katalizör yüklemesinin açığa çıkan hidroksil radikallerinin ortamdaki fazla demir iyonları tarafından süpürülmesiyle degradasyon verimlerinde düşüşe sebep olduğu belirtilmektedir ($Fe^{2+} + OH\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$) (Wang ve ark., 2016). Bu nedenle, optimum katalizör derişimi, proses ekonomisi açısından da değerlendirilerek 0.25 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Katalizör derişiminin etkisi (pH=3.0, Co=50 mg/L, C_{H₂O₂} = 50 mM, T=25°C).

3.5 Başlangıç pH'sının etkisi

Fenton-benzeri proseslerde etkin bir giderim sağlanabilmesi için pH, değerlendirilmesi gereken oldukça önemli bir parametredir. p-NP'nin Fe-ZnNPs/C ile degradasyonuna başlangıç pH'sının etkisi 3.0 – 5.0 aralığında araştırılmış; farklı başlangıç pH değerleri için zamanla ulaşılan % degradasyon verimleri Şekil 4'te; 90 dakika sonunda elde edilen yüzde degradasyon verimleri ise Şekil 4'ün içiçerisinde sunulmuştur.



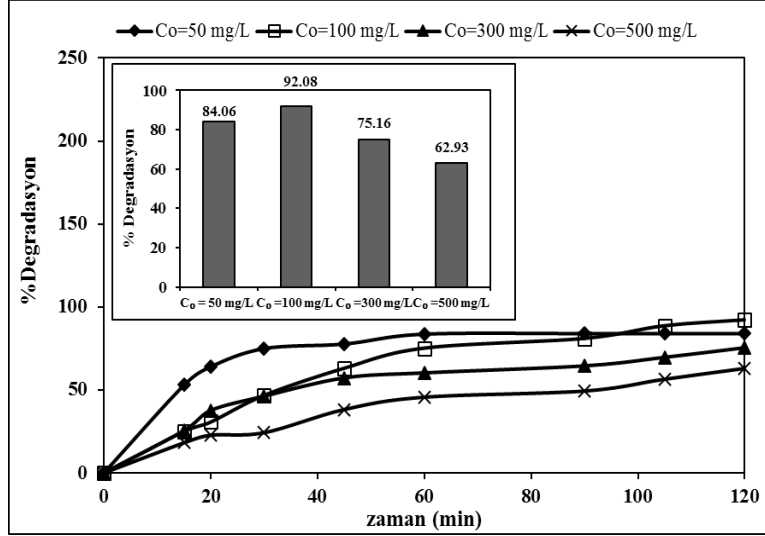
Şekil 4. Başlangıç pH'sının etkisi (C_o=50 mg/L, C_{H₂O₂} = 50 mM, X_o=0.25 g/L, T=25°C).

Şekil 4'ten; başlangıç pH değerinin 3.0'ten pH:4.0 ve 5.0'e artışı ile % degradasyon verimlerinde belirgin bir azalma olduğu gözlenmiştir. Literatürdeki Fenton ve Fenton benzeri birçok degradasyon çalışmasında pH değerinin genellikle 3.0'te optimize edildiği rapor edilmiştir. Çalışmamızda, başlangıç pH=3.0 değerinde en yüksek degradasyon veriminin elde edilmesi, asidik ortamda daha fazla demirin çözünmesine bağlı olarak, daha fazla OH• radikali oluşması ile ilişkilendirilebilir.

Yüksek pH değerlerinde degradasyon verimindeki azalış, H₂O₂'nin O₂ ve H₂O'ya ayrışması veya demir(III) hidroksit gibi komplekslerin oluşumu ile daha az sayıda OH• radikalının oluşması ile açıklanabilir. Ayrıca yüksek pH değerlerinde reaksiyon ortamındaki hidroksil radikallerini süpürücü etkiye sahip karbonat ve bikarbonat anyonlarındaki artış degradasyon verimlerinde düşüşe neden olabilmektedir (Wang ve ark., 2016).

3.6 Başlangıç p-Nitrofenol derişiminin etkisi

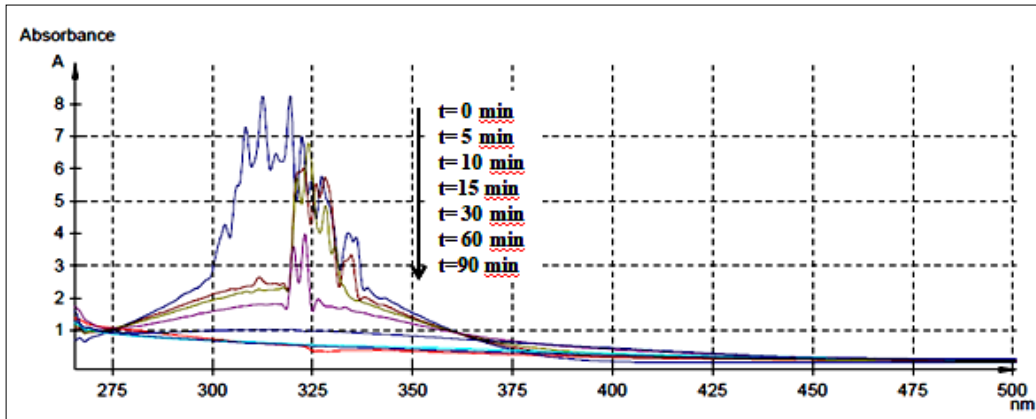
p-NP'nin, Fe-ZnNPs/C ile heterojen Fenton-benzeri degradasyonuna başlangıç p-NP derişiminin etkisi 50-500 mg/L aralığında araştırılmış; farklı başlangıç p-NP derişimleri için zamanla değişen yüzde degradasyon verimleri Şekil 5'te; 120 dakika sonunda elde edilen yüzde degradasyon verimleri ise Şekil 5'in içerisinde sunulmuştur.



Şekil 5. Başlangıç p-NP derişimi etkisi (pH=3.0, 50 mM H₂O₂, X₀= 0.25 g/L, T=25°C).

Şekil 5'te görüldüğü gibi, düşük başlangıç p-NP derişimlerinde yüksek degradasyon verimleri elde edilirken; 300 ve 500 mg/L başlangıç p-NP derişimlerinde daha düşük degradasyon verimleri elde edilmiştir. Bu durum, OH• radikalının ve OH• radikali süpürücülerinin oluşumunu etkileyen p-NP derişimi ile açıklanabilir. Buna göre, düşük p-NP derişimleri olan 50 mg/L, ve 100 mg/L p-NP derişimleri, OH• radikali süpürücülerin oluşumunun hızlanmasını önleyecek optimum derişim aralığındadır.

Ayrıca, p-NP'nin heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile degrede olduğunun doğrulanması amacıyla, zamanla alınan örneklerin UV-vis spektrum taraması yapılmış; elde edilen spektrum Şekil 6'da sunulmuştur. Şekil 6'da görüldüğü gibi, p-NP asidik ortamda $\lambda=318$ nm dalga boyunda güçlü absorpsiyon piki vermektedir. Şekil incelendiğinde, 318 nm'deki absorpsiyon bandlarının şiddetinin reaksiyon süresi ilerledikçe hızla azalmaya başladığı ve 90 min reaksiyon süresi sonunda neredeyse kaybolduğu görülmektedir. Böylece, 90 min reaksiyon süresi sonunda 50 mg/L p-NP'nin neredeyse tamamen degrede olduğu görülmektedir.



Şekil 6. p-NP'nin degradasyon sonrası UV-vis spektrumu (pH=3.0, C₀=50 mg/L, C_{H₂O₂}= 50 m X₀= 0.25 g/L, T=25°C)

p-NP'nin heterojen Fenton-benzeri degradasyon ile gideriminde süreli yayınlarda yer alan bazı çalışmalara örnekler Tablo 1'de sunulmuştur.

Çizelge 1. *p*-nitrofenolün heterojen Fenton-benzeri degradasyon ile gideriminde süreli yayınlarda yer alan çalışmalarda kullanılan katalizörler ve reaksiyon koşulları

Katalizör	Deneysel koşullar				Giderim verimi	Kaynak
	pH	C _{H₂ O₂}	t (min)	Diğer koşullar		
Manyetik Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ /kompozit malzemesi	3.1	11.3 mM	120	[Katalizör] = 1.3 g/L [<i>p</i> -NP] = 100 mg/L; T = 32°C.	% 100	Wan ve ark., 2017
Manyetik Fe ₃ O ₄ NPs	7	620 mM	600	[Katalizör] = 1.5 g/L [<i>p</i> -NP] = 25-45 mg/L T = 22±2°C	% 90	Sun ve Lemley. 2011
% 5.73 Fe ₂ O ₃ (% wt) içeren kömür uçucu külü	2	166.5 mg/L	60	[Katalizör] = 10 g/L [<i>p</i> -NP] = 100 mg/L T = 25°C.	% 98	Zhang ve ark., 2012
Sıfır değerlikli Fe NPs	3	300 mM	50	[Katalizör] = 0.66 g/L [<i>p</i> -NP] = 100-300 mg/L T = 22±2°C	>% 93	Khaloo ve ark., 2014
Fe/AC kompozit malzemesi	3	1 g/L	120	[Katalizör] = 2 g/L [<i>p</i> -NP] = 500 mg/L T = 50°C	% 94	Rodrigues ve ark., 2017
Fe-ZnNPs/C kompozit malzemesi	3	50 mM	120	[Katalizör] = 0.25 g/L [<i>p</i> -NP] = 100 mg/L T = 25°C	% 92	Bu çalışma

Çizelge 1 incelendiğinde, bu çalışma kapsamında sentezlenen Fe-ZnNPs/C kompozit malzemesinin katalizör olarak kullanılması ile düşük katalizör ve hidrojen peroksit derişimlerinde 100 mg/L *p*-NP'nin tek kademede etkin bir şekilde giderilebileceği görülmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, hidrotermal sentez ve kimyasal birlikte çöktürme yöntemleriyle Fe-ZnNPs/C kompozit malzemesi sentezlenmiş; *p*-NP'nin heterojen Fenton-benzeri reaksiyonla gideriminde katalizör olarak kullanılabileceği gözlenmiş; optimum ortam koşulları olarak H₂O₂ derişimi 50 mM, katalizör derişimi 0.25 g/L, başlangıç pH'sı 3.0 ve başlangıç *p*-NP derişimi 100 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda yaklaşık % 92 *p*-NP degradasyon verimi elde edilmiştir.

Kaynaklar

- Chen, Y., Li, N., Zhang, Y., & Zhang, L., (2014). Novel low-cost Fenton-like layered Fe-titanate catalyst: Preparation, characterization and application for degradation of organic colorants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 422, 9-15.
- Cihanoğlu, A., Gündüz, G., & Dükkancı, M., (2015). Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 687-699.
- Erişim: <http://www.resmigazete.gov.tr>. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008.
- Guo, L., Chen, F., Fan, X., Cai, W., & Zhang, J., (2010). S-doped α -Fe₂O₃ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of acid orange 7 and phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(1), 162-168.
- Khaloo, S. S., Zolfaghari, H., & Gholamnia, R., (2015). Response surface methodology for optimization of 4-nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-zero-valent iron. *Desalination and Water Treatment*, 56(8), 2206-2213.
- Liang, C., Liu, Y., Li, K., Wen, J., Xing, S., Ma, Z., & Wu, Y., (2017). Heterogeneous photo-Fenton degradation of organic pollutants with amorphous Fe-Zn-oxide/hydrochar under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology*, 188, 105-111.
- Mesquita, I., Matos, L. C., Duarte, F., Maldonado-Hódar, F. J., Mendes, A., & Madeira, L. M., (2012). Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 237, 30-37.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., & Yerushalmi, L., (2017). Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes—A review. *Chemosphere*, 174, 665-688.
- Perego, C., & Villa, P., (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34(3-4), 281-305.
- Rodrigues, C. S., Soares, O. S. G. P., Pinho, M. T., Pereira, M. F. R., & Madeira, L. M., (2017). p-Nitrophenol degradation by heterogeneous Fenton's oxidation over activated carbon-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 109-122.
- Sun, S. P., & Lemley, A. T., (2011). p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: process optimization, kinetics, and degradation pathways. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 349(1-2), 71-79.
- Wan, D., Li, W., Wang, G., Lu, L., & Wei, X., (2017). Degradation of p-Nitrophenol using magnetic Fe⁰/Fe₃O₄/Coke composite as a heterogeneous Fenton-like catalyst. *Science of the Total Environment*, 574, 1326-1334.
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., ve Wang, P., (2016). A review on Fenton like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1),762-787.
- Zhang, A., Wang, N., Zhou, J., Jiang, P., & Liu, G., (2012). Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using acid-activated fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 201, 68-73.
- Zhang, Y., He, C., Sharma, V.K., Li, X. Z., Tian, S., & Xiong, Y., (2011). A coupling process of membrane separation and heterogeneous Fenton-like catalytic oxidation for treatment of acid orange II-containing wastewater. *Separation and Purification Technology*, 80(1), 45-51.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Araştırma Makalesi/Research Article

Aktif Karbon/PANI Süperkapasitör Kompozit Elektrotlarının Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi

Müge ÖZBAKIŞ¹, Muzaffer BALBAŞI^{1*}, Alpay ŞAHİN¹

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

²Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

*e-mail: mballbasi@gmail.com

Makale Bilgileri

Geliş: Ekim 2018

Kabul: Nisan 2019

Online Yayınlanma Mayıs 2019

Anahtar Kelimeler

enerji depolama,
süperkapasitör,
iletken polimer,
kompozit

Öz: Bu çalışmada, jelatinize 1.0 M H₂SO₄ elektroliti içinde aktif karbon/polianilin (PANI) kompozit süperkapasitör elektrotların elektrokimyasal performansları karşılaştırmalı bir şekilde incelendi. Deneyler çift terminalli konfigürasyonda çevrimsel voltametri ve sabit akım şarj-deşarj teknikleri yardımıyla gerçekleştirildi. Ham PANI-HCl tuzu kimyasal polimerizasyon yöntemiyle hazırlandı ve sırasıyla 0.1 M triflorometan sülfonik asit (TFA) ve %25 amonyak ile muamele edildi. PANI-HCl, PANI-TFA ve PANI-NH₃ katkılı aktif karbon kompozit elektrotların kapasitans değerleri sırasıyla 101 F/g, 131 F/g ve 171 F/g olarak bulundu. Aktif karbon/PANI-HCl kompozit elektrot 56 F/g kapasite değerindeki referans aktif karbon elektroda göre en az iki kat daha iyi performans sergiledi. Sonuçlar, yük transferinin iletken polimer katkılı elektrotlar üzerinde, elektrolit içindeki anyon ve kationların polimer omurga içinde p-katkı ve n-katkı durumları arasında tetiklemeyi başlatmasına bağlı olarak meydana geldiğini ve bu olayın elektrostatik yük ayrımına eşlik ettiğini gösterdi. Zahiri kapasitif etkinin bir sonucu olarak, aktif karbon/PANI-NH₃ kompozit elektrot referans aktif karbon elektroda göre yaklaşık 3 kat daha iyi kapasitans gösterdi. Enerji ve güç yoğunluğu arasındaki ilişkiyi gösteren Ragon grafiği zahiri kapasitif katkıyı belirgin bir şekilde açıklamaktadır.

Electrochemical Performance of Activated Carbon / PANI Supercapacitor Composite Electrodes

Article Info

Received: October 2018

Accepted: April 2019

Online Published May 2019

Keywords

energy storage,
supercapacitor,
conductive polymer,
composite

Abstract: In this study, the electrochemical performances of activated carbon / polyaniline (PANI) composite supercapacitor electrodes were investigated in gelatinized 1.0 M H₂SO₄ electrolyte. Experiments were carried out by means of cyclic voltammetry and constant current charge-discharge techniques in two terminals configuration. Pristine PANI-HCl salt was prepared by chemical polymerization method and treated with 0.1 M trifluoromethanesulfonic acid (TFA) and 25 % ammonia, respectively. The capacitance values of PANI-HCl, PANI-TFA and PANI-NH₃ doped activated carbon composite electrodes were found to be 101 F/g, 131 F/g and 171 F/g, respectively. The activated carbon / PANI-HCl composite electrode exhibited at least two-fold better performance than the reference active carbon electrode having at a capacity of 56 F/g. The results showed that the charge transfer on the surface of conductive polymer doped electrodes occurred due to the initiation of triggering between the p-addition and n-addition conditions in the polymer backbone of the anions and cations in the electrolyte, and this phenomenon was accompanied by electrostatic charge separation. As a result of the pseudo-capacitive effect, the activated carbon / PANI-NH₃ composite electrode showed about threefold better capacitance than the pure

activated carbon electrode. The Ragon graph showing the relationship between energy and power density explains the Pseudo-capacitive contribution clearly.

1. Giriş

Küresel ekonomilerdeki gelişmelerle birlikte, fosil yakıtların hızla tükenmesi ve çevre kirliliğinin artması, günümüzün en önemli sorunlarından biri haline gelmiştir. Bunun kaçınılmaz bir sonucu olarak, daha verimli, temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının yanı sıra, enerji dönüşümü ve depolanmasıyla ilgili yeni teknolojilere de her an ihtiyaç duyulmaktadır. Enerji dönüşümü ve elektrokimyasal enerji depolamasında pratik uygulama alanları sağlayan piller, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal süperkapasitörler (ES), yüksek verimleri nedeniyle giderek artan bir ilgi görmektedir (Libich J., ve ark., 2018). Bunlar arasında özellikle süperkapasitörler, uzun servis ömürlerinin yanı sıra yüksek güç yoğunluklarıyla spesifik güç-enerji ilişkisi açısından geleneksel kapasitör ve bataryalar arasında kalan boşluğu kolayca doldurabilecek işlevlere sahiptirler. Anılan özellikleri nedeniyle, elektrotlar üzerinde, yüklü iki tabaka arasında geleneksel kapasitörlerden çok daha fazla enerji depolayabilir ve uzun şarj/deşarj çevrim kararlılığına gösterirler (Subramani C., ve ark., 2016) Bu cihazlar, elektrostatik çift katmanlı süperkapasitör (EÇKSK) ve zahiri kapasitör (ZK) olmak üzere iki kategoriye ayrılırlar. EÇKSK, yük depolama işlevini iletken elektrolit içindeki iyonların elektrostatik adsorpsiyonu ve desorpsiyonu ile pozitif ve negatif elektrotlar üzerinde elektrot ve elektrolit arayüzünde çift katmanlar meydana getirerek sağlar. Düşük maliyetli gözenekli karbon malzemeler (karbon ve farklı allotropları) genellikle yüksek yüzey alanları, mükemmel mekanik ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle çift katmanlı süper kapasitör elektrot malzemeleri olarak yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Zahiri kapasitörler ise enerjiyi elektrot ve elektrolit arasındaki redoks reaksiyonları vasıtasıyla depolayan tür süperkapasitörlerdir (Zong, C., ve ark., 2015). Zahiri kapasitans statik elektron yük transferine ilave olarak, elektrot yüzeyleri üzerinde çok hızlı tersinir faradayik reaksiyonların oluşmasıyla birlikte gelişir. EÇKSK'lerle karşılaştırıldıklarında uygulama alanlarını kısıtlayan düşük kararlılık ve iletkenlik değerlerine sahip olduklarından, bu dezavantajlarını bertaraf etmek amacıyla karbonsu iskelet yapı ile birlikte kullanılırlar.

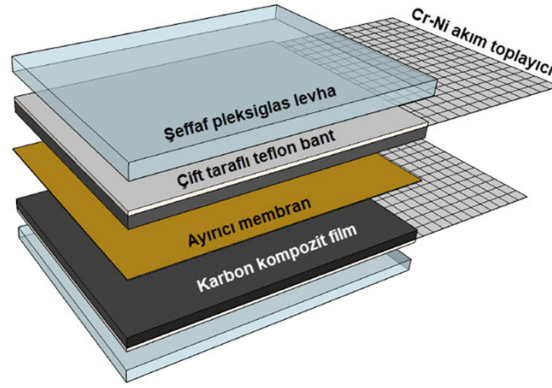
Son zamanlarda, geçiş metallerinin oksitleri, iletken polimerler ve bunların kompozit yapıları, yüksek kapasitans değerleri sergileyen elektroaktif materyaller olarak öne çıkmıştır (George Z. Chen ve ark., 2008; Lokhande, A.C. 2016)

Bu çalışma Polianilin/Aktif karbon kompozit elektrotlar üzerinde zahiri kapasitif katkı etkisinin incelenmesini amaçlamaktadır. Bu amaçla kimyasal polimerizasyonla sentezlenen Polianilin-HCl tuzu, asit ve baz şeklinde farklı fonksiyonel formlara dönüştürülerek aktif karbon ile kompozit halinde kullanılmıştır. Elektrokimyasal performans deneyleri jelleştirilmiş 1.0 M H₂SO₄ elektroliti içinde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar saf aktif karbon referans elektrot kabul edilerek incelenmiştir. Çalışmada çevrimsel voltametri, galvanik şarjdeşarj tekniklerinden faydalanılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Anilin-HCl Sigma Aldrich, HCl (%37) Merck, APS (%98) Fluka Amonyak çözeltisi (%25) Merk, TFA (0.1 mol/l) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Granüler aktif karbon (AC) (1050 m²/g), Filtracarb® CC60 CPL Carbon Link firmasından temin edilmiştir. Genişleyen grafit (GG) Sigma Aldrich firmasından, izo-propil alkol IPA (%98), Fluka, H₂SO₄ (%95-97), Merck, PTFE (%60) ve Aerosil-200 Sigma- Aldrich, firmasından temin edilmiş ve kimyasallar sonradan bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Selülozik elektriksel yalıtım kâğıdı COPA ISO (≤ 20 µm) SPO GmbH firmasından temin edilmiştir. Polianilin, anilin-HCl tuzundan kimyasal polimerizasyon yöntemiyle (Stejskal J. 2002) elde edilmiştir. Ekzotermik tepkime buz granülleri ile soğutulan bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Tepkime kabının dibinde oluşan PANI-HCl tuzu 3 kez 100 ml 0.2 M'lık HCl ile yıkanıp satirfüj yardımıyla koyu yeşil renkli çökelti ayrılmıştır. PANI-HCl tuzu vakum altında 60°C'de kurutulup elektrikli değirmende ince toz haline getirilmiştir. PANI-HCl 0.5 M NH₄OH çözeltisi içinde 24 saat süreyle karıştırma altında koyu mavi renkli baz (emeraldine) formuna, aynı prosedürle 0.1 M TFA çözeltisi içinde koyu yeşil renkli asit formuna dönüştürülerek elektrot fabrikasyonunda kullanılmıştır. Çalışmada 0.012 mm elek altı partikül boyutundaki aktif karbon

kullanılmıştır. Genişleyen grafit, yapraklandırılmış grafit partiküllerinin 2 dk süreyle 800 Watt gücünde mikrodalga enerjisine maruz bırakılmasıyla elde edilmiştir. Elektrot hamurunun bileşimi 80:10:10 oranında, sırasıyla aktif karbon, genişleyen grafit ve PTFE den oluşmaktadır. Karışım, IPA içinde Bandelin marka sonik parmak yardımıyla homojen hale getirdikten sonra, petri kabına aktarılarak bünyesindeki alkolün oda sıcaklığında yavaşça buharlaşması sağlanmıştır. Kritik bir buharlaşma seviyesinde karışım kolayca şekil verilebilen yumuşak bir hamur haline gelmektedir. Hamur çelik bir silindirik boru yardımıyla Decal (Shao, Z. ve ark., 2006) yöntemine göre geniş bir cam yüzey üzerinde ince bir film haline getirilmiş ve bu filmden 25x25 mm boyutlarında düzgün kare biçimli parçalar kesilmiştir. Karbon filmler 60°C vakumlu fırında IPA tamamen uzaklaşana kadar bekletildikten sonra, tartılarak gözenek açıklığı 38 µ olan Cr-Ni paslanmaz çelik elek akım toplayıcı bir ağ üzerine 25 MPa basınç altında transfer edilmiştir. Şekil 1.'de, karbon yüzeyleri birbirlerine bakacak şekilde konumlandırılmış demonte süperkapasitörün elektrot konfigürasyonu verilmiştir.

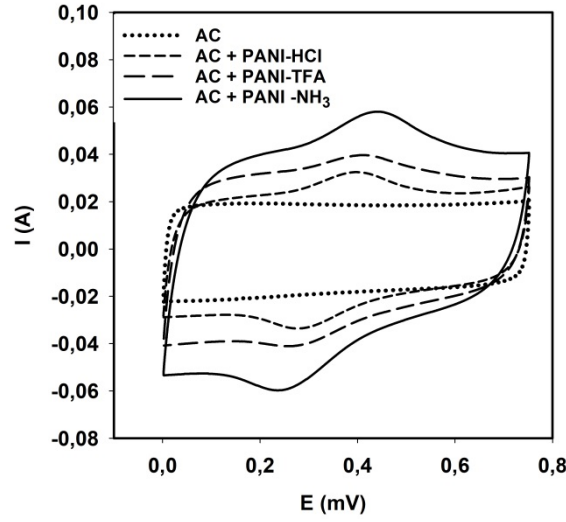


Şekil 1. Demonte elektrot konfigürasyonu.

PANI'nin farklı formlarını içeren elektrotlar, aynı deneysel protokole göre hazırlanmış ancak bu kez karışımın %80'ini oluşturan aktif karbonun ağırlıkça %30'u olacak şekilde elektrot karışımına eklenmiştir. Elektrokapasitif davranış, ağırlıkça %7.5 oranında fume silika ile jelleştirilmiş 1,0 M H₂SO₄ içinde incelenmiştir. Deneylerde Solartron Marka 1287 Model Potansiyostat /Galvanostat test cihazı kullanılmış ve çevrimli voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj tekniklerinden faydalanılmıştır.

3. Bulgular

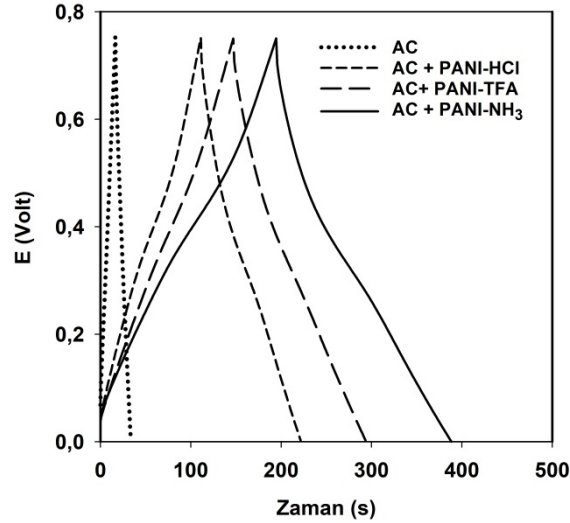
Bu çalışmada, çift terminalli elektrot konfigürasyonunda PANI'nin farklı formlarının elektrokapasitif davranışları aktif karbondan oluşan elektrot performansı ile karşılaştırılmıştır. Temel performans kriteri spesifik kapasite olmakla birlikte, eşdeğer seri direnç, klombik verim, spesifik enerji ve güç yoğunlukları da süperkapasitör performanslarının değerlendirilmesinde (Balbaş, M. ve ark., 2015) kullanılmıştır. Şekil 2. (a) 'da 0-0.75 V potansiyel penceresinde 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen çevrimsel voltametri deneylerinin akım-potansiyel eğrilerini göstermektedir. Toplam spesifik kapasite çevrimsel voltametri eğrilerinden (Zhang ve ark., 2015) hesaplanmıştır. Kompozit elektrotların referans aktif karbon elektrodun sergilediği toplam spesifik kapasite değerine pozitif yöndeki katkısı net bir şekilde gözlenmektedir.



Şekil 2. (5 mVs⁻¹) tarama hızında kompozit elektrotların çevrimsel voltametri eğrileri.

PANI-HCl, PANI-TFA ve PANI-NH₃ ile katkılandırılarak hazırlanan aktif karbon kompozit elektrotların kapasite değerleri sırasıyla 101 F/g, 131 F/g ve 171 F/g olarak bulunmuştur. Kompozit elektrotlar, referans aktif karbon elektrot için elde edilen 56 F/g değerın ~3 katı daha iyi bir spesifik kapasite sergilemiştir.

Aynı etkinin sonuçları Şekil 3.'de verilen potansiyel-zaman grafiklerinde şarj ve deşarj kollarında eğimin belirgin şekilde azalmasıyla kendini göstermektedir.

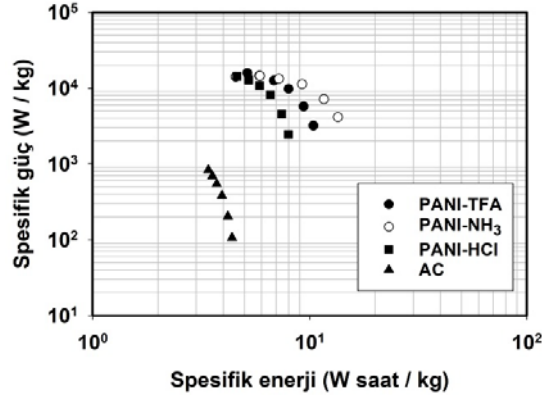


Şekil 3. (0.03 A) sabit akım altında potansiyel zaman-eğrileri.

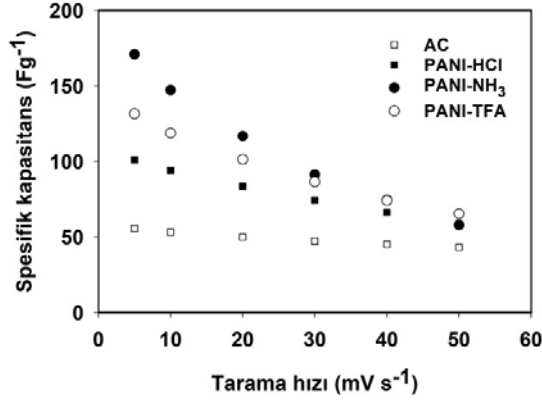
Sonuçlar, iletken polimer katkıli elektrotlar üzerindeki elektriksel yük iletiminin, elektrolit içindeki anyon ve katyonların polimer omurga içinde p- katkı ve n- katkı durumları arasında tetiklemeyi (Zhou, H. ve ark., 2005) başlatmasına bağlı olarak meydana geldiğini ve bu olayın elektrostatik yük ayrımına eşlik ettiğini göstermiştir. Söz konusu potansiyel pikleri anodik yönde (şarj) ~ 450 mV katodik (deşarj) yönde ise ~250 mV civarında ortaya çıkmaktadır. Polianilin her üç formda da enjekte edilen yükü dengelemek için pozitif veya negatif olarak yüklenebildiğinden, hem çift katmanlı kapasitans hem de zahiri kapasitans aynı anda üretilmektedir. Bu eğrilerde sabit akım altında şarj ve deşarj anında depolanan veya salınan yük, aktif karbon < PANI-HCl < PANI-TFA < PANI -NH₃ sırasına göre değişmektedir.

Elektrotların spesifik güç ve enerji yoğunlukları arasındaki ilişki ise Şekil 4. 'de Ragon grafiği ile verilmiştir. Buna göre PANI katkıli kompozit elektrotların, aktif karbon referans elektrot ile karşılaştırıldığında, süperkapasitör spesifik güç açısından ~ 40 kat, spesifik enerji değeri açısından ~ 3

kat daha fazla performans sergilemiştir. Farklı tarama hızlarında spesifik kapasitansın değişimi ise Şekil 5.'de gösterilmiştir. Yüksek tarama hızlarında elektrotlar üzerinde her iki mekanizmanın eşlik ettiği toplam yük depolama hızı, tarama hızıyla eş zamanlı olacak kadar hızlı meydana gelemediğinden, elektrotların yük depolama kapasiteleri tarama hızındaki artışla azalmaktadır.



Şekil 4. Ragone grafiği.



Şekil 5. Spesifik kapasitansın tarama hızıyla değişimi.

Bununla birlikte, kompozit elektrotlar referans aktif karbon elektrotlara göre yüksek tarama hızlarında bile daha iyi performans sergilemektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, aktif karbon/polianilin kompozit elektrotlar ile süperkapasitörlerin yük biriktirme kabiliyetinin hissedilir derecede arttırılabileceğini göstermiştir. İletken polimere farklı fonksiyonel grupların girmesi, kapasitif katkının büyüklüğünü de değiştirmektedir. Polimerin zayıf bir baz ile fonksiyonel hale getirilmesi, aynı deneysel şartlarda referans aktif karbon elektrotlara göre yaklaşık 3 kat daha iyi kapasite değeri elde edilmesiyle sonuçlanmıştır. Zahiri kapasitans, elektrolit içindeki iyonların polimer omurga yapısı içindeki p- ve n- katkı durumlarını tetiklemeyle sonucu, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan faradayik reaksiyonların bir sonucudur. Zahiri kapasitans etkisiyle oluşan ilave yük transferi, elektrotlar üzerinde mevcut elektrostatik yük ayırımına eşlik etmekte ve bu etki kapasitede anlamlı bir artışa neden olmaktadır. Nihai sonuçlar, kompozit elektrotların elektrokimyasal performansı ile ilgili olmakla birlikte, elektrotların yüzey morfolojisi ve topolojilerinin de detaylı olarak incelenmesi ve elde edilecek sonuçların elektrokimyasal aktiviteyle ilişkilendirilmesi yerinde olacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi BAP-06/2018-04 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Balbaşı, M., & Şahin, A., (2015). Symmetrical supercapacitor application with low activated carbon content. *J. of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30(4), 683-692.
- Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., & Chen, Z.C., (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Progress in Natural Science*, 18(7), 777-788.
- Libich, J., Maca, Josef., Vondrák, J., Čech, M., & Sedlářiková, M., (2018). Supercapacitors: Properties and Applications. *Journal of Energy Storage*, 17, 224-227.
- Lokhande, V. C., Lokhande, A. C., Lokhande C. D., Kim, J. H., & Ji, T., (2016). Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers. *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 381-403.
- Shao, Z.G., Hsing, I.M., Zhang, H., & Yi, B., (2006). Influence of anode diffusion layer on the performance of a liquid feed direct methanol fuel cell by AC impedance spectroscopy. *Int. J. Energy Res.*, 30, 1216-1227.
- Stejskal, J., (2002). Polyaniline. Preparation of a Conducting Polymer (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 74;5: 857-867.
- Iro, Z.S., Subramani, C., & Dash, S.S., (2016). A brief review on electrode materials for supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 10628-10643.
- Zhang, S., & Pan, N., (2015). Supercapacitors performance evaluation. *Adv. Energy Mater.*, 5, 1-19.
- Zhou, H., Chen, H, Luo, S., Lu, G., Wei, W., Kuang, Y., (2005). The effect of the polyaniline morphology on the performance of polyaniline supercapacitors. *J. Solid State Electrochem.*, 9, 574-580.
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J., (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 7484-539.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Araştırma Makalesi/Research Article

Döküm Endüstrisinde Atıksu Düzenlemeleri

Necip ÜNLÜ¹

¹İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 34469, Türkiye

* e-mail: unlu@itu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: Eylül 2018
Kabul: Nisan 2019
Online Yayınlanma Mayıs 2019

Anahtar Kelimeler

atık su,
dökümhane,
emiyon,
çevre

Öz: Döküm/Metalurji endüstrisi, kendisini çevreleyen ortamın kalitesini belirgin şekilde etkilemektedir. Döküm proseslerinin çevre kalitesi üzerindeki etkilerinin azaltılması; ham malzeme talepleri, enerji tüketimi, gaz/su emiyonlarının azaltılmalarına odaklanan teknolojik metotlar ile sağlanmaktadır. Uygulanan döküm prosesine, metal tipine ve kullanılan hurda kalitesine bağlı olarak bir dökümhane, kendi atık suyuna geniş çeşitlilikte kirlenmeler verebilmektedir. Kendi proses suyunun önemli bir kısmını geri kazanabilen dökümhaneler, küçük değişiklikler ile atık su kılavuzlarının taleplerini karşılayabilmektedir. Her bir dökümhane, atık su düzenlemelerine uyum stratejilerini geliştirmek zorundadır. Bu çalışmada dökümhanelerdeki yaygın atık su emiyonları, atık su kılavuzları ve atık su arıtma prosesleri detaylı şekilde verilmektedir.

Waste Water Regulations in Foundry Industry

Article Info

Received: September 2018
Accepted: April 2019
Online Published May 2019

Keywords

waste water,
foundry,
emiyon,
environment

Abstract: The foundry / metallurgy industry significantly influences the quality of the environment surrounding it. Reducing the impact of casting processes on environmental quality; Demand for raw materials is provided by technological methods focusing on energy consumption, gas/water emissions reduction. Depending on the casting process, metal type and scrap quality used, a foundry can provide a wide variety of pollutants to its own wastewater. Foundries, which can recover a significant portion of their own process water, can meet the demands of small changes and waste water guides. Each foundry must develop strategies for compliance with waste water regulations. In this study, common wastewater emissions, waste water guides and wastewater treatment processes in foundries are given in detail.

1. Giriş

Emiyonların azaltılması, ham malzeme ve enerjinin verimli kullanılması, atıklardan geri kazanım, 'çevreci döküm endüstrisi' uygulamalarının esaslarını oluşturmaktadır. Döküm endüstrisi, yıllık üretimleri milyon tonları aşan dökümhanelere sahiptir. Döküm temel üretim basamakları; ham malzemelerin hazırlanması, döküm, kalıp bozma basamaklarından oluşmaktadır. Her bir kalıplama hattında kullanılan kum, bir taşıyıcı bant ile yeni kum ilavesinin yapıldığı geri kazanım hattına taşınmakta ve daha sonra kalıplama hatlarına geri beslenmektedir. Kalıp kumu, başlangıçtaki özelliklerini kaybetmesi durumunda firma arazisine ve sonra da belediye atık merkezlerine boşaltılmaktadır. Ergitme, elektrik ark fırını, indüksiyon ocağı vb. kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Sarsaktan çıkan döküm parçasındaki besleyici/yolluk kısımları kesilerek, geri kazanım ile değerlendirilmekte ve döküm parçasına temizleme/taşlama işlemleri uygulanmaktadır. Kalıplama, kalıp bozma, temizleme/taşlama, sıvı metalin ergitilmesi kaynaklı partikül emiyonları genelde büyük

atık kısmını oluşturmaktadır. Partikül esaslı emisyonlar, toksik olabilen metaller içerebilmektedir. Metallerin yağlanması kaynaklı yağ-sisleri, koku ve alkol buharları ve diğer uçucu organik bileşiklerde önemli emisyonlardır. Çevre kontrolünde önemli hususlardan biri de su kullanımı ve kontrolüdür. Dökümhanelerde soğutma ve su verme işlemleri gibi prosesler esnasında yüksek miktarda su tüketimi söz konusu olabilmektedir. Dökümhanelerin çoğunda su kullanımını, suyun buharlaşması ile ilgili bir iç-su çevrimi oluşturmaktadır. Su genellikle elektrik fırınları (indüksiyon veya ark) veya kupol fırınlarının soğutma sistemlerinde kullanılmaktadır. Nihai atık su hacmi oldukça az olmasına rağmen, yine de yağ toz toplama teknikleri kullanıldığında ortaya çıkan atık su, özel bir dikkat gerektirmektedir. Bu çalışmada dökümhanelerdeki yaygın atık su emisyonları, atık su kılavuzları ve atık su arıtma prosesleri detaylı şekilde sunulmaktadır.

2. Dökümhane Atık Su Düzenlemeleri

2.1. Dökümhane atık su karakteristikleri

Uygulanan prosese, metal tipine ve kullanılan hurda kalitesine bağlı olarak bir dökümhane, kendi atık suyuna çok geniş çeşitlilikte kirleticiler verebilmektedir. Dökümhaneler; soğutma suyu, yıkama suyu ve proses suyunu kontrol etmediğinde 1 metrik ton sıvı metal başına 20 m³ atık suyu üretebilmektedir. Herhangi bir işlem görmeyen atık sular, yüksek seviyelerde asıltı parçacıklar (Cu:0.9 mg/Lt, Pb:2.5 mg/Lt, Cr:2.5 mg/Lt, 6-değerli CrVI ve Ni:0.25 mg/Lt) ve sıvı yağ, gres yağı içerebilmektedir. Maça yapımında sıcak-kutu ve soğuk kutu maçalardan kaynaklanan yıkama solüsyonları, biyolojik olarak bozulabilen amin ve fenoller içerebilmektedir. Yüksek basınçlı dökümlerde fenol ve yağ gibi organik bileşikler içeren ve arıtma işlemine ihtiyaç duyulan atık su akımı ortaya çıkmaktadır. Eğer kalıp sistemi su ile soğutulmakta ise, metaller ve asıltı katı partiküller içeren atık su oluşumları meydana gelebilmektedir. Dökümhanelerde kullanılan proses su miktarı az olmakla birlikte, yağ yıkayıcı tahliye suları, biyosidler (organizma öldürücü kimyasal maddeler) ve antioksidanlar (oksitletme/pas önleyiciler) içeren soğutma suyu ve curuf/atık çöplüklerinden gelen sızıntı sulardan oluşmaktadır. Dolayısıyla, proses suyunun direkt olarak yağmur su sistemine boşaltılması uygun değildir. Kendi proses suyunun önemli bir kısmını geri kazanabilen dökümhaneler, küçük değişiklikler ile atık su kılavuzlarının gereklerini karşılayabilmektedir.

2.2. Dökümhane atık su kılavuzları

Kimyasalların tahliyesinin düzenlendiği dokuz adet yasa, 1970’li yıllarda oluşturulmuştur (Çizelge 1).

Çizelge 1: Kimyasalların Tahliyesinin Düzenlendiği Federal Yasalar (Dudzik ve ark., 1987)

1972 : Su kirlilik kontrol hareketi (PL 92-500)
1972 : Su kanalları güvenlik hareketi
1972 : Federal böcek öldürücü ilaç ve kemirgen öldürücü ilaç hareketi
1972 : Deniz koruma, araştırma ve yabani hayvan sığınakları hareketi
1972 : Tehlikeli malzemelerin naliyesi hareketi
1974 : Güvenli içme suyu hareketi
1976 : Kaynakları koruma ve geri kazanma hareketi (RCRA)
1976 : Toksik maddeleri kontrol hareketi (TSCA)
1977 : Su kirlilik kontrol hareketi

Çevre Koruma Bürosu (EPA), ‘Temiz Su Hareketi’ adı altında endüstriyel emisyonların farklı kategorileri için etkili sınırlamalar ve kılavuzların geliştirilmesine gereksinim duymuştur. Nihai dökümhane düzenlemesi, 1982’de önerilmiş olup, EPA dökümhane endüstrisi için 30 Ekim 1985’de atık su boşaltım standartlarını yayınlamıştır. Atık suyunu direkt olarak yağmur su sistemlerine boşaltan dökümhaneler, EPA’nın düzenlemeleri ile toksik maddeleri uzaklaştırma işlemine ihtiyaç duymuştur. Endüstriyel atık su tahliyelerinde ulusal düzenlemeler, spesifik kirleticiler için çeşitli kontrol seviyelerinde yapılmaktadır. Kontrol seviyelerinden bir tanesi olan ekonomik olarak başarılı

'En Elverişli Teknikler' (Best Available Techniques, BAT) in uygulanmasını gerektiren atık su sınırlamalar, düzenlemeleri;

- bileşim ve kirletici miktarlarına bağlı olarak atık su ayrımının yapılmasını,
- nehir, göl, deniz vb. yerüstü sularına tahliye öncesi toplama sisteminde yağ önleyicilerin kullanılmasını,
- proses suyunun firma içi geri kazanımının arttırılmasını ve işlem göre atık suyun çoklu kullanılmasını,
- temizleme suyu ve diğer atık su akışına, atık su işlemlerinin uygulanmasını kapsamaktadır (Freeman, 1994).

Çizelge 2'de dökümhaneler için atık su klavuz seviyeleri verilmektedir (Golaszewski, 1987). Bu seviyeler; herhangi seyreltme olmaksızın tesisin çalışma süresinin en az %95'inde sağlanmalıdır. Çizelge 3'te alüminyum basınçlı döküm ve hassas döküm proseslerindeki kirleticiler ve kabul edilebilir maksimum seviyeleri verilmektedir (Throop, 1979).

Çizelge 2. Dökümhaneler İçin Atık su Kılavuz Seviyeleri (Golaszewski, 1987)

Kirletici	Klavuz değeri
pH	6-9
Toplam asıltı katı (mg/Lt)	35
Yağ ve gres (mg/Lt)	10
Kimyasal oksijen gereksinimi (mg/Lt)	125
Fenol (mg/Lt)	1
Kadmiyum (mg/Lt)	0.01
Krom (toplam) (mg/Lt)	0.5
Bakır (mg/Lt)	0.5
Kurşun (mg/Lt)	0.2
Nikel (mg/Lt)	0.5
Çinko (mg/Lt)	0.5
Kalay (mg/Lt)	2
Amonyak (mg/Lt, N olarak)	5
Flor (mg/Lt, F olarak)	5
Demir (mg/Lt)	5
Alüminyum (kg/ton)	0.02 (Al ergitme ve döküm)

Çizelge 3. Alüminyum Basınçlı Döküm ve Hassas Döküm Proseslerindeki Kirleticiler ve Kabul Edilebilir Maksimum Miktarları

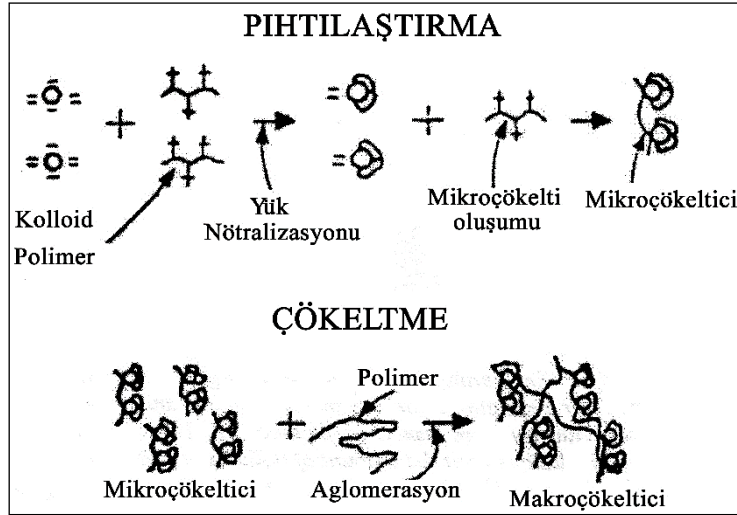
Kirletici veya Kirletici özelliği	Dökülen metal başına 1 günlük maksimum kılavuz değeri (kg)
Basınçlı Döküm Prosesi	
Asenaften	0.0000092
2,4,6-triklorofenol	0.0000305
Paraklorometakresol	0.0000281
Kloroform	0.0000668
Fenol	0.0000063
Butilbenzilfitalat	0.000104
Krizen	0.0000019
Tetrakloroetilen	0.0000261
Kurşun	0.0000242
Çinko	0.00024
Fenoller (4AAP)	0.000107
Hassas Döküm Prosesi	
Toplam asıltı katı	1.103
Yağ ve gres	0.538
pH	7.5-10 aralığı

2.3. Dökümhane atık suları arıtma prosesleri

Başlangıç sıvı/katı ayırımı artırcılar gerçekleştirdiğinden, arıtma donanımı her atık su işleme tesisinde bulunmaktadır. Kimyasal pıhtılaştırıcılar (coagulants) ve çöktürücüler (flocculants), katıların uzaklaştırılma hızlarını arttırmakta ve etkili bir arıtım işlemine imkân vermektedir. Pıhtılaştırma ve çöktürme proseslerine atık su'dan asıltı katı partiküllerin uzaklaştırılması için ihtiyaç duyulmaktadır (Şekil 1). Pıhtılaştırma, sıvı/katı ayırımında birinci basamak olup, zıt yüklü asıltı katı partikülleri çeken ve yüzey yüklerini nötralle eden, kısa zincirli organik/inorganik moleküllerin ilavesi ile gerçekleştirilmektedir. Sonraki basamak olan çöktürme; uzun zincirli organik moleküllerin ilavesi ile gerçekleşmektedir. Dökümhane atık su arıtma verimini; atık su akımı, partikül boyutu, katı içeriği, pH, sıcaklık ve kimyasal bileşenlerdeki değişimler olumsuz şekilde etkileyebilmektedir. Her bir atık su akımı, sürekli veya kesikli olup olmamasına göre değerlendirilmektedir. Atık su akımı sürekli ise; minimum, ortalama ve maksimum akış hızları ölçülmektedir. Atık su akımının kesikli olması durumunda; akış hızı, akış frekansı ve akışın duraklamasının belirlenmesine ihtiyaç olmaktadır. Her bir atık su akımının kimyasal bileşimi de belirlenmelidir.

Yağmur su sistemlerine tahliye edilen proses atık suyunun kontrolünde dikkate alınması gereken parametreler:

- akış hızı (m/sn),
- pH, atık suyun asitlik/alkalilik durumu (pH, 1; yüksek oranda asidik, 14; yüksek oranda alkali ve 7; nötral),
- sıcaklık (°C),
- toplam organik karbon (TOC),
- kimyasal oksijen ihtiyacı (COD),
- biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOD),
- türbidite (bulanıklık),
- çözülmüş oksijen.



Şekil 1. Sıvı/katı ayırımı için pıhtılaştırma ve çöktürme mekanizmaları.

Her bir atık su akımındaki kirletici seviyesinin ve su kullanımının minimuma indirilmesi, birincil amaç olup, mümkün olduğunca atık suyun geri kazanımı gerçekleştirilmelidir. Dökümhanelerde asıltı katı miktarı 35 mg/lit olarak, kabul edilebilir limitler içerisinde olacaktır. Bu şekilde işlem gören atık su, iyi kalitede olup, geri kazanım için uygun olarak dikkate alınmalıdır.

EPA'nın 'Temiz Su Hareketi' (The Clean Water Act) kapsamında önerilen su işlem bileşenleri aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

- Kimyasal Çöktürme: Sıvı metal iyonların ve belirli anyonların çöktürülmesi için çöktürücülerin (flocculating) ilave edilmesi ve pH'ın ayarlanması.

- Sedimentasyon: Gravitasyonun meydana gelmesi için geniş hacimli tank, arıtıcı veya havuzlarda besleme akım hızının azaltıldığı ve dolayısıyla katı partiküllerin sıvıdan gravite ile uzaklaştırılması prosesi.
- Yağ Sıyırma: Atık su üzerinde yüzebilen ve sudan daha düşük yoğunluğa sahip yağ ve diğer malzemelerin ayrılması.
- Kimyasal Emülsiyon Parçalanması: pH'ın ayarlanması ve kimyasal ilavesi ile emülsiyondaki yağ-su etkileşiminin azaltılması.
- Karbon Adsorpsiyonu (tutunma): Çözünmüş organiklerin uzaklaştırılmasında aktif karbonun kullanılması. Aktif karbon, tercihi olarak organik bileşikler absorblamaktadır.

Genelde fiziko-kimyasal işlemler, hızlı proses ve kontrol kolaylığı gibi çeşitli avantajlar sunabilmektedir. Atık sularındaki ağır metallere uygulanan fiziko-kimyasal metodların avantaj ve dezavantajları Çizelge 4'de verilmektedir.

Fenoller ve fenolik bileşikler, bazı kum bağlayıcılarca ve kokun yanması ile ortaya çıkan toksik malzemelerdir. Dökümhane atık su akımlarındaki fenollerin yüksek seviyeleri, genelde 50-150 ppm aralığındadır. Düşük fenol seviyesi, 5 ppm'den daha az olarak tanımlanmaktadır. Fenolik bileşiklerin parçalanması için klordioksit (ClO_2), potasyumpermanganat (KMnO_4) ve hidrojenperoksit (H_2O_2) kullanılmaktadır. Maleik, oksalik ve fumar asidi gibi zararsız benzokinonlar ve organik asitleri vermek üzere klordioksit, fenol ile reaksiyona girmektedir.

Çizelge 4. Atık sularındaki Ağır Metallere Uygulanan Fiziko-kimyasal Metotların Avantaj ve Dezavantajları (Barakat, 2011; Kurniawan ve ark., 2006; Babel ve ark., 2003; Aklil ve ark., 2004; Mohammadi ve ark., 2005; Kajitvichyanukula ve ark., 2005, Fuller, 1986)

Metot	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal çöktürme	Düşük yatırım maliyeti, basit uygulama	Çamur üretimi, çamur bertarafı için ekstra işlem maliyeti
Yeni adsorbenler ile adsorpsiyon	Düşük maliyet, kolay uygulama koşulları, geniş pH aralığı, yüksek metal bağlama kapasitesi	Düşük seçicilik, atık ürünlerin ortaya çıkması
Membran filtrasyonu	Küçük mekân gereksinimi, düşük basınç, yüksek ayırma kabiliyeti	Membran kirlenmesi nedeni ile yüksek işlem maliyeti
Elektrodializ	Yüksek ayırma kabiliyeti	Membran kirlenmesi nedeni ile yüksek işlem maliyeti ve enerji tüketimi
Fotokataliz	Metal ve organiklerin eş zamanlı uzaklaştırılması, az zararlı yan-ürünler	Uzun bekleme süresi, sınırlı uygulamalar

3. Tartışma ve Sonuç

Dökümhane atık suları için EPA düzenlemelerinin yerine getirilmesinde ilk aşama, mevcut atık su kaynaklarının ve atık su toplama sistemlerinin tanımlanmasıdır. Atık su karakterizasyonu, atık su akımının akış hızı ve değişkenliği tanımlanmalı, atık su kimyasal bileşimi ve tortu karakteristiği değerlendirilmeli, atık suyun en az %90'ını geri kazanılabilmelidir. Kontrol verileri düzenli aralıklarla analiz edilerek, raporlanmalıdır. Sonuç olarak, her bir dökümhane kendi durumunun analizi ve atık su düzenlemelerine uyum stratejisini geliştirmek için sorumluluğunu kabul etmek zorundadır.

Kaynaklar

- Aklil, A., Mouflihb, M., & Sebti, S. (2004). Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, 112, 183-190.
- Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *J. Hazard. Mater.*, 97, 219-243.
- Barakat, M.A., Chen, Y.T., & Huang, C.P. (2004). Removal of toxic cyanide and Cu(II) ions from water by illuminated TiO₂ catalyst. *J. Appl. Catal. B: Environ.*, 53, 13-20.
- Barakat, M.A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361-377.
- Dudzik, B.E., Turpin, P.D., & Kunes, T.P. (1987). Meeting foundry wastewater regulations. *Modern Casting*, 4, 51-54.
- EPA Environment Protection Agency, (1982). Federal Register, *Proposed Rules*. 47 (220).
- EPA Environment Protection Authority, (2016). Environmental Management of Foundries. *Foundries-Guideline*, 1-13.
- Fore, S., & Mbohwa, C.T. (2010). 'Cleaner production for environmental conscious manufacturing in the foundry industry', *Journal of Engineering Design and Technology*, 8(3), 314-333.
- Freeman, H. M. (1995). Industrial Pollution Prevention Handbook, Mc-Graw Hill, New York, A.B.D.
- Fuller, R.K. (1986). Phenol destruction in foundry wastewater. *Modern Casting*, 6, 25-27.
- Golaszewski, R.M. (1987). Wastewater treatment: Improving clarifier efficiency. *Modern Casting*, 2, 22-24.
- Holmgren, M., & Nayström, P. (2008). *The Green Foundry*. 68th World Foundry Congress, 7th-10th February, 15-17
- Holtzer, M. (2004). Best available techniques in foundry industry. *Archives of Foundry*, 4(13), 106-114.
- IFC World Bank Group, (2007). Environmental, Health, and Safety Guidelines Foundries, No 4, 8,
- Kajitvichyanukula, P., Ananpattarachaia, J., & Pongpom, S. (2005). Sol-gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium(IV) in photocatalysis process. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 6, 352-358.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.*, 118, 83-98.
- Mohammadi, T., Mohebb, A., Sadrzadeh, M., & Razmi, A. (2005). Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis. *Sep. Purif. Technol.*, 41, 73-82.
- Throop, W.M. (1979). Management Strategies to meet federally mandated foundry wastewater standards. *AFS Transactions*, 105, 593-596.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

http://dergipark.gov.tr/yyufbed



Araştırma Makalesi/Research Article

Mn⁺² İyonlarının Kerozen İçinde Çözünmüş DİODFA ile Geri Kazanımı

Ramazan DONAT^{1*}, Anıl KUNTER¹, Halil CETİŞLİ¹

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

*Corresponding author e-mail: rdonat@pau.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: Ekim 2018
Kabul: Nisan 2019
Online Yayınlanma Mayıs 2019

Anahtar Kelimeler

mangan,
ÇDSM sistemi,
ekstraksiyon,
DİODFA,
taşıyıcı

Öz: Bu çalışmada üniversitemizde geliştirilen ve sıvı membran sistemleri sınıfında yer alan çok damlacıklı membran sistemi ile Mn⁺² iyonlarının sulu çözeltiden taşınımı ve geri alım verimleri üzerine etkili olan parametreler incelenerek, optimum şartlar belirlenmiştir. Taşıyıcı ligant olarak kerozen içinde çözünmüş diizooktiliditiofosfinik asit kullanılmıştır. Membran faza taşınan Mn⁺² iyonlarının alıcı faza tekrar taşınım işlemlerinde farklı derişimlerde HCl çözümleri kullanılarak, geri alım verimi >%98 olarak bulunmuştur. Mn⁺² iyonlarının taşınımı ardışık birinci mertebeden geri dönüşümsüz bir tepkime ile gerçekleştiği ve Mn⁺² iyonlarının fazlar arası taşınımına ait aktivasyon enerjisinin ise 4.45 kJmol⁻¹ olduğu tespit edilmiştir. Mangan iyonlarının taşınım işlemi sonucu farklı sıcaklıklar için bulunan aktivasyon enerji değeri 10 kJmol⁻¹ değerinden küçük olduğu için taşınımın difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur.

Recovery of Mn²⁺ Ions with DIODFA Dissolved in Kerosene

Article Info

Received: October 2018
Accepted: April 2019
Online Published May 2019

Keywords

manganese,
MDLM system,
extraction DIODFA,
transport

Abstract: In this study, we investigated and determinate the recovery and transport of Mn²⁺ ions under several parameters which are effective on the transport process, from aqueous solution by using multi-dropped membrane system which is a class of liquid membrane system and developed in our university. Diisooctylthiophosphinic acid dissolved in kerosene was used as the carrier ligand. The re-uptake of Mn²⁺ ions were transported to the membrane phase with >98% recovery by using HCl solutions at different concentrations. It was determined that Mn²⁺ ions were transported by a consecutive first order irreversible reaction and the activation energy of Mn²⁺ ions between the phases was 4.45 kcal mol⁻¹. It was found that the transport process is under diffusion controlled as results of the manganese ions are smaller than 10 kcal mol⁻¹ in the transport process for different temperature values.

1. Giriş

Günümüzde toksik etki gösterebilen ağır metaller için yoğunluğuna, atomik ağırlığına, kimyasal özelliklerine göre birçok tanımlamalar yapılabilmektedir. 5g/cm^3 yoğunluğa ve daha yüksek yoğunluğa sahip olan metaller ağır metal olarak ifade edilmektedir. Tıp alanında ise bu ağır elementlerin atomik ağırlıklarına, yoğunluklarına ve diğer özelliklerine bakılmaksızın toksik özelliği taşıyan tüm metaller için ağır metal terimini kullanmaktadırlar (Aslam ve ark., 2011), Duffus 2002) 3. (Ağcasulu 2007) (Kahvecioğlu ve ark., 2009). Periyodik cetvelde ağır metallere altmıştan fazla element örnek olarak verilebilse de en çok rastlanan ve en çok bilinen Civa (Hg), Kurşun (Pb), Mangan (Mn), Kadmiyum (Cd), Arsenik (As), Krom (Cr), Demir (Fe), Kobalt (Co), Nikel (Ni), Bakır (Cu), Çinko (Zn), Kalay (Sn), Gümüş (Ag) ve Selenyum (Se) ağır metal olarak bilinmektedir (Özbolet ve Tuli, 2016).

Ağır metaller doğada kendiliğinden yok olmadıklarından ağır metal içeren atıkların gideriminde kimyasal çöktürme, elektrodializ, iyon değiştirme, destilasyon, ters osmoz, solvent ekstraksiyon, ultrafiltrasyon ve sıvı membranlar gibi teknikler kullanılmaktadır (Patterson 1985), (Neplenbroek ve ark., 1992). Bu tekniklerin kullanılması ile toksik metallerin seçimli olarak elde edilmesi ve uzaklaştırılması çok önemlidir (Alpoğuz 2002).

Günümüzde gerek araştırmalarda gerekse endüstride membran sistemleri yiyecek, içecek, elektronik, nişasta, tatlandırıcı, su ve atık su arıtımı, farmasötik, biyoteknoloji, çevre vb. alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıvı membranlar diğer membran sistemlerine göre nispeten yüksek bir verimliliğe sahip olmasından ötürü endüstriyel uygulamalar için önem arz etmektedir (Ersöz 2007).

Sıvı-sıvı ekstraksiyon prosesi, çözelti ortamından metal iyonlarının geri kazanılması ve ayrılmasında çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sıvı membran prosesi, tek bir adımda metal iyonlarının ligant taşıyıcısı ile ekstraksiyonu ve ekstrakte edilen metal iyonlarının tekrar geri kazanılması gibi proses olduğundan organik çözücü ve ligant taşıyıcı ihtiyacını azalttığından oldukça ekonomiktir. Bu sebepten sıvı membran prosesleri birçok araştırmacının ilgisini çekmekte olup, çeşitli ağır metal iyonlarının ayrılması için oldukça fazla çalışma yapılmaktadır (Hiratani ve ark., 1997), (Saito 1993), (Jonsson ve Mathiasson 1992), (Safavi ve Restegarzadeh 1995), (Chaudry ve ark., 1996).

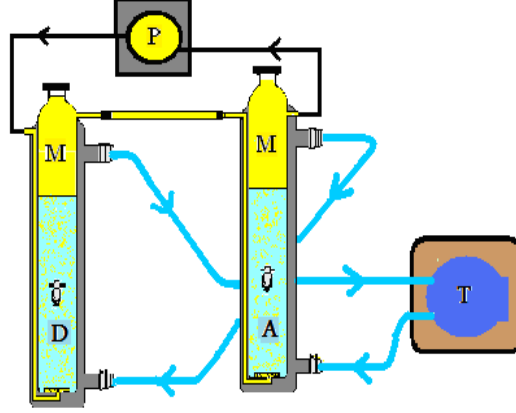
Çalışmalarımızda kullandığımız çok damlacıklı sıvı membran sistemi (ÇDSM), tek bir adımda iki prostesten meydana gelmekte olup diğer membran sistemlerinden farklı özellikler taşımaktadır. ÇDSM sistemimiz; sulu donör çözeltiden, taşıyıcı molekülleri içeren organik faza metal iyonlarının ekstraksiyonu ve daha sonra da membran fazdaki metal iyonlarının akseptör faza ekstraksiyonu proseslerinden oluşmaktadır. Başlı başına bir ayırma yöntemi olan sıvı membran tekniklerinden biri olan ÇDSM tekniğini kullanarak, Mn^{+2} iyonlarının ekstraksiyon ve taşınımında etkili olan parametreler (donör faz pH'sı, sıcaklık, taşıyıcı ligant derişimi ve akseptör faz konsantrasyonu) incelenerek, reaksiyon kinetiği mekanizmasının aydınlatılması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Deney sistemi

Çalışmada kullanılan ÇDSM sistemine ait deney düzeneği Şekil 1'de verilmiştir. Bu membran sisteminin sol tarafta yer alan reaktör sulu donör fazı (D), sağ taraftaki reaktör sulu akseptör fazı (A) ve iki reaktörü birleştiren bölüm ise organik (M) fazı temsil etmektedir. Membran sistemindeki organik faz hareketli fazı, sulu fazlar (donör ve akseptör) ise sabit olacak şekilde ayarlanmıştır. Organik fazın donör ve akseptör faza giriş kısmında gözenek çapı 0 (160-250 μm) olan poröz cam kullanılmış ve organik fazın zerrecikler halinde dağılarak ilgili fazlardan yukarı

doğru hareketi sağlanarak taşıyıcı reaktif-metal iyonu teması sağlanmıştır. Deneysel çalışmalarda sirkülasyonlu kreostat cihazından alınan akışkan tüm reaktör sisteminin dış ceketinden dolaştırılmak suretiyle istenilen sıcaklıklar ayarlanmıştır.



Şekil 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan sıvı membran düzeneği (M–organik faz, D–donör faz, A–akseptör faz, P–peristaltik pompa ve T–termostat).

2.2. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kerozen Türk Petrol Rafineleri Şirketinden temin edilmiştir. Çalışmalarımızda kullanılan MnSO₄.H₂O, trietanol amin, HCl, diizooktildiyofosfinik asit (DİODFA), asetik asit, sitrik asit, pan indikatörü ve naniyonik gibi kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, Merck firmasından temin edilmiştir.

Her iki fazdaki Mn²⁺ iyonlarının derişimi spektrofotometrik olarak, Perkin Elmer marka Lambda 25 model spektrofotometre ile analiz edilmiştir (Naniyonik-PAN indikatörü yöntemi λ= 458 nm). Circu-WCR-P8 model kriyostat cihazı ile sistem sıcaklığını, organik fazın akışını ve basıncını sağlamak için BT30-2J marka peristaltik pompa kullanılmıştır.

2.3. Kinetik hesaplamalar

Deneysel çalışmalardan elde edilen verilerden ekstraksiyon kinetiği grafiklerine göre her üç fazdaki Mn²⁺ iyon derişimlerinin zamanla değişimi ardarda gerçekleşen birinci mertebeye tepkime modeline uymaktadır. Bu modelin deneylerimizde elde edilen verilere uyarlandığında, tepkime mekanizması aşağıda verilen denklem şeklindedir.



Burada D donör, M organik ve A'da akseptör fazdaki Mn²⁺ iyonlarının derişimini, k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitlerini simgelemektedir. Donör fazdan organik faza zamanla geçen Mn²⁺ iyonlarının derişimi belirlendikten sonra zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ değişim grafikleri çizilerek, reaksiyon hız sabiti (k_1) değerleri aşağıda verilen eşitlik (2) kullanılarak, hesaplanmıştır.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_e}\right) = kt \quad (2)$$

Eşitlikteki C_0 , Mn²⁺ iyonlarının başlangıç C_e , ise herhangi bir t anındaki Mn²⁺ iyonlarının derişimini sembolize etmektedir. Ayrıca gerçekleştirilen her bir deney için zamana karşılık donör, membran ve

akseptör fazlardaki metal iyonlarının derişimleri grafiğe geçirilmiş, k_2 , t_{mak} ve R_m^{mak} değerleri aşağıda verilen (3), (4) ve (5)'deki bağıntılar yardımı ile hesaplanmıştır.

$$k_2 = \frac{\ln\left(\frac{1}{R_m^{mak}}\right)}{t_{max}} \quad (3)$$

$$t_{mak} = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{k_1 - k_2} \quad (4)$$

$$R_m^{mak} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (5)$$

t_{mak} Mn^{+2} iyonlarının organik(membran) fazdaki maksimum derişime ulaştığı süreyi ve R_m^{mak} metal iyonlarının membran fazdaki maksimum derişimini sembolize etmektedir.

Her bir deney için, k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitlerine bağlı olarak sırasıyla, membran giriş (J_d^{mak}) ve membrandan çıkış (J_a^{mak}) hızları sırasıyla aşağıdaki (6), (7) ve (8) nolu eşitlikler kullanılmıştır.

$$\left[\frac{dR_d}{dt}\right]_{mak} = -k_1 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} = J_d^{mak} \quad (6)$$

$$\left[\frac{dR_m}{dt}\right]_{mak} = 0 \quad (7)$$

$$\left[\frac{dR_a}{dt}\right]_{mak} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} = J_a^{mak} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} -\left[\frac{dR_d}{dt}\right]_{mak} &= +\left[\frac{dR_a}{dt}\right]_{mak} \Rightarrow \\ -J_d^{mak} &= J_a^{mak} \end{aligned} \quad (9)$$

Metal iyonlarının membran sisteminde taşınımında aktivasyon enerjisinin ve taşınım yüzdelerinin belirlenmesinde aşağıda verilen (10) ve (11) no'lu bağıntılar kullanılarak, hesaplanmıştır.

$$\ln(J) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (10)$$

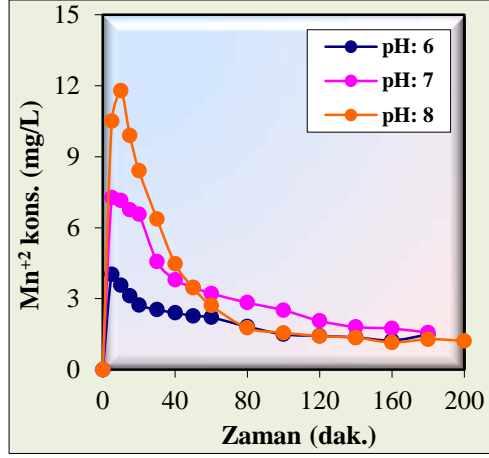
$$\%Eks. = \frac{[Mn^{+2}]_{akseptör}}{[Mn^{+2}]_{donör}} \times 100 \quad (11)$$

3. Bulgular

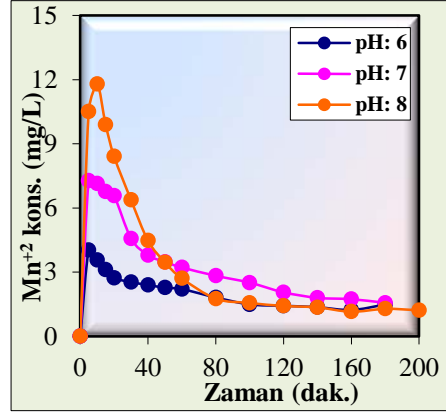
3.1. Donör fazdaki Mn^{+2} iyonlarının ekstraksiyonunda pH'nın etkisi

ÇDSM sisteminde donör fazdaki Mn^{+2} iyonlarının ekstraksiyonunda farklı pH etkisini (6.0, 7.0 ve 8.0) incelemek için yapılan çalışmada diğer parametreler (Mn^{+2} çözelti konsantrasyonu, her üç fazın hacmi, sıcaklık, DİODFA derişimi, organik fazın aktarım hızı, akseptör fazın derişimi) sabit tutulmuştur. Çalışan her bir parametrede donör faza seyreltik trietanol amin çözeltisi ilave

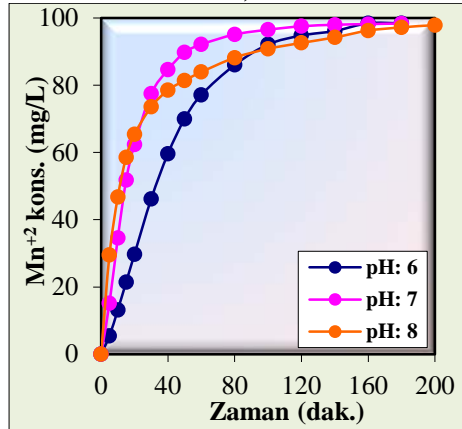
edilmiştir. Donör fazın her bir farklı pH derişimleri için elde edilen grafikleri(Şekil 2) çizilerek, fazlardaki Mn⁺² iyonlarının derişimleri hesaplanmıştır.



a)



b)

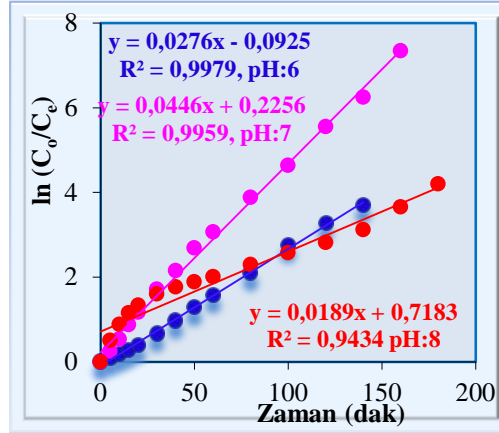


c)

Şekil 2. DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, üç farklı pH değerlerinde, üç fazdaki Mn⁺² iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği a) donör, b) organik, c) akseptör faz (C₀:100 mg/L Mn⁺², 7.5x10⁻³ M DİODFA, Akseptör faz: 0.25 M HCl, T: 298.15 K).

Şekil 2'den görüldüğü üzere çalışılan donör fazdaki üç farklı pH derişimi (6.0-8.0) için Mn^{+2} iyonlarının donör fazdan akseptör faza geri alım verimleri sırasıyla %98.44, %98.39 ve %98.57 olarak bulunmuştur. Donör fazın pH değeri artıka ekstraksiyon veriminin yükseldiğı ekstraksiyon süresinin ise arttığı gözlenmiştir.

Mn^{+2} iyonların ekstraksiyonu elde edilen verilerin hesaplanmasıyla ard arda birinci mertebe reaksiyon kinetiğine uyduğı gözlenmiştir. Mn^{+2} iyonlarının organik faza ekstraksiyonun zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ grafiğı Şekil 3'de ve Çizelge 1'de ise üç farklı pH aralığında hesaplanan kinetik veriler karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 3. DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH aralıklarında gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ grafiğı.

Elde edilen verilere göre donör fazdaki Mn^{+2} iyonlarının ekstraksiyonuna ait bulunan k_1 değerleri (pH=6.0, 7.0 ve 8.0 için) sırasıyla 2.76×10^{-2} , 4.46×10^{-2} ve $1.89 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

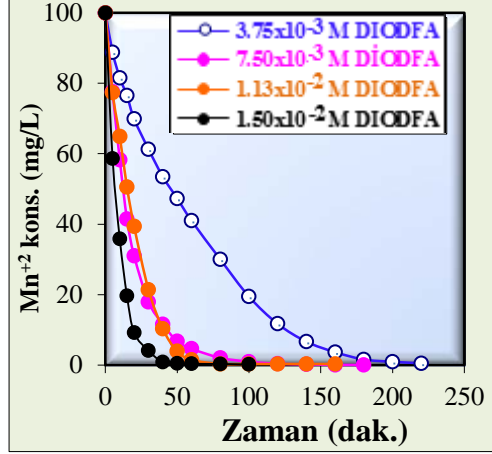
Çizelge 1'de verilen kinetik verilere bakıldığında pH 6 ve 7'ki k_1 , R_m^{mak} , J_d^{mak} ve J_a^{mak} değerleri pH değeri artıka yükselmekte iken k_2 ve t_{max} değerlerinde azalmanın olduğı gözlenmiştir. pH 8'de ise pH 6 ve 7'ye göre t_{max} değeri hariç diğerkinetik verilerde azalmanın olduğı gözlenmiştir. Çalışmada donör fazın pH değerinin asidik ve bazik çözeltiler kullanılmadan Mn^{+2} iyonlarının ekstraksiyonu ve geri alım verimleri birbirine çok yakın değerlerde olduğundan bir sonraki parametrenin incelenmesinde pH değerinin 7 olarak çalışılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 1. DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH aralıklarında gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kinetik veriler

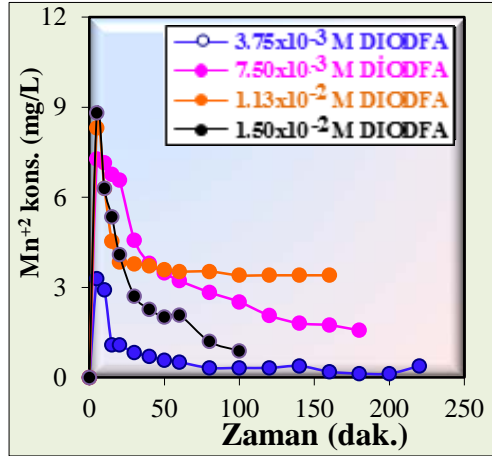
Kinetik veriler	pH:6	pH:7	pH:8
$k_1 \cdot 10^2 \text{ (dak}^{-1}\text{)}$	2.76	4.46	1.89
$k_2 \cdot 10^2 \text{ (dak}^{-1}\text{)}$	52.81	47.08	21.37
$t_{\text{mak}} \text{ (dak)}$	5.89	5.53	12.45
$R_m^{\text{mak}} \text{ (mg/L)}$	4.44	7.40	6.99
$J_d^{\text{mak}} \cdot 10^2 \text{ (dak)}$	-2.34	-3.48	-1.50
$J_a^{\text{mak}} \cdot 10^2 \text{ (dak)}$	2.34	3.48	1.50

3.2. Organik fazdaki DİODFA derişiminin etkisi

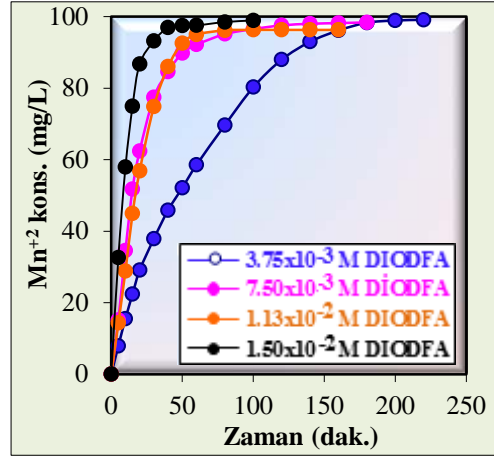
Mn⁺² iyonlarının taşınmasında farklı DİODFA derişiminin etkisi incelenmesinde; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Mn⁺² iyonu derişimi 100 mgL⁻¹, donör fazın pH değeri 7.0, akseptör fazdaki HCl derişimi 0.25 M, organik fazdaki kerozen içinde



a)



b)

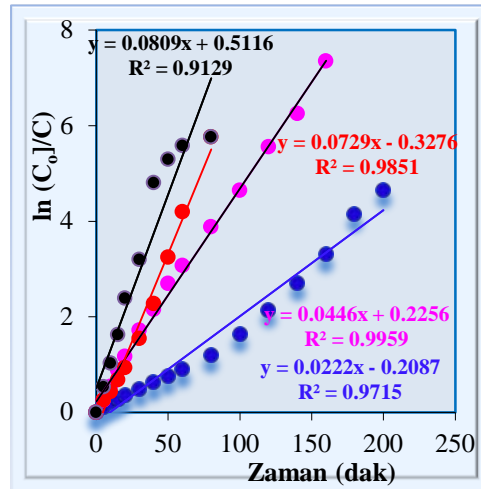


c)

Şekil 4. Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, DİODFA taşıyıcı ligandı derişiminin ekstraksiyondaki etkisi için üç fazdaki Mn⁺² iyonlarının zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.

çözünmüş DİODFA derişimleri 3.75×10^{-3} , 7.50×10^{-3} , 1.125×10^{-2} ve 1.50×10^{-2} mol L⁻¹, ortam sıcaklığı 298.15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL dak⁻¹ olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Farklı DİODFA derişimleri kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilerden verilerden Mn⁺² iyonlarının derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri Şekil 4'de ve zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ grafiği ise Şekil 5'de verilmiştir. Ayrıca DİODFA ile farklı derişimlerdeki organik fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kinetik veriler Çizelge 2'de toplu olarak verilmiştir. Şekil 4'den görüldüğü üzere organik fazdaki dört farklı DİODFA çözeltisi derişimi için Mn⁺² iyonlarının donör fazdan akseptör faza geri alım verimleri sırasıyla %99.11, %97.61, %96.28 ve %98.55 şeklinde gerçekleşmiştir.

Mn⁺² iyonlarının geri alım verim yüzdelerinde çok fazla değişim gözlenmezken ekstraksiyon süresinin kısaldığı gözlenmiştir. Ekstraksiyon süreleri ise DİODFA çözeltisi derişimi artıkça azaldığından kinetik veriler için bir sonraki çalışma için 7.50×10^{-3} M DİODFA'nın kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 5. Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı DİODFA derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ grafiği

Elde edilen verilere göre dört farklı DİODFA derişimleri için sırasıyla k_1 değerleri (3.75×10^{-3} , 7.50×10^{-2} , 1.125×10^{-2} ve 1.50×10^{-2} mol L⁻¹) sırasıyla 2.22×10^{-2} , 4.46×10^{-2} , 7.29×10^{-2} ve 10.02×10^{-2} dak⁻¹ olarak bulunmuştur. DİODFA derişimi artıkça donör fazdan organik faza Mn⁺² iyonlarının ekstraksiyonda k_1 değerlerinin arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 2. DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH aralıklarında gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kinetik veriler

Kinetik veriler	3.75x10 ⁻³ M DİODFA	7.50x10 ⁻³ M DİODFA	1.125x10 ⁻² M DİODFA	1.50x10 ⁻² M DİODFA
$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	2.22	4.46	7.29	10.02
$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	68.28	47.08	49.80	48.65
t_{mak} (dak)	5.93	5.53	4.52	4.09
$R_{\text{m}}^{\text{mak}}$ (mg/L)	3.41	7.40	10.53	13.66
$J_{\text{d}}^{\text{mak}} \cdot 10^2$ (dak)	-1.95	-3.48	-5.24	-6.65
$J_{\text{a}}^{\text{mak}} \cdot 10^2$ (dak)	1.95	3.48	5.24	6.65

Çizelge 2'den görüldüğü üzere ligant taşıyıcı DİODFA derişiminin artmasıyla t_{max} değerlerinde azalmanın R_m^{mak} , J_d^{mak} ve J_a^{mak} değerlerinde ise artmanın, olduğu gözlenmiştir.

k_2 değerlerinde ise düşük derişimde yüksek bir değerin olduğu DİODFA derişimi artıkça birbirine yakın değerlerde olduğu belirlenmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarında kinetik veriler için orta hızda gerçekleşen reaksiyonlar önemli olduğundan bir sonraki çalışmamızda DİODFA derişimi 7.50×10^{-3} M DİODFA olarak alınmıştır.

3.3. Akseptör fazda HCl çözelti derişiminin etkisi

ÇDSM sisteminde donör fazdaki Mn²⁺ iyonlarının ekstraksiyonunda akseptör fazda kullanılan HCl çözelti derişiminin etkisini (0.125-1.00 M HCl) incelemek için yapılan çalışmada diğer parametreler (Donör fazın pH'sı, her üç fazın hacmi, sıcaklık, DİODFA derişimi, organik fazın aktarım hızı) sabit tutulmuş ve akseptör fazın farklı HCl derişimleri için elde edilen veriler kullanılarak, üç fazdaki Mn²⁺ iyonlarının derişimlerinin zamanla değişim grafiği Şekil 6'da verilmiştir.

Mn²⁺ iyonlarının donör fazdaki derişiminin zamana karşı $\ln C_o/C_e$ grafiği Şekil 7'de elde edilen kinetik veriler ise Çizelge 3'de gösterilmiştir.

Şekil 6'dan görüldüğü üzere Mn²⁺ iyonlarının geri alım verimleri (1.0M HCl hariç) ve süresi birbirine yakın çıkmıştır. Değişen konsantrasyonlarda kullanılan HCl için geri alım verimleri sırasıyla %98.29, %97.61, %98.26, %98.33 ve %95.43 olarak bulunmuştur. Akseptör faz derişimi 1.0 M HCl çözeltisi olarak kullanıldığında organik fazdan Mn²⁺ iyonlarının geri alımı çok yavaş olduğu gözlenmiştir (Şekil 6b).

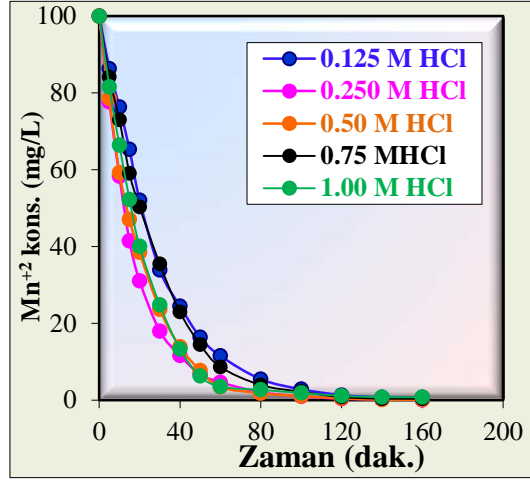
Şekil 7 ve Çizelge 3'den görüldüğü üzere reaksiyon hız sabiti k_1 , değeri çalışılan 0.75 M HCl değerleri kadar artarken yüksek konsantrasyonda ise azalmıştır. k_2 değerlerinde ise 0.75 M HCl derişimine kadar azalırken 0.75 M'da yükselmiş ve 1.0 M'da ise tekrar bir düşüş gözlenmiştir. Diğer kinetik verilerde aynı durum tespit edilmiştir.

Çizelge 3. DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı akseptör fazlardaki HCl derişim etkisi için hesaplanan kinetik veriler

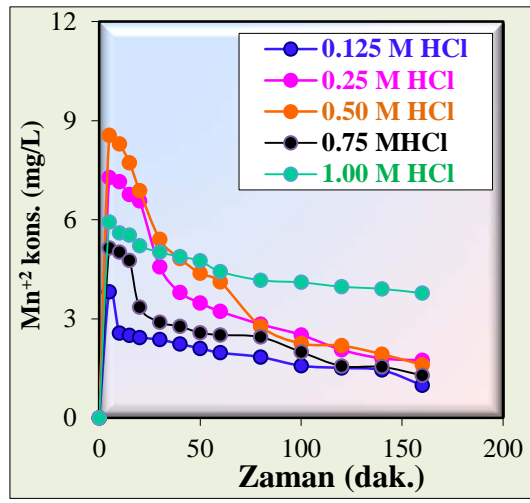
Kinetik veriler	0.125 M HCl	0.25M HCl	0.50 M HCl	0.75 M HCl	1.0 M HCl
$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	3.61	4.46	4.66	4.02	0.442
$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	65.37	47.08	41.03	59.60	51.41
t_{mak} (dak)	4.69	5.53	5.98	4.85	5.38
R_m^{mak} (mg L ⁻¹)	4.66	7.40	8.59	5.55	6.28
$J_d^{mak} \cdot 10^2$ (dak)	-3.05	-3.48	-3.53	-3.31	-3.23
$J_a^{mak} \cdot 10^2$ (dak)	3.05	3.48	3.53	3.31	3.23

Mn²⁺ iyonlarının ekstraksiyonunda akseptör fazda HCl konsantrasyonunun etkisine, geri alım verimlerine ve HCl çözelti sarfiyatına göre en uygun derişimin 0.25 M olması gerektiğine karar verilmiştir.

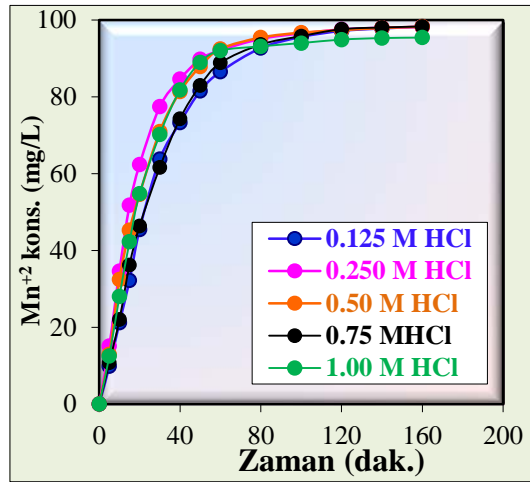
ÇDSM ile Mn²⁺ iyonlarının ekstraksiyonda sıcaklığın etkisi de ayrıca bir parametre olarak çalışılmıştır. Çalışılan dört farklı sıcaklık aralıklarında (288.15, 293.15, 298.15 ve 303.15K) elde edilen verilerden aktivasyon enerjisi (E_a) değerinin hesaplanmasında Eşitlik (10) kullanılmıştır. 1/T değerlerine karşılık maksimum membran çıkış hızları (J_a^{mak}) 288.15 ile 303.15 K sıcaklık aralığı için grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi 4.45 kkal mol⁻¹ olarak bulunmuştur (Şekil 8). ÇDSM sistemi ile Mn²⁺ iyonlarının ekstraksiyon işleminde bulunan aktivasyon enerjisi değeri 10 kkal mol⁻¹'den küçük olmasından Mn²⁺ iyonlarının taşınım mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Lazarova ve Boyadzhiev, 1993).



a)

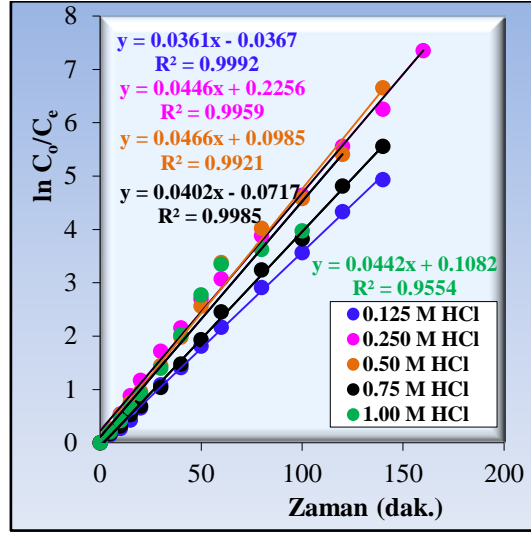


b)

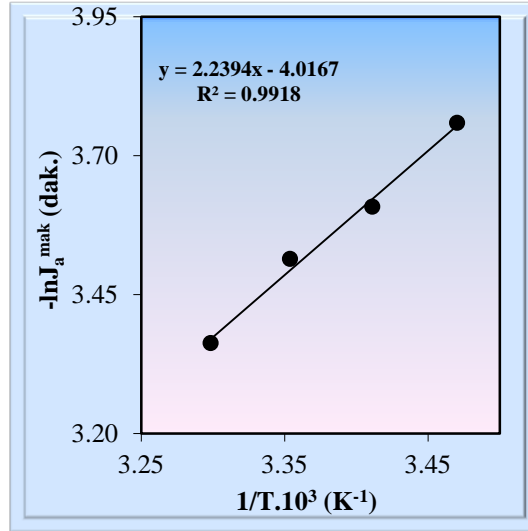


c)

Şekil 6. DİODFA ile sürekli ekstraksiyonda, akseptör faz HCl derişimi etkisi için fazlardaki Mn²⁺ iyon derişiminin zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.



Şekil 7. Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında akseptör fazdaki farklı HCl derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ grafiği.



Şekil 8. Çalışılan dört farklı sıcaklık için $1/T$ değerlerine karşılık $\ln J_a^{\text{mak}}$ grafiği.

4. Tartışma ve Sonuç

ÇDSM ile sulu çözeltilerden Mn^{+2} iyonlarının ayrılmasına ve geri kazanılmasına yönelik tekrarlanabilir, hızlı ve yüksek verimli çalışmaların yapılması endüstride önem taşımaktadır.

İncelenen her bir parametrede donör fazda belirlenen zamanla azalan Mn^{+2} iyonlarının derişimleri kullanılarak, zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ değişim grafikleri çizilmiş ve reaksiyon hız sabiti değerleri (k_1) değerleri bulunmuştur. Ayrıca incelenen her bir parametrede kinetik veriler hesaplanarak optimal şartlar belirlenmiştir.

Sonuç olarak; ÇDSM sistemi ile DİODFA ligandının Mn^{+2} iyonlarının taşınım ve geri kazanımında etkili bir taşıyıcı ligand olduğu bulunmuştur. Ayrıca ağır metallerin ayrılması ve saflaştırılması işlemlerinde ÇDSM yönteminin diğer yöntemlere göre daha ekonomik, modüler ve basit sistem olduğu, optimal şartlarda kısa sürede metal iyonlarının geri kazanılmasında kullanılabilecek sistem olduğu belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma; Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından PAÜBAP 2017FEBE058 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Ağcasulu, Ö., (2007). *Sakarya nehri Çeltikçe Çayı'nda yaşayan Capoeta tinca'nın dokularında ağır metal birikiminin incelenmesi*. Yüksek lisans tezi. Ankara, Gazi Üniversitesi, 43s.
- Alpoğuz, H.K., (2002). *Sıvı membranlarda makrosiklik bileşikler kullanılarak bazı katyonların transport özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 91s. Konya.
- Aslam, B., Javed, I., & Khan, H.F. (2011). Rahman Z. Uptake of heavy metal residues from sewage sludge in the goat and cattle during summer season. *Pak Vet J.*, 31, 75-7.
- Chaudry, M.A., Amin, S., & Malik, M.T., (1996). Tri-n-octylamine-xylene-based supported liquid membranes and transport of Ce(IV) ions. *Separation Science and Technology*, 31(9), 1309-1326.
- Duffus, J.H. (2002). Heavy metals: A meaningless term (IUPAC Technical report). *Pure Appl Chem.*, 74, 793-807.
- Hiratani, K., Takahashi, T., Sugihara, H., Kasuga, K., Fujiwara, K., Hayashita, T., & Bartsch, R.A., (1997). Selective liquid membrane transport of lead (II) by an acyclic polyether dicarboxylic acid. *Analytical Chemistry*, 69, 15: 3002-3007.
- Jonsson, J.A., & Mathiasson, L., (1992). Supported liquid membrane techniques for sample preparation and enrichment in environmental and biological analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 11(3), 106-114.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., & Timur, S. (2009). Metallerin çevresel etkileri. *Metalurji Dergisi*, 136, 47-53.
- Lazarova, Z., & Boyadzhiev, L., (1993). Kinetic aspects of copper (II) transport across liquid membrane containing LIX-860 as a carrier. *Journal of Membrane Science*, 78(3), 239-245.
- Neplenbroek, A.M., Bargeman, D., & Smolders C.A., 1992. Nitrate removal using supported liquid membranes: Transport mechanism. *J. Membrane Sci.*, 67(2-3), 107-119.
- Özbolat, G., & Tuli, A., (2016). Ağır Metal Toksikitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. Arşiv Kaynak Tarama Dergisi. *Archives Medical Review Journal*, 25(4), 502-521.
- Patterson, J.W., (1985). *Industrial Wastewater Treatment Technology*. Second Ed., Butterworth Publ., London, p. 261-270.
- Safavi, A., & Restegarzadeh, S., (1995). Selective and efficient uphill transport of Cu(II) through liquid membrane. *Talanta*, 42(12), 2039-2042
- Saito, T., (1993). Selective transport of alkali and alkaline earth metallic ions through a supported liquid membrane containing triphenyl phosphate as a carrier. *Separation Science and Technology*, 28(8), 1629-1640.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Araştırma Makalesi/Research Article

Farklı Biyokütle Hidrokoklarının Termokimyasal Karakterlerinin İncelenmesi

Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAĞCI^{1*}, Sümeyra Seniha BARAN¹

¹Enerji Sistemleri Mühendisliği, Yalova Üniversitesi, Yalova, 77200

*e-mail: sibel.kabakci@yalova.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: Ekim 2018
Kabul: Nisan 2019
Online Yayınlanma Mayıs 2019

Anahtar Kelimeler

hidrotermal
karbonizasyon,
hidrokok,
tarımsal atıklar

Öz: Yenilenebilir enerji kaynaklarının önemli bir parçası olan biyokütle, biyoyakıtların, değerli kimyasalların, biyo-bazlı malzemelerin, güç ve ısının üretimi için kullanılabilecek eşsiz bir kaynaktır. Özellikle doğrudan enerji üretimi söz konusu olduğunda, biyokütlenin sahip olduğu yüksek nem ve düşük enerji yoğunluğu, biyokütlenin kullanılmasında karşılaşılan temel dezavantajlardandır. Enerji yoğunluğunu arttırmak için uygulanan yöntemlerden biri olan hidrotermal karbonizasyon (HTC) su varlığında gerçekleşmesi nedeniyle yüksek nem içeren biyoküteller için iyi bir alternatiftir. HTC işleminden elde edilen hidrokok, katı yakıt olarak kullanılabileceği gibi, özellikli malzemelerin sentezinde ve değerli kimyasalların üretiminde de kullanılabilir. Çalışma, sabit biyokütle/su oranı (6g/24ml) kullanılarak sabit sıcaklıkta (220°C), sabit alıkonma süresinde (90 dakika) ve farklı lignoselülozik biyokütle kaynaklarının (odun talaşı, ceviz kabuğu, çay sapı, zeytin küspesi, kayısı çekirdeği, çotanak) hidrotermal karbonizasyonunu içerir. Sonuçlar, kullanılan biyokütle çeşidinin hidrokokların uçucu madde, sabit karbon içeriği ve ısı değeri gibi özelliklerini etkilediğini göstermiştir. HTC prosesi, tüm lignoselülozik biyokütellerin uçucu madde içeriğini yaklaşık %10 azaltırken; sabit karbon içeriğini (çotanak ve çay sapı hariç) %20-75 arttırmıştır. Ayrıca HTC ile ısı değerleri %14-30 arasında artış göstermiştir. Hidrotermal karbonizasyonun biyokütellerin bağ yapılarını değiştirdiği gözlemlenmiştir. Hidrotermal karbonizasyonun ayrıca biyokütellerin piroliz profillerini ve yanma karakteristiklerini değiştirdiği görülmüştür.

Investigation of Thermochemical Characteristics of Various Biomass Hydrochars

Article Info

Received: October 2018
Accepted: April 2019
Online Published May 2019

Keywords

hydrothermal carbonization,
hydrochar,
agricultural residues

Abstract: Biomass, an important part of renewable energy resources, is the unique resource that can be used for producing biofuels, valuable chemicals, bio-based materials, power and heat. Especially in the case of direct use of biomass for energy production, the high moisture content and low energy density of the biomass are among the main disadvantages of using biomass. Hydrothermal carbonization (HTC), which is one of the methods for increasing the energy density of biomass, is a good alternative for high biomass containing high moisture due to the reason that it proceeds in the presence of water. Hydrochar, obtained from HTC, can be used as a solid fuel, in the synthesis of featured materials and in the production of valuable chemicals. The study includes the hydrothermal carbonization of different lignocellulosic biomass resources (wood dust, olive pomace, walnut shell, apricot seed, tea stalk, hazelnut husk) at constant biomass/water ratio (6g/24ml), at constant temperature (220°C) and at a constant retention time (90 min). Results indicated that lignocellulosic content of biomass affected the fuel characteristics mainly volatile matter, fixed carbon content and heating value. HTC process decreased the volatile matter content of all the lignocellulosics (almost 10%) while increasing the fixed carbon content ranging

from 20-75% except hazelnut husk and tea stalk. In addition, with HTC, heating values increased between 14-30%. It has been observed that the HTC process modified the biomasses' bond structure. It was also observed that application of HTC changed the pyrolysis profiles and combustion characteristics of the biomass samples.

1.Giriş

Dünya nüfusunun hızla artması, teknolojinin ilerleyerek hayatımızın her alanına dahil olması ve tüketim alışkanlıklarının değişkenliği enerji ihtiyacını da günden güne arttırmaktadır. Artan bu enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için kömür, petrol, doğal gaz gibi birincil enerji kaynaklarının kullanımına ek olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının da en etkin biçimde kullanılması gerekmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitliliğinde en büyük potansiyele sahip kaynak biyokütledir. Bu potansiyel hem miktar hem de kaynağın çeşitliliği ile ilgilidir. Biyokütle tıpkı kömür gibi doğrudan enerji elde etmek için kullanılabilen sıvı yakıt, gaz yakıt ve farklı kimyasalların üretiminde de kullanılabilir.

Sürdürülebilir bir kaynak olması, çeşitliliğinin ve miktarının fazla olması biyokütleyi ön plana çıkarsa da heterojen yapısı, düşük yığın yoğunluğu, yüksek nem içeriği, yüksek uçucu madde oranı, düşük kalorifik değeri ve hidrofilik yapısı yakıt teknolojilerinde zorluklarla karşılaşmaya neden olmaktadır (Biagini ve ark., 2006; Lasa ve ark., 2011; Gonugunta ve ark.,2012; Kambo ve Dutta, 2015). Biyokütlenin yakıt olarak değerlendirilebilmesi için öncelikle enerji yoğunluğunun artması gerekmektedir. Termokimyasal süreçler içerisinde biyokütlenin enerji yoğunluğunu arttıran en önemli süreçlerden biri hidrotermal karbonizasyondur. Hidrotermal karbonizasyon, düşük sıcaklıkta (180-250°C), suyun sıvı halde kalmasını sağlayacak basınç (10-40 bar) altında (çoğu zaman kendiliğinden oluşan basınçta) ve su varlığında bir seri kimyasal reaksiyon (hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, aromatisasyon ve rekondenzasyon) neticesinde, her biri ayrı değere sahip sıvı, gaz ve orijinal yapısına göre karbonca daha zengin bir katı olan hidrokokun elde edilmesine dayanır (Basso ve ark.,2015; Basso ve ark.,2016). Hidrotermal karbonizasyonun gerçekleşebilmesi için mutlaka suya ihtiyaç duyulur. Hidrotermal şartlardaki su, ortam sıcaklığındaki sudan daha yüksek iyon çarpanına sahip olup, bazı şartlarda çözücü ve bazı durumlarda reaktan gibi davranır (Basso ve ark.,2015). Literatürde biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu için farklı biyokütle kaynaklarının kullanıldığı görülmektedir: Kompost (Basso ve ark.,2015), foseptik çamuru (Koottatep ve ark.,2016), algler (Broch ve ark.,2014; Lu ve ark.,2015; Tantiphiphatthana ve ark.,2015), üzüm posası (Pala ve ark.,2014; Petrovic ve ark.,2016), atık su arıtma çamuru (Wang ve ark.,2016; Zhai ve ark., 2016; Eysler ve ark., 2016), lignin (Demir ve ark., 2015), zeytinyağı üretim atıkları (Donar ve ark., 2016), tavuk yetiştiriciliği atıkları (Ghanim ve ark., 2016), su yosunu (Smith ve Ross, 2016), hayvan dışkıları (Heilman ve ark., 2014), bambu (Yang ve ark., 2016; Li ve ark., 2015), çam (Wu ve ark., 2017), üzüm posası (Basso ve ark., 2016) tütün sapı (Cai ve ark., 2016), karpuz kabuğu (Chen ve ark., 2017), dallı darı (Regmi ve ark., 2012), mısır silajı (Mumme ve ark., 2011), fıstık kabuğu (Yang ve ark., 2015), odun talaşı karışımları (Hoekman ve ark, 2011) gibi örnekler verilebilir.

Kullanılan biyokütlenin içeriği, karbonizasyon süresi, sıcaklık, katı/su oranı gibi birçok parametre hidrokok özelliklerini etkilemektedir. Elde edilen hidrokokun özelliklerine ve hidrokoka sonradan yapılacak özel işlemlere göre farklı kullanım alanları mümkündür. Hidrotermal karbonizasyonun uygulama alanlarına örnek olarak; toprak ıslahı (George ve ark., 2012; Bargmann ve ark., 2014; Eibisch ve ark., 2014), kanalizasyon ıslahı (He ve ark., 2013), su arıtma (Abel ve ark., 2013), patojen giderimi (Chung ve ark., 2015; Chung ve ark., 2016) ve ağır metallerin (Sun ve ark., 2015) giderilmesi, CO₂ yakalama (Sevilla ve Fuertes, 2011), biyo görüntüleme (Ruan ve ark., 2014), güneş hücreleri (Briscoe ve ark., 2015), hidrojen depolama (Sevilla ve ark., 2011), katı yakıtlar (Heilmann ve ark., 2010; He ve ark., 2013; Gao ve ark., 2016), süper kapasitörler (Ding ve ark., 2012), yakıt hücreleri (Wang ve ark., 2013), aktif karbon gibi çeşitli karbon malzemelerin üretimi (Hu ve ark., 2010; Titirici ve Antonietti, 2010) verilebilir. Hidrotermal karbonizasyonun şartları kadar kullanılan biyokütle çeşidinin de hidrokokun karakteristiğini etkilediği çoğu çalışmada belirtilmiştir. Fakat aynı şartlarda farklı biyokütle kaynaklarıyla yapılmış çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu da lignoselülozik bir yapının hidrotermal karbonizasyondan nasıl etkilendiğini belirlemeyi zorlaştırmaktadır.

Bu çalışma, farklı lignoselülozik biyokütle kaynaklarına, sabit biyokütle/su oranında, sabit sıcaklık ve alıkonma süresinde hidrotermal karbonizasyonu uygulamayı ve hidrotermal karbonizasyonun biyokütlerin yapısında ve termal bozunma karakteristiklerinde nasıl bir farklılığa neden olacağını araştırmayı amaçlamıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Biyokütle

Deneysel çalışmada biyokütle kaynağı olarak odun talaşı, ceviz kabuğu, çay sapları, zeytin küspesi, kayısı çekirdeği ve fındık kabuğu (çotanak) kullanılmıştır. Tüm biyokütler lokal işletmelerden temin edilmiştir. Biyokütler HTC işlemine başlamadan önce kurutulmamış fakat boyutları küçültülerek homojen hale getirilmiştir.

2.2. HTC deneyleri

Hidrotermal karbonizasyon deneylerinde 6g biyokütle-24ml distile su (katı/sıvı oranı=1/4 (w/v)) 100ml hacme sahip paslanmaz çelik otoklav reaktör içine konularak reaktör kapağı sıkıca kapatılmıştır. Otoklav reaktör, 220°C'deki etüv içine yerleştirilerek 90dk bu sıcaklıkta tutulmuştur. Karbonizasyon süresi sonunda otoklav reaktör etüvden çıkarılarak hızlıca soğutulmuş; hidrokok ve sıvı fraksiyon birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen hidrokok 105°C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Deneyler tekrar edilerek katı madde dönüşüm oranlarının tutarlılığına bakılmıştır.

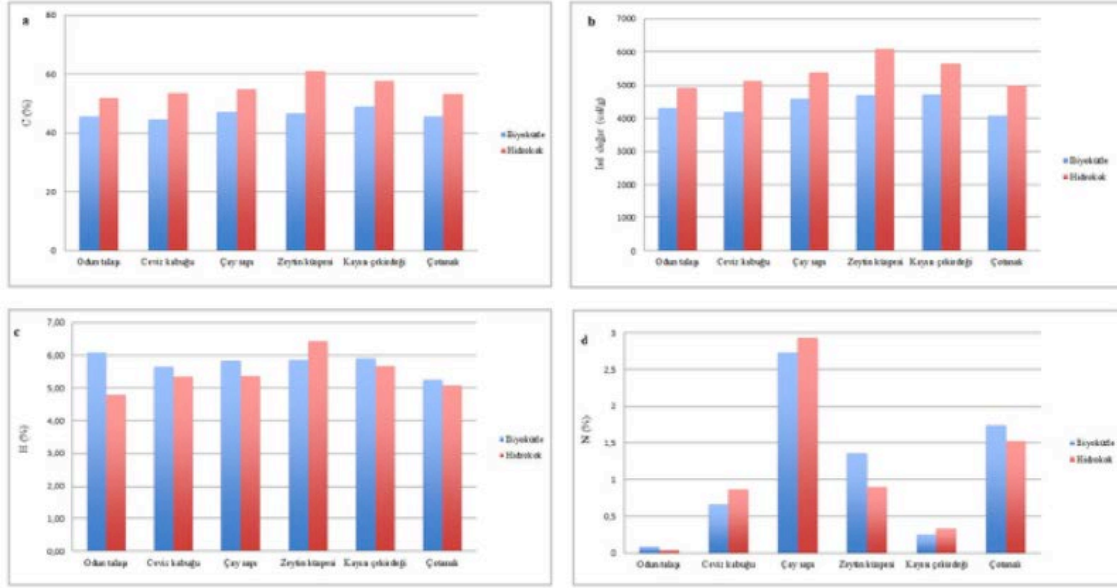
2.3. Analizler

Biyokütlerin ve biyokütlerden elde edilen hidrokokların ısı değerine, yaklaşık analiz parametrelerine, elementel analizine, yapısal özelliklerine ve termal bozunma karakteristiklerine bakılmıştır. Enerji içeriği bomba kalorimetre ile (IKA C5003); yaklaşık analiz parametreleri (nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül içeriği) termogravimetrik analiz ile (Seiko TG/DTA 6300), yapısal analizi Fourier dönüşüm infrared spektroskopisiyle (FTIR) (Perkin Elmer, Spectrum 100) ve pirolizyanma karakteristikleri ise termogravimetrik analiz ile azot ve hava atmosferi altında yapılmıştır. Azot altında yapılan termogravimetrik analizlerde numune önce 10°C/dk ısıtma hızında 105°C'ye getirilmiştir. 10 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. Daha sonra 40°C/dk ısıtma hızında 600°C'ye getirilmiş ve 7 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. Hava atmosferinde gerçekleştirilen termogravimetrik analizlerde numune 40°C/dk ısıtma hızında 600°C'ye getirilmiş ve 7 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. Elementel analizle (LECO CHNS 628) biyokütle ve biyokütle hidrokoklarındaki C, H ve N içerikleri tespit edilmiştir.

3. Bulgular

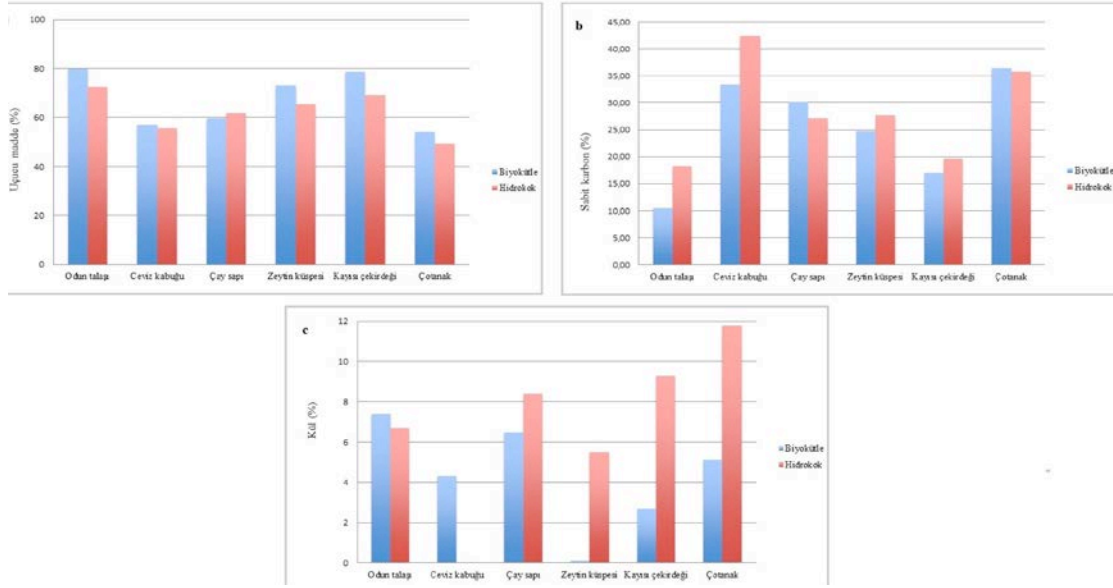
Odun talaşı, ceviz kabuğu, çay sapı, zeytin küspesi, kayısı çekirdeği, çotanak ve bu biyokütlerin hidrokoklarının karbon, hidrojen, azot içerikleri ve ısı değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 1'de verilmiştir. Hidrotermal karbonizasyonla, tüm biyokütlerin karbon içeriği artmış, bu artış beraberinde ısı değeri artışını getirmiştir. Karbon içeriğindeki artışın her biyokütlerde aynı oranda olmadığı, hidrotermal şartlar aynı olduğu için bu artışın biyokütlerin yapısına oldukça bağlı olduğunu söylemek mümkündür. Karbon içeriğindeki en düşük artış (%14) odun talaşındayken artışın en fazla olduğu (%31) biyokütle zeytin küspesi olmuştur. Zeytin küspesini %20'lik artışla ceviz kabuğu, %18'lik artışla kayısı çekirdeği, %17 ile çotanak ve %16 ile çay sapları takip etmektedir. ısı değeri artışı oranı karbon içeriğindeki artış oranı ile oldukça uyumludur. ısı değeri en fazla zeytin küspesinde arttığı (%30) görülmüş, zeytin küspesini %22'lik artışla ceviz kabuğu, %23'lük artışla çotanak, %19.7'lik artışla kayısı çekirdeği ve %17'lik artışla çay izlemiştir. Beklendiği üzere, ısı değeri en düşük artış %14 ile odun talaşına aittir. Biyokütlerin hidrojen içeriği hidrokokların hidrojen içerikleriyle karşılaştırıldığında ise hidrotermal karbonizasyonun hidrojen içeriğini azalttığı görülmüştür. Özellikle dehidrasyonun ve hidrolizin neden olduğu bu azalma zeytin küspesinde görülmemiştir. Hidrojenin en fazla azaldığı (%21) biyokütle aynı zamanda uçucu madde oranı da

fazla olan odun talaşındır. Biyokütlerdeki azot içeriğinin değişken olduğu, ham biyokütlerde %0.085 (odun talaşı) ile %2.734 (çay sapı) arasında değiştiği tespit edilmiştir. Aynı şartlar altında yapılan hidrotermal karbonizasyon sonrasında hidrokok içindeki azot içeriklerinin biyokütlerin yapısına bağlı olduğu söylenebilir.



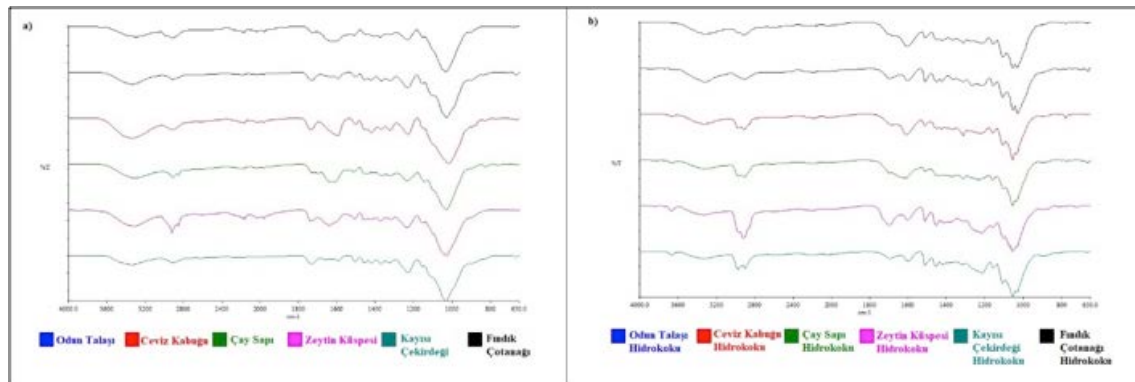
Şekil 1. Biyokütlerle ve hidrokoklara ait a) C içeriği (%), b) ısıl değer (cal/g), c) H içeriği (%) ve d) N içeriği (%).

HTC aynı şartlarda gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, incelenen biyokütlerin her birinin katı madde dönüşümü üzerinden farklı hidrokok verimine sahip olduğu görülmüştür. En düşük hidrokok verimi %55.67 ile odun talaşırken, en yüksek hidrokok veriminin %71 ile çay sapına ait olduğu görülmüştür. Çay sapından sonra en iyi hidrokok veriminin %65.83 ile zeytin küspesi ve fındık çotanağı olduğu, ceviz kabuğunun hidrokok veriminin de %64.83 olduğu saptanmıştır. Kayısı çekirdeğinden ise %60.83 oranında hidrokok elde edildiği görülmüştür. Hidrokok verimindeki farklılıkları biyokütlerin içeriklerinin farklılığıyla (özellikle lignin içerikleriyle), karbon yüzdeleriyle, uçucu madde ve sabit karbon yüzdeleriyle açıklamak mümkün olabilir. Şekil 2, karşılaştırmalı olarak yaklaşık analiz parametrelerini göstermektedir. %45.58 ile en düşük karbon oranına sahip olan odun talaşı, aynı zamanda çok yüksek oranda uçucu madde (%79.8), oldukça az (%10.5) sabit karbon içermektedir. Aynı zamanda araştırılan biyokütler arasında lignin oranı en düşük (%28.46, klason lignin) olan biyokütlerdir. Uçucuların yüksek oranda bozunması nedeniyle hidrokok verimi düşüktür, diğer bir ifadeyle katı olarak elde edilen hidrokok miktarı azdır. Çay sapında ise odun talaşına kıyasla daha yüksek bir karbon içeriği olduğu (%47.14), ve yine odun talaşına kıyasla daha düşük uçucu maddeye (%59.6) ve daha yüksek sabit karbona (%30.1) sahip olması uçucuların ve sabit karbonun hidrokok dönüşümünde etkin rol aldığını göstermektedir. Benzer bir sonuç Petrovic ve ark. (Petrovic ve ark., 2016) kırmızı üzüm posalarının hidrotermal karbonizasyonu üzerinde yapmış olduğu çalışmada da görülmüştür. Sabit karbon miktarının karbonizasyon veriminde etkin bir parametre olduğu belirtilmiştir. Correa ve ark. (Correa ve ark., 2017) benzer şekilde lignin hidrokoklarının ham lignin ile yakın elementel içeriğe sahip olduğunu, bunun nedeninin ise ligninin HTC süresince bozunma eğiliminin çok az olması olarak açıklamıştır. Ayrıca, hidrotermal karbonizasyonun çay sapı ve fındık çotanağı dışındaki tüm biyokütlerdeki uçucu madde içeriğini azalttığı buna karşılık tüm hidrokokların kendilerini oluşturan biyokütlerle kıyasla daha fazla sabit karbon içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Uçucu madde oranı en yüksek olan odun talaşının hidrotermal karbonizasyonla sabit karbon artışı %74 olmuştur. Uçucu madde içeriği en düşük olan çotanağa ise HTC işleminin uçucu madde oranını %8.7, sabit karbon içeriğini %2 oranında azalttığı görülmüştür.



Şekil 2. Biyokütle ve hidrokoklara ait a) uçucu madde (%), b) sabit karbon (%) ve c) kül (%) oranları.

İncelenen biyokütlerin ve hidrokoklarının karşılaştırmalı FT-IR spektrumları Şekil 3'te görülmektedir. İncelenen lignoselülozik kaynakların benzer spektrum verdiği, ilgili hidrokokların da kendi içinde benzer spektrum verdiği dikkat çekmektedir. Tüm biyokütlerde ve hidrokoklarda, 3000-3600 cm^{-1} bandında hidrojen bağlarıyla bağlı suyun O-H gerilmesine bağlı titreşimi (Lin ve ark., 2016), yaklaşık 2900 cm^{-1} civarında alifatik C-H gerilmesine ait titreşim görülmektedir (Zhao ve ark., 2017). Hidrokokların hepsinde alifatik C-H gerilmesine ait titreşimin şiddetinin arttığı görülmektedir. Sadece kayısı çekirdeği, ceviz kabuğu, zeytin küspesi, çay saplarına ait hidrokokların 3000-3600 cm^{-1} bant aralığında şiddetinin azaldığını ve 3665 cm^{-1} 'de şiddetli bir pik verdiği görülmektedir. Bu pikin iç-yüzey hidroksil gruplarının -OH gerilmesi olduğu (Kloprogge, 2017) ve genellikle 3555.6 cm^{-1} dalga boyunda titreşim verdiği ve bir veya daha fazla atomla bağ yapması halinde bu değerin 3800 cm^{-1} kadar çıktığı belirtilmektedir (Hadjiivanov, 2014).

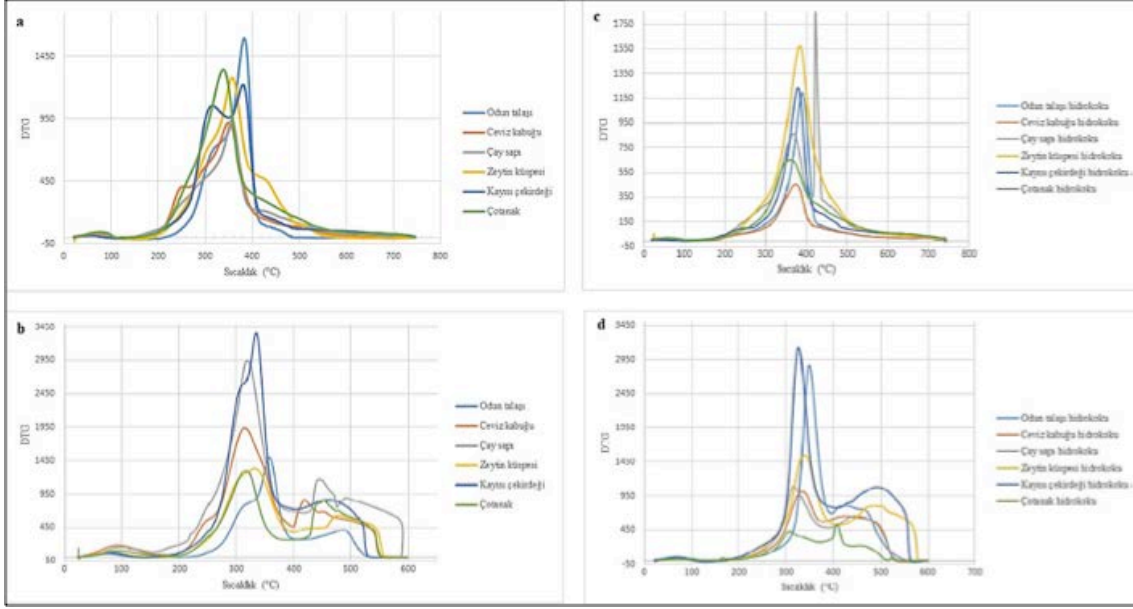


Şekil 3. a) Biyokütlerin ve b) Hidrokokların FT-IR spektrumları.

Odun talaşı, çötenak, ceviz kabuğu ve kayısı çekirdeğine ait spektrumlarında yaklaşık 1729 cm^{-1} görünen ve hemiselüloza ait olan C=O gerilmesinin bu biyokütlerin hidrokoklarında tamamen yok olduğu görülmektedir. Hemiselülozun HTC şartlarında 200°C üzerinde degrade olduğu görülmektedir (Petrovic ve ark., 2016; Li ve ark., 2018). Tüm biyokütlerin selüloz, hemiselüloz ve lignin yapısında bulunan simetrik C-O gerilmesini gösteren 1030 cm^{-1} civarındaki bandın hidrokoklarda 1030 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} olarak titreşim verdiği görülmektedir. Ayrıca tüm hidrokoklardaki aromatik yapının arttığı aromatik C=C ve C=O gerilmeleri yaklaşık 1600 cm^{-1} 'de görülmektedir. Hemen hemen tüm biyokütlerde 1230 cm^{-1} civarında görünen lignin yapısındaki G

(guaiacyl) ünitelerinin de hidrotermal karbonizasyon süresince kısmen degrade olduğu görülmektedir. Ligninin HTC koşullarında az bir oranda da olsa bozunduğu diğer çalışmalarda da görülmüştür (Cai ve ark., 2016).

Biyokütlelerin ve hidrokoklarının azot ve hava atmosferi altında termal bozunmasına ait termogramlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4'te verilmiştir. Isıtma hızının 40 °C/dk olduğu şartlarda azot atmosferi piroliz karakteristiklerini, hava atmosferi yanma karakteristiklerini vermek üzere kullanılmıştır.



Şekil 4. Biyokütlelere ait a) azot ve b) hava ile gerçekleştirilmiş DTG sonuçları; Hidrokoklara ait c) azot ve d) hava ile gerçekleştirilmiş DTG sonuçları.

Tüm biyokütlerde pirolizin tek kademede ve geniş bir sıcaklık aralığında olduğu görülmüş, sıcaklık aralığının ise biyokütlenin yapısından oldukça etkilendiği saptanmıştır. Şöyle ki, lignin içeriği diğer biyokütlerle kıyasla daha az olan odun talaşı, 200-500 °C arasında büyük bir oranda termal olarak bozunurken (tükenme hızının maksimum olduğu sıcaklık 380 °C), lignince en zengin olan çay sapı daha geniş bir sıcaklık aralığında (180-700) bozunduğu ve kütle kaybı hızının maksimum olduğu sıcaklığın da 353 °C olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde lignince zengin olan zeytin küspesinin (%49, klason lignin) 200-600 °C arasında geniş bir aralıkta bozunduğu, bozunma hızının maksimum olduğu sıcaklığın da yine odun talaşının ilgili sıcaklığından daha düşük (346.67 °C) olduğu görülmüştür. Hemiselülozun varlığını gösteren ve 200-350 °C arasında beliren omuzun tüm hidrokoklarda bulunmaması hemiselülozun hidrotermal karbonizasyon süresince bozunduğunu göstermektedir. Hemiselülozun 250-330 °C arasında bozunduğu Li ve ark. (2018) tarafından da belirtilmiştir. Ayrıca, biyokütlerin pirolizinde maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklıkların, hidrokoklarda görülen sıcaklıklardan daha düşük olduğu saptanmıştır. Bu ötelenmenin nedeninin uçucuların büyük kısmının hidrotermal karbonizasyonla giderilmesiyle açıklamak mümkündür.

Hava atmosferi altında gerçekleştirilen termal bozunmada hem biyokütlerin hem de hidrokoklarının benzer termogramı verdiği görülmektedir. Özellikle biyokütle numunelerinde görülen 30-120 °C arasındaki kütle kaybının dehidrasyon nedeniyle olduğunu söylemek mümkündür. Nemin uzaklaştığı bu kademe dışında yanmanın iki kademede gerçekleştiği görülmektedir. İlk kademede uçucuların ortaya çıktığı ve tutuştuğu, ikinci kademede ise sabit karbonun yandığı söylenebilir. Her iki kademelerin gerçekleştiği sıcaklık aralığı büyük bir değişkenlik göstermemektedir. Şöyle ki, tüm yanma işlemlerinde tükenme sıcaklığının 550-600 °C civarında olduğu görülmektedir. Odun talaşı, ceviz kabuğu, çay sapı, zeytin küspesi, kayısı çekirdeği ve çotanak için tespit edilen tutuşma sıcaklığı sırasıyla 300 °C, 258 °C, 263 °C, 266 °C, 271 °C ve 261 °C'dir. Aynı biyokütlerin hidrokoklarının tutuşma sıcaklıklarının ötelenildiği ve tutuşma sıcaklıklarının sırasıyla 316 °C, 279 °C, 276 °C, 289 °C,

295 °C ve 268 °C olduğu tespit edilmiştir. Bu ötelenmenin nedeni tüm hidrokoklarda uçucuların azalması ve sabit karbon miktarının artmasıdır.

4. Tartışma ve Sonuç

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen hidrokokların termokimyasal karakterleri incelenmiştir. Katı madde eldesi açısından en iyi hidrokok verimi %71 ile çay sapına aittir. HTC, ısı değerlerinde %14-30 arasında artış olmasına neden olmuştur. Hidrotermal karbonizasyon ile sabit karbon içeriği %20-75 arasında artarken, uçucu madde içeriği yaklaşık %10 azalmıştır. Hidrotermal karbonizasyonla hemiselülozun bozunduğu, ligninin kısmen bozunduğu ve aromatik yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Hidrokokların piroliz reaksiyonu tek kademede gerçekleşmiş ve hemiselülozun HTC süresince bozunması nedeniyle hidrokokların pirolizinde maksimum kütle kaybı hızının gözlemlendiği pik sıcaklıklarının ötelendiği tespit edilmiştir. Her ne kadar oksidatif ortamda gerçekleşen termal bozunmaya ait pik sıcaklıkları ötelense de degradasyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığı değişmemiştir.

Teşekkür

Bu çalışma (Proje Numarası: 2018/YL/0004) Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Tarafından Desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Abel, A., Peters, A., Trinks, S., Schonsky, H., Facklam, M., & Wessolek, G., (2013). Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. *Geoderma*, 202–203, 183–191.
- Bargmann, I., Rillig, M., Kruse, A., Greef, J.M., & Kücke, M., (2014). Effects of hydrochar application on the dynamics of soluble nitrogen in soils and on plant availability. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 177, 48–58.
- Basso, D., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., Rada, E., & Weiss-Hortala, E., (2016). Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization. *Waste Manage*, 47, 114–121.
- Basso, D., Weiss-Hortala, E., Patuzzi, F., Castello, D., & Baratieri, M., (2015). Hydrothermal carbonization of off-specification compost: a by product of the organic municipal solid waste treatment. *Bioresource Technology*, 182, 217–224.
- Biagini, E., & Barontini, F., (2006). Devolatilization of biomass fuels and biomass components studied by TG/FTIR technique. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 4486–4493.
- Briscoe, J., Marinovic, A., Sevilla, M., Dunn, S., & Titirici, M., (2015). Biomass-derived carbon quantum dot sensitizers for solid-state nanostructured solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 1–7.
- Broch, A., Jena, U., Hoekman, S., & Langford, J., (2014). Analysis of solid and aqueous phase products from hydrothermal carbonization of whole and lipid-extracted algae. *Energies*, 7, 62–79.
- Cai, J., Li, B., Chen C., Wang, J., Zhao, M., & Zhang, K., (2016). Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application. *Bioresource Technology*, 220, 305–311.
- Chen, X., Lin, Q., He, R., Zhao, X., Li, G., (2017). Hydrochar production from watermelon peel by hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*.
- Chung, J.W., Breulmann, A., Clemens, A., Fühner, C., Foppen, J.W., Lens, P.N.L., (2016). Simultaneous removal of rotavirus and adenovirus from artificial ground water using hydrochar derived from swine feces. *Journal of Water and Health*.
- Chung, J.W., Foppen, J.W., Gerner, G., Krebs, R., & Lens, P.N.L., (2015). Removal of rotavirus and adenovirus from artificial ground water using hydrochar derived from sewage sludge. *Journal of Applied Microbiology*, 119, 876–884.
- Correa, C. R., Stollovsky, M., Hehr, T., Rauscher, Y., Rolli, B., & Kruse, A., (2017). Influence of the carbonization process on activated carbon properties from lignin and lignin-rich biomasses. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 8222–8233.

- Demir, M., Kahveci, Z., Aksoy, B., Palapati, N., Subramanian, A., Cullinan, H., & Gupta, R., (2015). Graphitic biocarbon from metal-catalyzed hydrothermal carbonization of lignin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *54*, 10731-10739.
- Ding, L., Wang, Z., Li, Y., Du, Y., Liu, H., & Guo, Y., (2012). A novel hydrochar and nickel composite for the electrochemical supercapacitor electrode material. *Materials Letters*, *74*, 111–114.
- Donar, Y.O., Çağlar, E., & Sinağ, A., (2016). Preparation and characterization of agricultural waste biomass based hydrochars. *Fuel*, *183*, 366–372.
- Eibisch, N., Schroll, R., & Fuß, R., (2014). Effect of pyrochar and hydrochar amendments on the mineralization of the herbicide isoproturon in an agricultural soil. *Chemosphere*.
- Eyser, C., Schmidt, T., & Tuerk, J., (2016). Fate and Behaviour of Diclofenac During Hydrothermal Carbonization. *Chemosphere*, *153*, 280-286.
- Gao, P., Zhou, Y., Meng, F., Zhang, Y., Liu, Z., Zhang, W., & Xue, G., (2016). Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy*, *97*, 238–245.
- George, C., Wagnerr, M., Kücke, M., & Rillig, M.C., (2012). Divergent consequences of hydrochar in the plant–soil system: Arbuscular mycorrhiza, nodulation, plant growth and soil aggregation effects. *Applied Soil Ecology*, *59*, 68– 72.
- Ghanim, B., Pandey, D., Kwapinski, W., & Leahy, J., (2016). Hydrothermal carbonization of poultry litter: Effects of treatment temperature and residence time on yields and chemical properties of hydrochars. *Bioresource Technology*, *216*, 373-380.
- Gonugunta, S., & Amar, K., (2012). A study on synthesis and characterization of biobased carbon nanoparticles from lignin. *World Journal of Nano Science and Engineering*, *2*, 148-153.
- Hadjiivanov, K., (2014). Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy. In: Friederike C. Jentoft, editor, *Advances in Catalysis*, Burlington: Academic Press. 57: 99-318.
- He, C., Giannis, A., & Wang, J.Y., (2013). Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Appl. Energy*, *111*, 257–66.
- Heilmann, S., Molde, J., Timler, J., Wood, B., Mikula, A., Vozhdayev, G., & Valentas, K., (2014). Phosphorus reclamation through hydrothermal carbonization of animal manures. *Environ. Sci. Technol.*, *48*, 10323-10329.
- Heilmann, S.M., Davis, H.T., Jader, L.R., Lefebvre, P.A., Sadowsky, M.J., Schendel, F.J., von Keitz, M.G., & Valentas, K.J., (2010). Hydrothermal carbonization of microalgae. *Bioenergy*, *34*, 875–882.
- Hoekman, S.K., Broch, A., & Robbins, C., (2011). Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. *Energy & Fuels*, *25*, 1802-1810.
- Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S.H., Antonietti, M., & Titirici, M., (2010). Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Adv. Mater.*
- Kambo, H. S., & Dutta, A., (2015). Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel. *Energy Conversion and Management*, *105*, 746-755.
- Klopprogge, J.T., (2017). Raman spectroscopy of clay minerals. *Developments in Clay Science*, *8*, 150-199.
- Koottatep, T., Fackaew, K., TaiTai, N., & Pradeep, S., (2016). Sludge stabilization and energy recovery by hydrothermal carbonization process. *Renewable Energy*, *99*, 978-985.
- Lasa, H., Salaiques, E., & Mazumder, J., (2011). Catalytic steam gasification of biomass: Catalysts, thermodynamics and kinetics. *Chem. Rev.*, *111* (9), 5404-5433.
- Li, H., Wang, S., Yuan, X., Xi, Y., Huang, Z., Tan, M., & Li, C., (2018). The effects of temperature and color value on hydrochars' properties in hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, *249*, 574–581.
- Li, X., Li, M.F., Bian, J., Wang, B., Xu, J.K., & Sun, R.C., (2015). Hydrothermal carbonization of bamboo in an oxalic acid solution: effects of acid concentration and retention time on the characteristics of products. *RSC Advances*, *5*, 77147-77153.

- Lin, Y., Ma, X., Peng, X., & Yu, Z., (2016). A mechanism study on hydrothermal carbonization of waste textile. *Energy & Fuels*, 30, 7746-7754.
- Lu, Y., Levine, R., & Savage, P., (2015). Fatty acids for nutraceuticals and biofuels from hydrothermal carbonization of microalgae. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 4066-4071.
- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakité, M., Rupp, F., & Kern, J., (2011). Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology*, 102, 9255–9260.
- Pala, M., Kantarli, I., & Buyukisik, H., (2014). Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresour. Technol.* 161: 255-262.
- Petrovic, J., Perisic, N., Maksimovic, J., Maksimovic, V., Kragovic, M., Stojanovic, M., & Mihajlovic, M., (2016). Hydrothermal conversion of grape pomace: Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, 267-277.
- Regmi, P., Moscoso, J.L.G., Kumar, S., Cao, X., Mao, J., & Schafran, G., (2012). Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Journal of Environmental Management*, 109, 61-69.
- Ruan, S., Wan, J., Fu, Y., & Han, K., (2014). PEGylated fluorescent carbon nanoparticles for noninvasive heart imaging. *Bioconjugate Chem.*, 25, 1061–1068.
- Sevilla, M., Fuertes A.B., (2011). Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture. *Energy Environmental Science*, 4, 1765–1771.
- Sevilla, M., Fuertes, A., & Mokaya, R., (2011). High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials. *Energy Environ. Sci.*, 4, 1400–1410.
- Smith, A., & Ross, A., (2016). Production of bio-coal, bio-methane and fertilizer from seaweed via hydrothermal carbonization. *Algal Research*, 16, 1-11.
- Sun, K., Tang, J., Gong, Y., & Zhang, H., (2015). Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water. *Environ Sci Pollut Res.*
- Tantiphithathana, M., Peng, L., Jitrwung, R., & Yoshikaw, K., (2015). *Hydrothermal Treatment for Production of Value-added Co-products and Efficient Oil Extraction from Microalgae*. 23rd European Biomass Conference and Exhibition. Vienna, Austria.
- Titirici, M., & Antonietti, M., (2010). Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 103–116.
- Wang, X., Li, C., Zhang, B., Lin, J., Chi, Q., & Wang, Y., (2016). Migration and risk assessment of heavy metals in sewage sludge during hydrothermal treatment combined with pyrolysis. *Bioresource Technology*, 221, 560-567.
- Wang, Z.B., Li, C.Z., Gu, D.M., & Yin, G.P., (2013). Carbon riveted PtRu/C catalyst from glucose in-situ carbonization through hydrothermal method for direct methanol fuel cell. *J. Power Sources*, 238, 283–9.
- Wu, Q., Yu, S., Hao, N., Wells, T. Jr, Meng, X., Li, M., Pu, Y., Liu, S., & Ragauskas, A.J., (2017). Characterization of products from hydrothermal carbonization of pine. *Bioresource Technology*.
- Yang, W., Shimanouchi, T., & Kimura, Y., (2015). Characterization of the residue and liquid products produced from husks of nuts from *Carya cathayensis* Sarg by hydrothermal carbonization. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 591–598.
- Yang, W., Wang, H., Zhang, M., Zhu, J., Zhou, J., & Wu, S., (2016). Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo. *Bioresource Technology*, 205, 199-204.
- Zhai, Y., Liu, X., Zhu, Y., Peng, C., Wang, T., Zhu, L., & Zeng, G., (2016). Hydrothermal carbonization of sewage sludge: The effect of feed-water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars. *Bioresource Technology*, 218, 183-188.
- Zhao, S.-X., Ta, N., Wang, X.D., (2017). Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. *Energies*, 10, 1293.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

http://dergipark.gov.tr/yyufbed



Araştırma Makalesi/Research Article

Heterojen Fenton-benzeri Reaksiyon ile Direct Red 23 Azo Boyarmaddesinin [(Fe-Zn NPs)/C] Kompozit Malzemesi ile Degredasyonu

Memduha ERGÜT¹, Deniz UZUNOĞLU^{1*}, Ayla ÖZER¹

¹ Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye

* e-mail: denizuzunoglu4@gmail.com

Makale Bilgileri

Geliş: Eylül 2018
Kabul: Nisan 2019
Online Yayınlanma Mayıs 2019
Anahtar Kelimeler
direct red 23,
fenton-benzeri reaksiyon,
hidrotermal karbonizasyon,
nanopartikül

Öz: Bu çalışmada, demir-çinko nanopartikülleri/karbon kompozit malzemesi [(Fe-Zn NPs)/C]'nin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş; sentezlenen [(Fe-Zn NPs)/C], Fenton-benzeri heterojen bir katalizör olarak Direct Red 23 boyar maddesi (DR 23)'nin degredasyonunda değerlendirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları, sentezlenen malzemenin yüzeyi karbon ile kaplanmış, ortalama partikül boyutu 70.22 ± 6.35 nm olan, amorf yapıda küresel partiküller olduğunu göstermiştir. DR 23'nin [(Fe-Zn NPs)/C] ile Fenton benzeri reaksiyon ile degredasyonunda optimum koşullar; katalizör derişimi 0.25 g/L, başlangıç pH'sı 3.0, H₂O₂ derişimi 50 mM ve boyarmadde derişimi 50 mg/L olarak belirlenmiş; bu koşullarda 240 dakikalık reaksiyon süresi sonunda yaklaşık % 92 renk giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca, Fenton-benzeri reaksiyon ile DR 23'nin renk gideriminin yalancı ikinci mertebeye kinetik model ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Heterogeneous Fenton-like Degradation of Direct Red 23 Azo Dye with [(Fe-Zn NPs)/C] Composite Material

Article Info

Received: September 2018
Accepted: April 2019
Online Published May 2019

Keywords

direct Red 23,
fenton-like reaction,
hydrothermal carbonization,
nanoparticle

Abstract: In this study, the synthesis and characterization of iron-zinc nanoparticles/carbon composite material [(Fe-Zn NPs)/C] were performed; the synthesized [(Fe-Zn NPs)/C] was evaluated as a heterogeneous Fenton-like catalyst in the degradation of Direct Red 23 dye (DR 23). The characterization studies showed that the surface of the synthesized nanoparticles was coated with carbon, the average particle size was 70.22 ± 6.35 nm, the amorphous spherical like particles formed. In the degradation of DR 23 with [(Fe-Zn NPs)/C], the optimum conditions were determined to be catalyst concentration 0.25 g/L, initial pH 3.0, H₂O₂ concentration 50 mM, and initial dye concentration 50 mg/L; under these conditions, almost 92 % color removal was obtained at the end of 240 min reaction time. Furthermore, it was observed that the color removal of DR 23 with Fenton-like degradation reaction fitted well to pseudo second order kinetic model.

1. Giriş

İleri oksidasyon prosesleri (İOP) özellikle son yıllarda bilim dünyasında oldukça geniş bir çerçeveye ele alınmış, henüz gelişimini tamamlamamış, araştırmaya açık, aktif bir alandır. İOP arasında, demir iyonu ile katalize edilen hidrojen peroksidin ayrışmasına dayanan Fenton-benzeri reaksiyon, araştırmacılar tarafından sıklıkla tercih edilmektedir (Altıkat 2012). Kimyasal çöktürme, mikroemulsiyon, hidrotermal sentez, termal bozulma, sonokimyasal sentez ve elektrokimyasal biriktirme gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenen demir içerikli metalik ve

bimetalik nanopartiküller, son yıllarda Fenton benzeri reaksiyonlarda demir iyonu kaynağı olarak kullanılmaktadır (Yavari ve ark. 2016). Bu yöntemlerle sentezlenen nanopartiküllerin; mekanik, adsorpsiyon, şişme, reoloji, adezyon ve termal davranış gibi özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla selüloz, glikoz, tarımsal atık, hayvan gübreleri, gıda atıkları gibi çeşitli karbon kaynağı maddelerle birleştirilebilmektedir (Wang ve ark. 2018). Bu amaçla; öncelikle karbon içerikli bir madde varlığında nanopartiküller sentezlenmekte; daha sonra nanopartikül içeren çözelti içeriğindeki karbon kaynağının karbonizasyonu sağlanarak yüksek oranda karbon içerikli malzemeler sentezlenebilmektedir. Karbonizasyon işlemi; yanma, hava gazlaştırma, piroliz ve hidrotermal karbonizasyon gibi çeşitli termokimyasal yöntemlerle yapılabilmektedir. Bu yöntemler arasında; hidrotermal karbonizasyon yöntemi, diğer yöntemlere göre daha ılımlı çalışma koşulları (180-250 oC ve 20-40 bar)'nda gerçekleştirilebildiği ve diğer yöntemlerden farklı olarak ön kurutma işlemine gerek duymadığı için; daha ekonomik ve kolay bir uygulanabilirlik sunmaktadır (Basso ve ark. 2013). Bu çalışma, glikoz varlığında NaOH kullanılarak birlikte çöktürme yöntemi ile demir-çinko nanopartikülleri (Fe-Zn NPs) sentezlenmesi, nanopartikül içeren çözelti içeriğindeki glikozun hidrotermal yöntem ile karbonizasyonu sonucu demir-çinko nanopartikülleri/karbon kompozit malzemesi [(Fe-Zn NPs)/C] sentezlenmesi ve sentezlenen malzemenin Fenton-benzeri reaksiyon ile DR 23 boyarmaddesinin degradasyonu çalışmalarının bulgularını içermektedir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. [(Fe-Zn NPs)/C]'nin sentezi ve karakterizasyonu

60 ml saf su içerisinde $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}:\text{ZnCl}_2:\text{D-glikoz}$ maddeleri 2:1:12 mol oranlarında karıştırılarak, çözülmüş; hazırlanan çözelti pH'sı, 4.0 M NaOH çözeltisi ile 11'e ayarlanmış ve bir saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon, teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavda 130 oC'de 10 saat süre ile otoklavlanmıştır. Oluşan siyah renkli partiküller santrifüjlenmiş; saf su ile yıkanmış ve 110 oC'de çalışan bir etüvde 6 saat süre ile kurutulmuştur. Hazırlanan malzeme deneylerde kullanılınca kadar +4 oC'de buzdolabında saklanmıştır (Liang ve ark. 2017). Sentezlenen [(Fe-Zn NPs)/C]'nin karakterizasyonu SEM ve XRD ile yapılmıştır.

2.2. Heterojen fenton-benzeri reaksiyon ile direct red 23 boyarmaddesinin degradasyonu

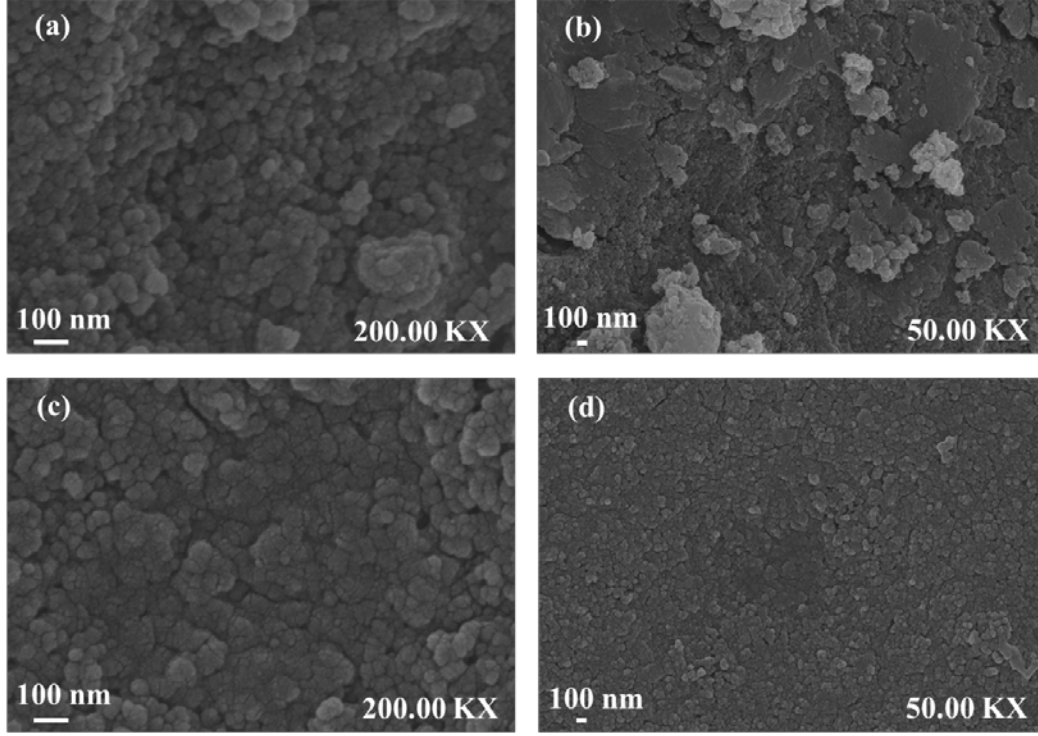
Kesikli sistem Fenton-benzeri reaksiyon ile boyarmadde degradasyon deneyleri, sabit sıcaklık ve çalkalama hızında çalışabilen bir çalkalayıcıda ve 100 ml'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Belirli miktardaki [(Fe-Zn NPs)/C] malzemesi; istenilen başlangıç pH ve başlangıç boyarmadde derişimindeki çözelti ile karıştırılmış; daha sonra, istenilen derişimde 5.0 mL H_2O_2 çözeltisi ilave edilerek Fenton-benzeri reaksiyon başlatılmıştır. Boyarmadde ve katalizör içeren erlenler, çalkalayıcıda çalkalanmış; önceden belirlenen zaman aralıklarında örnekler alınmış ve sıvı/katı fazı ayırmak üzere santrifüjlenmiştir. Sıvı kısımda kalan boyar madde derişimi UV-vis spektrofotometre ile analizlenmiş; renk giderim yüzdeleri (% RG), 507 nm'deki UV-vis absorbans değerindeki azalmaya bağlı olarak hesaplanmıştır.

3. Bulgular

3.1 Karakterizasyon çalışmaları

Çalışmada sentezlenen [(Fe-Zn NPs)/C]'nin kristal yapısı ve faz durumu XRD analizi belirlenmiş; elde edilen XRD spektrumunda, herhangi bir kırınım piki gözlenmediği için malzemenin amorf yapıda olduğu sonucuna varılmıştır (spektrum sunulmadı).

[(Fe-Zn NPs)/C]'nin Fenton-benzeri reaksiyon öncesi ve sonrası yüzey özellikleri; farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri ile analizlenmiş; görüntüler Şekil 1'de sunulmuştur. SEM görüntülerinden; yüzeyi karbon ile kaplanmış (Şekil 1.b), küresel formda ve aglomere olmuş nanoboyutta partiküllerin bulunduğu (Şekil 1.a) görülmektedir. Oluşan küresel partiküllerin ortalama partikül boyutu Image J programı ile 70.22 ± 6.35 nm olarak belirlenmiştir. [(Fe-Zn NPs)/C]'nin DR 23 giderimi sonrası SEM görüntülerinden; oluşan küresel (Fe-Zn NPs)'nin daha fazla aglomerasyona uğradığı ve daha pürüzsüz bir yüzey elde edildiği görülmektedir (Şekil 1.c,d).



Şekil 1. [(Fe-Zn NPs)/C]'nin SEM görüntüleri Fenton-benzeri reaksiyon öncesi a) 200 K X, b) 50.00 K X; sonrası c) 200K X, d) 50.00 K X.

3.2 [(Fe-Zn NPs)/C] ile DR 23'nin fenton-benzeri reaksiyon ile degradasyonuna koşulların etkisi

3.2.1 Katalizör derişiminin etkisi

DR 23'nin [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonuna katalizör derişiminin etkisi 0.25–3.0 g/L derişim aralığında; pH=3.0, $C_0=50$ mg/L, 50 mM H_2O_2 , $T=25^\circ\text{C}$ deney koşullarında araştırılmış; farklı katalizör derişim değerleri için zamanla değişen renk giderim yüzdeleri Şekil 2.a'da; 240 dakika sonunda elde edilen renk giderim yüzdeleri ise Şekil 2.a'nın içerisinde sunulmuştur. Şekil 2.a'da görüldüğü gibi; 0.25 g/L ve 0.50 g/L katalizör derişimlerinde birbirine oldukça yakın % renk giderimleri elde edilmiş; katalizör derişiminin 0.50 g/L'den 1.0 ve 3.0 g/L değerlerine çıkarılmasıyla renk giderim yüzdelerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Genellikle, katalizör derişimi artışı ile katalizör yüzeyindeki aktif merkez sayısının artması sonucu H_2O_2 dekompozisyonunun artması ve buna bağlı olarak, daha fazla $\text{OH}\cdot$ radikalinin oluşması sonucu % renk gideriminin artması beklenmektedir. Ancak, literatürdeki çalışmalarda aşırı katalizör yüklemesinin açığa çıkan hidroksil radikallerinin ortamdaki fazla demir iyonları tarafından süpürülmesiyle boya giderimi değerlerinde düşüşe sebep olduğu belirtilmektedir

(Fe²⁺ + OH• → Fe³⁺ + OH⁻) (Wang ve ark. 2016). Bu çalışmada da benzer bir durum söz konusudur; bu nedenle, optimum katalizör derişimi 0.25 g/L olarak belirlenmiştir.

3.2.2 Başlangıç pH'sının etkisi

Fenton-benzeri proseslerde etkin bir giderim sağlanabilmesi açısından başlangıç pH'sı, değerlendirilmesi gereken oldukça önemli bir parametredir. Bu nedenle, DR 23'nin, [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonuna başlangıç pH'sının etkisi 3.0-5.0 aralığında; C₀=50 mg/L, 50 mM H₂O₂, X₀=0.25 g/L, T=25°C deney koşullarında araştırılmış; farklı başlangıç pH değerleri için zamanla değişen renk giderim yüzdeleri Şekil 2.b'de; 240 dakika sonunda elde edilen renk giderim yüzdeleri ise Şekil 2.b'nin içerisinde sunulmuştur. Şekil 2.b'den; başlangıç pH değeri artışı ile % renk giderim değerlerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Bu durumda pH'ya bağlı olarak boyar madde degradasyonu için üç farklı mekanizma önerilmiştir:

- i. Yüksek pH değerlerinde ortamda bulunan H₂O₂, O₂ ve H₂O'ya ayrışır dolayısıyla reaksiyon sırasında daha az sayıda OH• radikalinin oluşması nedeniyle renk giderim verimliliği azalabilir.
- ii. pH değeri arttıkça, üretilen OH• radikallerinin oksidasyon potansiyellerinin düşmesine bağlı olarak giderim verimliliği azalabilir.
- iii. Güçlü asidik ortamda daha fazla demirin çözünmesine bağlı olarak daha fazla OH• radikali üretilir ve renk giderim verimliliği artabilir.

Bunlara bağlı olarak; optimum başlangıç pH'sı 3.0 olarak belirlenmiştir.

3.2.3 H₂O₂ derişiminin etkisi

Fenton-benzeri proseslerde maliyetin büyük bir kısmını kullanılan H₂O₂ miktarı oluşturduğu için, bu proseslerde H₂O₂ miktarı değerlendirilmesi gereken önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle, DR 23'nin [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonuna H₂O₂ derişiminin etkisi, 25-100 mM aralığında; pH=3.0, C₀=50 mg/L, X₀= 0.25 g/L, T=25°C deney koşullarında araştırılmış; farklı H₂O₂ derişimleri için zamanla değişen renk giderim yüzdeleri Şekil 2.c'de; 240 dakika sonunda elde edilen renk giderim yüzdeleri ise Şekil 2.c'nin içerisinde sunulmuştur. Buna göre; farklı H₂O₂ derişimlerinde 150. dakikaya kadar renk giderim verimlerinin arttığı daha sonra yaklaşık sabitlendiği görülmektedir. Ayrıca; H₂O₂ derişiminin 25 mM'dan 50 mM'a kadar artışı ile renk gideriminin arttığı, daha sonra yaklaşık sabitlendiği gözlenmiştir. Bu durum şu şekilde açıklanabilmektedir:

- ✓ Düşük H₂O₂ derişiminde (25 mM olduğu durumda); boyarmaddenin tamamen bozunmasını sağlayacak yeterli OH• radikali oluşumu gerçekleşmediğinden düşük renk giderim verimliliği elde edilmiştir.
- ✓ Yüksek derişimlerde (50 mM'dan yüksek derişimlerde) ise H₂O₂'in OH• radikalinin süpürücü etkisini azaltması (H₂O₂ + OH• → HO₂• + H₂O) ile oksidasyon için gerekli olan radikal derişiminin azalması sonucu giderimler yaklaşık olarak sabitlenmektedir.

Bu nedenle optimum H₂O₂ derişimi 50 mM olarak belirlenmiştir.

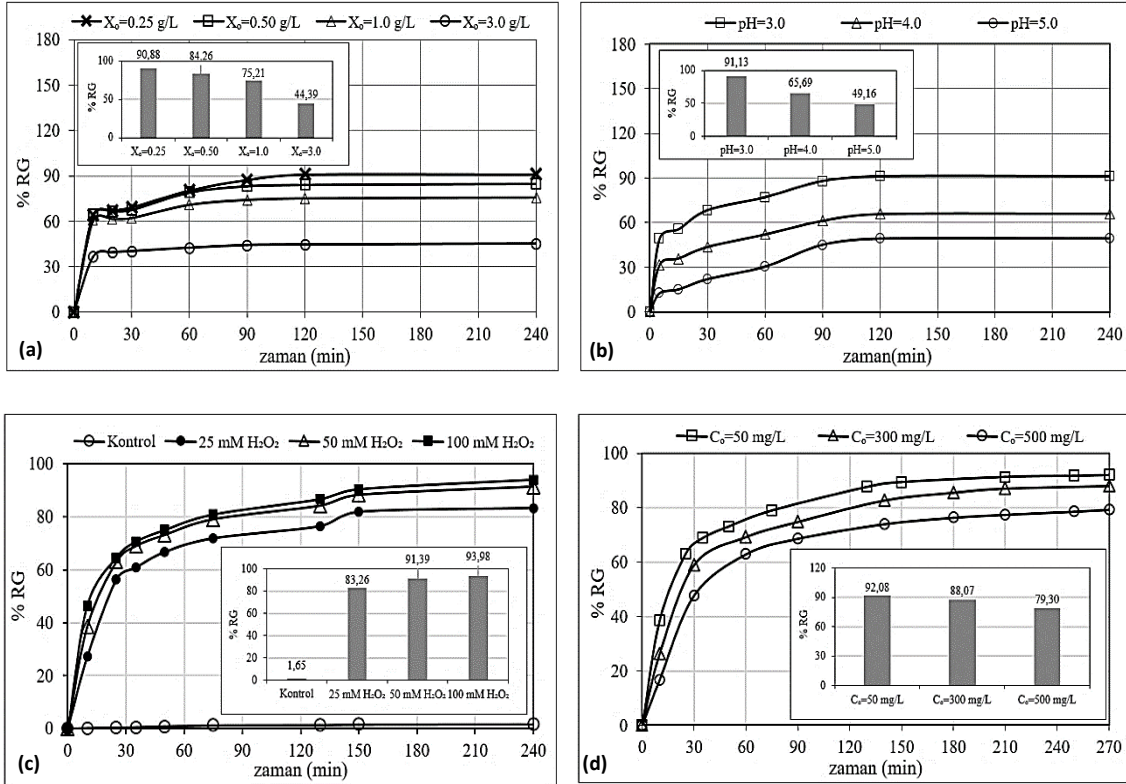
Ayrıca, ortamda H₂O₂ olmaksızın sadece katalizör varlığında oldukça düşük (% 1.65) renk giderim verimi elde edilmiştir. Buna göre; DR 23'nin Fenton-benzeri reaksiyon ile degradasyonunun gerçekleşebilmesi için ortamda H₂O₂'nin yanı sıra sentezlenen [(Fe-Zn NPs)/C]'nin de olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

3.2.4 Başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi

DR 23'nin [(Fe-Zn NPs)/C] ile heterojen Fenton-benzeri degradesyonuna başlangıç DR 23 derişiminin etkisi 50-500 mg/L aralığında; pH=3.0, 50 mM H_2O_2 , $X_0=0.25$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$ deney koşullarında araştırılmış; farklı başlangıç DR 23 derişimleri için zamanla değişen renk giderim yüzdeleri Şekil 2.d'de; 270 dakika sonunda elde edilen renk giderim yüzdeleri ise Şekil 2.d'nin içerisinde sunulmuştur. Şekil 2.d'den; başlangıç DR 23 derişimi arttıkça reaksiyonun tamamlanma süresinin arttığı; 50, 300 ve 500 mg/L başlangıç DR 23 derişimleri için renk giderim yüzdelerinin sırasıyla 150, 210 ve 250. dakikaya kadar arttığı, daha sonra yaklaşık sabitlendiği gözlenmiştir.

Ayrıca, başlangıç DR 23 derişimi artışı ile renk giderim yüzdelerinin 50 mg/L için %92, 300 mg/L için % 88 ve 500 mg/L için % 79 olmak üzere azaldığı gözlenmiştir. Bu durumda, derişim artışı ile boyarmadde moleküllerinin kendi aralarındaki çarpışma sayılarının artması nedeni ile H_2O_2 ile boyarmadde arasındaki çarpışmaların azalması sonucu yüksek başlangıç boyarmadde derişimlerinde reaksiyonun tamamlanma süresi artmış; sonuçta renk giderim verimliliği azalmıştır.

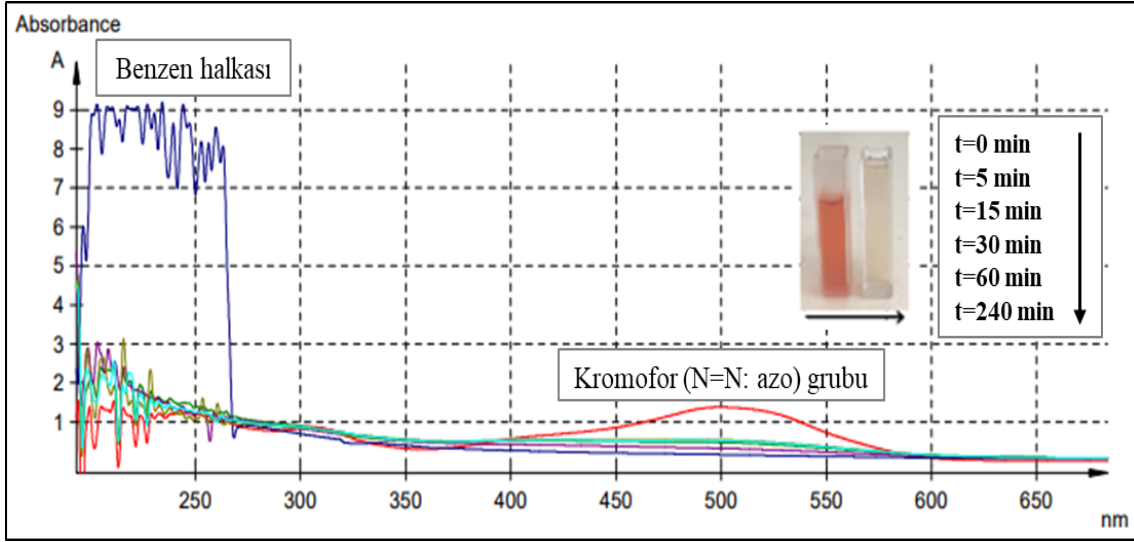
Bu nedenle optimum başlangıç DR 23 derişimi 50 mg/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. Çevresel koşulların etkisi.

Elde edilen sonuçlara göre; optimum deney koşulları 50 mg/L boyarmadde derişimi, 50 mM H_2O_2 derişimi, 0.25 g/L katalizör derişimi, 25 °C sıcaklık ve başlangıç pH=3.0 olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda DR 23'nin heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile renk giderimi sonrası UV-vis spektrum taraması Şekil 3'de verilmiştir. Buna göre; başlangıçta DR 23'nin yapısındaki azo grupları ile bağlanmış konjuge sistemdeki $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerden kaynaklı 507 nm'de belirgin bir pik verdiği ve bu pik şiddetinin 5.0 min reaksiyon süresi

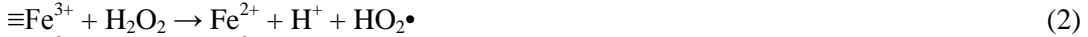
sonunda hızla azalmaya başladığı ve 240 dakika reaksiyon süresi sonunda neredeyse kayb olduğu görülmektedir (Sobana ve ark. 2016). Böylelikle, boyarmaddenin moleküler yapısındaki kromofor grubun ($\text{N}=\text{N}$: azo) kırılması sonucu DR 23'nin renk gideriminin gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, teorik olarak benzen halkalarının varlığını gösteren 200–270 nm'deki geniş pikin zamanla artmış olması reaksiyon ilerledikçe DR 23'nin degradasyonu sonucu benzen halkaları içeren ara ürünlerin oluştuğunun da göstergesidir (Rahmani ve ark., 2017).



Şekil 3. DR 23 boyarmaddesinin degradasyon sonrası UV-vis spektrumu.

3.3 Degradasyon mekanizması

Heterojen Fenton-benzeri reaksiyonun temeli klasik homojen Fenton reaksiyonuna benzer olarak, Fe^{2+} iyonun asidik koşullarda H_2O_2 ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda, oldukça güçlü $\text{OH}\cdot$ radikalleri oluşur. Buna göre, $\text{OH}\cdot$ radikallerinin Fenton-benzeri reaksiyon ile oluşum döngüsüne bağlı olarak önerilen mekanizma Eşitlik (1)-(7)'de sunulmuştur.



\equiv heterojen katı matris yüzeyini temsil etmektedir.

Eşitlik (1)-(7)'den görüldüğü üzere, Fe^{2+} iyonları H_2O_2 dekompozisyonunu başlatır ve daha sonra $\text{OH}\cdot$ radikalleri oluşur. İkinci aşamada, Fe^{2+} iyonlarının reaksiyonu ve Fe^{3+} iyonlarının oluşumu nedeniyle reaksiyon hızı düşmeye başlar. Diğer yandan, Fe^{3+} iyonlarının H_2O_2 ile reaksiyonu sonucu $\text{OH}\cdot$ radikallerine kıyasla daha zayıf $\text{HO}_2\cdot$ radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu, kompleks bir reaksiyon zinciri şeklinde devam eder. Son aşamada ise, oluşan $\text{OH}\cdot$ radikalleri, organik kirleticilere saldırarak CO_2 ve H_2O 'ya kadar mineralizasyonunu sağlar (Khataee ve ark. 2015).

3.4 Kinetik modellerin uygulanması

[(Fe-Zn NPs)/C] ile DR 23'nin Fenton-benzeri reaksiyon ile degradasyonunda farklı başlangıç DR 23 derişimlerinde elde edilen deneysel verilere doğrusal yalancı birinci [$\log(q_d - q_t) = \log(q_d) - k_1 t / 2.303$] ve doğrusal yalancı ikinci [$(t/q_t) = (1/q_d \cdot k_2) + (t/q_d)$] mertebeye kinetik modelleri uygulanmış ve elde edilen veriler Tablo 1'de gösterilmiştir.

Buna göre; yalancı ikinci mertebeye modelinden hesaplanan birim katalizör kütleindeki BR46 miktarlarının ($q_{d,hes2}$) deneysel birim katalizör kütleindeki DR 23 miktarları ($q_{d,den}$) ile daha uyumlu olması ve daha yüksek R^2 değerlerinin elde edilmesi, bu Fenton-benzeri reaksiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeye modeline uyduğunu göstermiştir.

Çizelge 1. Kinetik model parametreleri (50 mM H_2O_2 , 0.25 g/L katalizör, 25 °C, başlangıç pH=3.0)

C_0 (mg/L)	$q_{d,den}$ (mg/g)	Yalancı birinci mertebeye kinetik model			Yalancı ikinci mertebeye kinetik model		
		k_1 (1/min)	$q_{d,hes1}$ (mg/g)	R_2	k_2 (g/mg.min)	$q_{d,hes2}$ (mg/g)	R_2
50.86	187.36	0.02165	128.91	0.9906	0.00033259	198.45	0.9998
302.25	1064.8	0.01958	861.39	0.9849	0.00003697	1162.8	0.9992
510.25	1618.6	0.01773	1282.9	0.9865	0.00001811	1814.9	0.9966

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, demir-çinko nanopartikülleri/karbon kompozit malzemesi [(Fe-Zn NPs)/C] başarıyla sentezlenmiş ve sentezlenen [(Fe-Zn NPs)/C] ile Direct Red 23 boyar maddesinin Fenton-benzeri degradasyonunda optimum koşullarda % 92 renk giderim verimliliği elde edilmiştir. Buna göre; bu çalışma sonuçları, sentezlenen [(Fe-Zn NPs)/C] kompozit malzemesinin çeşitli boyarmaddeleri içeren atık sulardan Fenton-benzeri reaksiyonlar ile renk gideriminde etkin ve verimli bir heterojen katalizör olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Simgeler ve Kısaltmalar

C_0	Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)
C_t	Ortamda kalan boyarmadde derişimi (mg/L)
DR 23	Direct Red 23
k_1	Yalancı birinci mertebeye hız sabiti (1/min)
k_2	Yalancı ikinci mertebeye hız sabiti (g/mg.min)
q_d	Dengede birim katalizör kütleindeki boyarmadde miktarı ($(C_0 - C_t)/X_0$; mg boya/g katalizör)
$q_{d,den}$	Deneysel dengede birim katalizör kütleindeki boyarmadde miktarı (mg boya/g katalizör)
$q_{hes,1}$	Yalancı birinci mertebeye kinetik modelden hesaplanan dengede birim katalizör kütleindeki boyarmadde miktarı (mg boya/g katalizör)
$q_{hes,2}$	Yalancı ikinci mertebeye kinetik modelden hesaplanan dengede birim katalizör kütleindeki boyarmadde miktarı (mg boya/g katalizör)
t	Reaksiyon süresi (min)
X_0	Katalizör derişimi (g/L)
%RG	Renk giderim yüzdesi $((C_0 - C_t)/C_0) \times 100$

Kaynaklar

- Altıkat, A., (2012). *Fenollerin İleri Oksidasyon Prosesleriyle Giderimi ve Toksikite Üzerine Etkisinin İncelenmesi*. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.
- Basso, D., Castello, D., Baratieri, M., & Fiori, L., (2013). *Hydrothermal carbonization of waste biomass: Progress report and prospects*. In Proceedings of the 21th European Biomass Conference and Exhibition, Copenhagen. 3-7.
- Khataee, A., Salahpour, F., Fathinia, M., Seyyedi, B., & Vahid, B., (2015). Iron rich laterite soil with mesoporous structure for heterogeneous Fenton-like degradation of an azo dye under visible light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 129-135.
- Liang, C., Liu, Y., Li, K., Wen, J., Xing, S., Ma, Z., & Wu, Y., (2017). Heterogeneous photo-Fenton degradation of organic pollutants with amorphous Fe-Zn-oxide/hydrochar under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology*, 188, 105-111.
- Rahmani, A., Rahmani, H., & Zonouzi, A. (2017). Synthesis of copper sulfides with different morphologies in DMF and water: Catalytic activity for methyl orange reduction. *Materials Research Express*, 4(12), 125024.
- Sobana, N., Thirumalai, K., & Swaminathan, M., (2016). Kinetics of solar light assisted degradation of direct red 23 on activated carbon-loaded zinc oxide and influence of operational parameters. *Canadian Chemical Transactions*, 4, 77-89.
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P., (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 762-787.
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., & Zeng, G., (2018). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 223-247.
- Yavari, S., Mahmodi, N. M., Teymouri, P., Shahmoradi, B., & Maleki, A., (2016). Cobalt ferrite nanoparticles preparation, characterization and anionic dye removal capability. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 320-329.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Research Article / Araştırma Makalesi

CRT Cam Atıklarının Seramik Sağlık Gereçlerinin Bünye ve Sırlarında Değerlendirilmesi

Ayşegül AŞKIN^{1*}, Büşra KINALI¹, Oğulcan Mert ARKON¹, İlknur TATAR²

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 26480, TÜRKİYE

²İlksem Mühendislik Ar-Ge Seramik Sanayi Ticaret Ltd. Şti., Eskişehir, 26190, TÜRKİYE

*e-mail: aaskin@ogu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: Ekim 2018
Kabul: Nisan 2019
Online Yayınlanma Mayıs 2019
Anahtar Kelimeler
crt cam,
elektronik atık,
vitrifiye,
sır

Öz: Bu çalışmada, atık CRT (Cathode-Ray Tube) camlarının geleneksel olarak bilinen vitrifiye bünye ve sır bileşimine eklenerek sağlık gereçleri üretiminde (vitrifiye) değerlendirilmesi amaçlanmıştır. CRT panel camı toz haline getirildikten sonra vitrifiye bünye reçete bileşimlerine farklı oranlarda ilave edilmiştir. Ayrıca CRT panel camı kullanılarak seramik sır da hazırlanmıştır. Hazırlanan sırlar vitrifiye bünye üzerine akıtma yöntemiyle aplike edilmiştir. Sinterlenen sırlı numuneler ile bünyeler üzerine uygulanan testler, vitrifiye bünye ve sır bileşiminde CRT camının belli oranda kullanılabileceğini göstermiştir

The Utilization of Waste CRT Glasses in Production of The Vitrified Body and Glaze

Article Info

Received: October 2018
Accepted: April 2019
Online Published May 2019

Keywords

cathode ray tube glass,
electronic waste,
vitrified,
glaze

Abstract: In this study, it is aimed to add waste CRT (Cathode-Ray Tube) glasses to traditionally known vitrified structure and glaze composition and to utilize them in vitrified ware production. The CRT panel glass was powdered and then added to the vitrified body prescription composition in different proportions. Also, ceramic glaze was prepared by using CRT panel glass. The prepared glaze mixtures were applied to the vitrified body. The tests performed on the bodies and sintered glazed samples showed that CRT glasses can be used to a certain ratio and in vitrified body and glaze composition.

1. Giriş

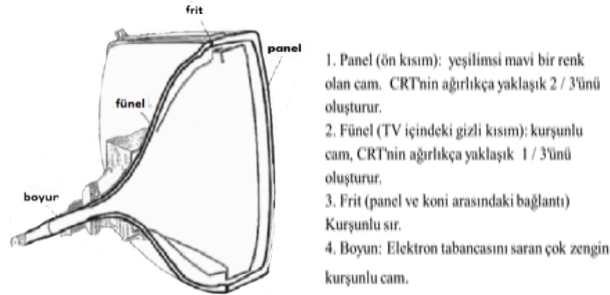
Günlük hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olan elektrikli ve elektronik cihazların gelişen teknoloji ile beraber gün geçtikçe çok daha yeni modelleri piyasaya sürülmekte ve tüketimi artmaktadır. E-atıkların geri dönüşüm için toplanması ve içinde bulunan metallerin sağlıklı şartlarda geri kazanılması çevre ve insan sağlığı bakımından büyük önem taşımaktadır (Çiftçi ve Çiçek, 2017).

CRT televizyon ve monitörlerde kullanılan çok eski bir teknolojidir. LED (Light Emitting Diode) ve LCD (Liquid Crystal Display) ekranlarının ortaya çıkmasıyla birlikte, CRT monitör ve televizyonlar piyasadan kalkmış, elektronik atık haline gelmiştir. CRT (Cathode-Ray Tube) lerin %85'i cam, %15'i plastik ve metallerden oluşur. CRT camlarının yapısında pek çok farklı ağır metal bulunmaktadır. Özellikle sinir sisteminde, kan dolaşımında,

böbrek ve üreme sisteminde büyük hasarlara yol açabilen kurşun, CRT ekranının toplam ağırlığının %6'sını oluşturmaktadır (Andreola et al., 2007).

CRT atıkları içerdiği ağır metaller nedeniyle çevreye zararlıdır ve özel olarak depolanmalıdır. CRT' lerin uygun yöntemlerle bertaraf edilmesi hem geri dönüşüme katkı sağlar hem de doğanın kirlenmesini önlemiş olur. CRT camlarının yapısındaki kimyasal bileşikler farklılık gösterir (Şekil 1). Fünel camları ağırlıkça %22-28, panel camında ise %2-3 oranında kurşun içermektedir. Bu sebepten, bölümler birbirinden ayrılarak değerlendirilir. CRT camlarının tekrar CRT üretimi için kullanımı ekonomik açıdan verimli olmamaktadır. Geri dönüştürülen CRT bölümlerinin farklı sektörlerde kullanımı daha avantajlıdır (Anonim 2018; Schabbach et al., 2011).

Seramik sırlarının temel olarak iki işlevi vardır: teknik ve estetik. Birincisi, seramik yüzeyini tamamen su geçirmez hale getirmek, ikincisi ise seramiklere parlak ve renkli bir yüzey sunmaktır (Schabbach et al., 2011). CRT camı ile üretilen sır, standart sır üretimine kıyasla çevresel zararın genel olarak %36 oranında azalmasına neden olur (Andreola et al., 2005).

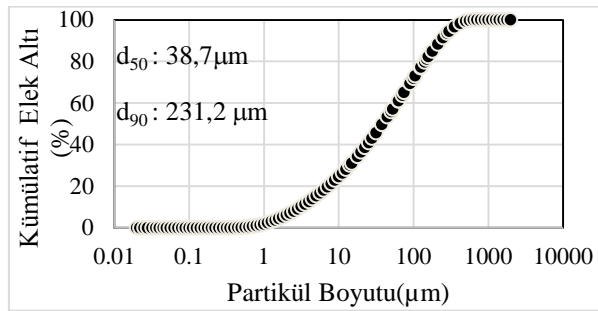


Şekil 1. CRT'nin bölümleri (Andreola et al., 2007).

Yapılan bu çalışmada, sağlık gereçlerinin sır ve bünye reçete bileşimine CRT panel camı katılarak, CRT camının seramik sırında ve bünyede kullanılması ile yenilikçi bünye ve sırlama reçetelerinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Böylece CRT cam atıklarının geri dönüşümü hedeflenmektedir.

2. Materyal ve Yöntem

Ticari vitrifiye bünyesi içine farklı oranlarda (ağırlıkça %0-15) öğütülmüş CRT camı katılarak vitrifiye bünye karışımı hazırlanmıştır. Ticari sır içine de farklı oranlarda (ağırlıkça %0-12) öğütülmüş CRT camı katılmıştır. CRT panel camları titreşimli diskli öğütücüde 700 rpm'de 1 dakika süreyle 2'şer kez öğütülmüştür. Partikül boyut dağılımı $d_{50} = 38,7 \mu\text{m}$, $d_{90} = 231,2 \mu\text{m}$ dir (Şekil 2).



Şekil 2. Öğütülmüş CRT camının tane boyut dağılımı

CRT panel camının vitrifiye bünye ve sırların kimyasal bileşimleri Çizelge 1'de verilmiştir. Vitrifiye çamuru mekanik karıştırıcı ile karıştırılmışı slip döküm ile şekillendirilmiştir (Şekil 3), Etüvde 80-100 °C arasındaki sıcaklıkta kurutulmuş ham vitrifiye bünyeleri, 1200 °C de pişirilmiştir. Bünyede, viskozite, yoğunluk, pişme küçülmesi ve deformasyon ölçümleri yapılmıştır.

Çizelge 1. Hammaddelerin kimyasal bileşimleri (% ağırlık)

Oksitler	CRT panel camı	Bünye	Sır
SiO ₂	60,26	67,74	58,83
BaO	9,38	-	-
SrO	8,07	-	-
K ₂ O	7,87	0,6	0,63
Na ₂ O	7,05	2,9	2,36
Al ₂ O ₃	2,81	20,82	8,63
ZrO ₂	2,15	-	-
CaO	1,33	0,36	9,6
TiO ₂	0,36	0,62	0,11
MgO	0,26	0,15	1,27
SO ₃	0,08	-	-
HfO ₂	0,08	-	-
Fe ₂ O ₃	0,07	0,74	0,15
P ₂ O ₅	0,03	-	-
ZnO	-	-	2,02
ZrO ₂	-	-	6,12
KK*	0,21	5,87	10,07

*Kızdırma kaybı

Etüvde 80-100 °C arasındaki sıcaklıkta kurutulan ham vitrifiye bünyeleri, sır işlemine hazır hale getirilmiştir. Sır karışımı bilyalı değirmende su ilavesi yapılarak yaş öğütme yöntemi ile öğütüldükten sonra, çatlaksız, tüm yüzeyde aynı kalınlıkta ve düzgün yayılım göstermesi hedeflenerek vitrifiye bünyeler üzerine akıtma yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplanan seramik sağlık gereçlerinin bünyeleri, oda sıcaklığında kurutulduktan sonra işletme şartlarında 1200 °C'de pişirilmiştir. Sırda akma boyu (Şekil 4) sinterleme sonucu elde edilen sırlı numunelerde ısıl şoka dayanıklılık, temas açısı ve su emme ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3. Kalıplara dökülmüş vitrifiye bünyeler



Şekil 4. Sır akma testi

3. Bulgular ve Tartışma

Sırlı seramik malzemelerin yüzey özellikleri pratikte sırnın özellikleri ile eş değerde olduğu için seramik plakaları örten sırların kullanım alanlarına göre standartlarda öngörülen; yüzey düzgünlüğü, asit ve bazlara dayanıklılık, çizilme sertliği, aşınma dayanımı, ısıl şoka dayanıklılık, otoklav dayanımı ve leke tutma testi gibi özelliklerin asgari limitlerin üstünde olması istenmektedir. Yüzeyin kullanım koşullarına dayanıklılığı uygun bileşimde sır reçetesi yapılarak ayarlanabilir. İstenen bu özelliklerin beraberinde getirdiği teknolojik, estetik ve ekonomik şartlarda dikkate alındığında, uygun bir sır üretiminin ne kadar karmaşık olduğu daha iyi anlaşılmaktadır (Kartal, 1998).

Vitrifiye bünye ve sırlanan numune üzerine uygulanan test sonuçları Çizelge 2 ve 3’de verilmiştir. Sırlı yüzeylerdeki temas açısı ölçümleri Attension Theta temas açısı ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

Çizelge 2. Vitrifiye bünyelerin test sonuçları

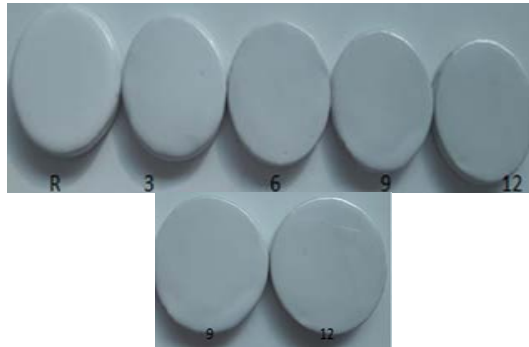
% CRT	Litre Ağırlığı (g/L)	Akma süresi (s)	Kuru küçülme %	Toplam küçülme %	Deformasyon (mm)
0	1727	30	2,30	10,40	18,00
2	1728	33	2,40	10,50	19,50
4	1748	36	2,45	11,00	22,50
5	1776	37	2,55	11,10	26,50
6	1790	38	2,46	10,95	29,30
10	1801	40	3,00	10,90	37,50
15	1831	45	3,35	10,50	55,25

Bünyede camsı faz arttıkça deformasyon artmıştır (Şekil 5). İşletme şartlarında izin verilen deformasyon sınırı %20 civarındadır. Buna göre bünyede cam katkısı kullanılma sınırı % 4 civarı olabilir.



Şekil 5. Fırından çıkmış deformasyon test çubukları

Yapılan ölçümlerden sırların içeriğindeki CRT miktarı arttıkça yüzey parlaklığının ve hidrofobikliğinin arttığı, su emme oranının ise azaldığı görülmüştür. %9 ve %12 CRT katkılı sırla kaplanmış örneklerin 200 °C de ısıl şok uygulandığında yüzeyde çatlama olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 6).

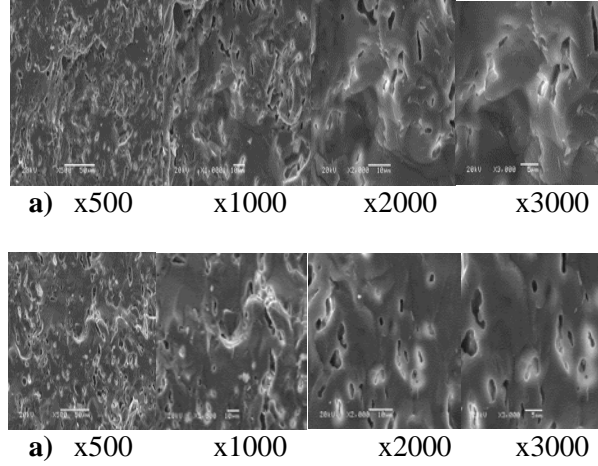


Şekil 6. 200 °C de ısıl şok uygulanan sırlı numuneler

Çizelge 3. Sırlı bünyelerin test sonuçları

% CRT	Yüzey düzgünlüğü	Asit ve bazlara dayanıklılık	Isıl şoka dayanıklılık, °C			Sır akma boyu (cm)	Temas Açısı (°)	Su emme (%)
			125	150	200			
0	Yüzeyde çatlaklık ve pürüzlülük gözlemlenmedi.	Yüzeyde bozulma olmadığı gözlemlendi	-	-	-	3,40	11,18	1,99
3	Yüzeyde çatlaklık ve pürüzlülük gözlemlenmedi.	Yüzeyde bozulma olmadığı gözlemlendi	-	-	-	4,40	11,61	1,84
6	Yüzeyde çatlaklık ve pürüzlülük gözlemlenmedi.	Yüzeyde bozulma olmadığı gözlemlendi	-	-	-	4,35	15,93	1,06
9	Yüzeyde çatlaklık ve pürüzlülük gözlemlenmedi.	Yüzeyde bozulma olmadığı gözlemlendi.	-	-	+	4,50	27,29	0,76
12	Yüzeyde çatlaklık ve pürüzlülük gözlemlenmedi.	Yüzeyde bozulma olmadığı gözlemlendi	-	-	+	4,40	23,73	0,58

+ Çatlama var – Çatlama yok



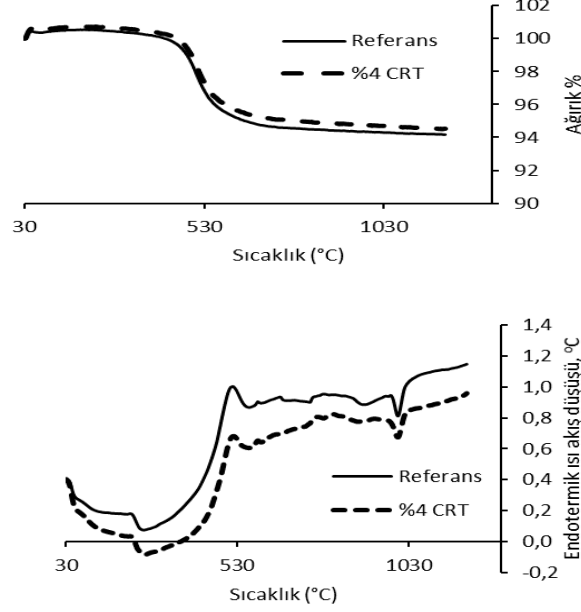
Şekil 7. a) Referans bünyenin SEM görüntüleri b) %4 CRT katkılı bünyenin SEM görüntüleri

Şekil 7'deki referans bünye ile %4 CRT katılmış bünyenin SEM görüntüleri CRT katkısının yüzeyde değişiklik yaratmadığını göstermektedir.

Bünyede CRT katkısının sinterleşme sıcaklığında azaltıcı etkisi olabileceği düşünülmektedir. Sır karışımının akma testi sonuçlarına göre CRT camı miktarı arttıkça akma boyunda artış gözlenmiştir. Akışkanlığın artması ile daha düşük sıcaklıkta numunelerin pişirilmesi imkânı artmaktadır.

Şekil 8 de verilen termal analiz sonuçlarına göre, referans bünye ve %4 lük CRT katkısı bulunan bünye örneklerdeki, 0-250 °C arasında görülen endotermik reaksiyonlar yapıda bulunan kil minerallerinin absorbe ettiği veya kristal yapıda bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

Aynı sıcaklıkta görülen ekzotermik reaksiyon ise yapıdaki bağlayıcı gibi organiklerin yanmasından kaynaklanabilir. 500 °C civarında görülen endotermik pik ise yapıdaki kil ve kaolen grubu minerallerin kristal yapısının bozunması ve kristal suyun verilmesi, ayrıca kuvarşın alfa-beta dönüşümünden kaynaklanmaktadır. 1000 °C'lerde oluşan ekzotermik pik ise yüksek sıcaklıkta faz oluşumundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 8. Termal analiz sonuçları

Seramik endüstrisinde cam kırıklarının katkı maddesi olarak kullanımı yaygın olmasına rağmen CRT camı seramik endüstrisinde kullanılmamaktadır (Piccagliani V., 2002). Laboratuvar ölçeğinde yapılan testler, bünyede ağırlıkça %4, sırda %6'ya kadar CRT camı ilavesinin son ürünlerin gereksinimlerini değiştirmeyeceğini göstermektedir.

4. Sonuç

Bünyede camsı faz arttıkça deformasyon artmıştır. İşletme şartlarında izin verilen deformasyon sınırı %20 civarında olduğundan bünyede CRT camı %4 oranına kadar kullanılabilir. Bünyenin daha yüksek CRT katkısı içermesi durumunda görülen deformasyonlar ürünlerin yüzey ve yapısal özelliklerinde bozulmalara sebep olur.

Yapılan ölçümlerden sırların içeriğindeki CRT camı miktarı arttıkça, yüzey parlaklığı, hidrofobikliği ve su emme oranı azalmıştır. Isıl şok testlerinde sırda %9 ve %12 CRT camı içeren örneklerin çatladığı görülmüştür. Sonuçlar, sırda CRT camı katkısının %6 ya kadar kullanılabileceğini göstermiştir.

Teşekkür

Katkılarından dolayı Elit Mobilya Seramik (Sanovit) firmasına teşekkür ederiz.

Kaynaklar

Andreola, F., Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti., I., Falcone, R., Hreglich, S. 2005. Glass-ceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses. Waste Management 25; 2:183-189.

Andreola F, Barbieri L., Corradi, A, Ferrari A. M., Lancellotti., I., Neri P., 2007. The International Journal of Life Cycle Assessment. 12; 6: 448 – 454.

- Anonim (2018, Ocak 11), Ekonomik açıdan elektronik atıklar. EAGD, URL:<http://www.eagd.org.tr/ekonomik-acidan-elektronik-atiklar/> (Erişim Mart 6, 2018)
- Çiftçi, M., and Çiçek, B., 2017. E-waste: A review of CRT (cathode ray tube) recycling. *Journal of Material Science*. 5; 2:1-17.
- Kartal A. 1998. Sır ve Sırlama Tekniği. Çizgi Matbaacılık. Ankara.
- Piccagliani V., 2002. Preliminary study of the reuse of CRT glass in the ceramic field, *Materials Eng. Degree Thesis*. Modena and Reggio Emilia University.
- Schabbach, L.M., Andreola, F., Lancellotti, I., Barbieri, L., 2011. Minimization of Pb content in a ceramic glaze by reformulation the composition with secondary raw materials. *Ceramics International* 37; 4: 1367-1375.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Derleme/Review

Atıksuların Yeniden Kazanımında, Yapay Sulak Alanların Önemi ve İşletme Problemleri

Zehra ŞAPCI AYAS¹, Mehmet TÜRK MENOĞLU², Ayşe AŞAN¹

¹Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Van, Türkiye

²Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Van, Türkiye

*e-mail: ayseasan207@gmail.com

Makale Bilgileri

Geliş: Ekim 2018

Kabul: Nisan 2019

Online Yayınlanma Mayıs 2019

Anahtar Kelimeler

atık su arıtma,
yapay sulak alanlar,
yeniden kazanım

Öz: Son yıllarda, nüfusun hızla artması neticesinde suya olan ihtiyaç daha da artmaktadır. Buna karşın mevcut su kaynakları azalmakta ve insanlar ihtiyaç doğrultusunda yeni su kaynakları arayışına yönelmektedir. Araştırmalar sonucunda yeni su kaynakları içerisinde en uygun yöntemin, çeşitli yollarla kirletilmiş suların arıtılarak tekrar kullanımı olduğu belirlenmiştir. Atık suların arıtımı için arıtma yöntemleri içerisinde en pratik ve verimi yüksek olan yöntemin yapay sulak alanlar olduğu görülmektedir. Yapay sulak alanlar; evsel, endüstriyel ve tarımsal kökenli atık suların arıtılması için kullanılan bir atık su arıtma teknolojisidir. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında minimum düzeyde enerji, sermaye ve iş gücü gerektiren bir arıtma yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Günümüzde yapay sulak alanlar yöntemi, evsel ve endüstriyel atık suların arıtılmasında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntem ile evsel kaynaklı atık suların fiziksel ve biyolojik arıtmaları gerçekleştirilebilir. Bu çalışmada literatürel bir tarama yapılarak atık suların arıtılmasında yapay sulak alan teknolojilerinin kullanımı üzerinde durulmuş ve işletimi sırasında ortaya çıkan problemlere ve olası çözüm önerilerine yer verilmiştir.

The Importance of Artificial Wetlands in The Recovery of Wastewater and Operating Problems

Article Info

Received: October 2018

Accepted: April 2019

Online Published May 2019

Keywords

waste water treatment,
artificial wetlands,
recovering

Abstract: In recent years, the need for water increases as a result of the rapid increase in the population. However, existing water resources are decreasing and people are looking for new water resources in line with the need. As a result of the researches, it has been determined that the most appropriate method among new water sources is the reuse of contaminated waters by various ways. It is seen that the most practical and efficient method of treatment for the treatment of wastewater is artificial wetlands. Artificial wetlands; It is a wastewater treatment technology used for the treatment of domestic, industrial and agricultural waste water. Compared to other methods, it is a treatment method that requires minimum energy, capital and labor. Today, the artificial wetlands method is widely used in the treatment of domestic and industrial waste water. With this method, physical and biological treatment of domestic wastewater can be realized. In this study, the use of artificial wetland technologies in the treatment of wastewater has been emphasized by a literature search and the problems encountered during operation and possible solutions are given.

1. Giriş

Dünya nüfusu her geçen gün artmaktadır. Buna paralel olarak sanayileşme faaliyetlerinde ve endüstrileşmede de büyük bir artış görülmektedir. Hızla artan kitlelerin oluşturduğu atık suları arıtmak için evsel ve endüstriyel atık su arıtma tesis sayısı da artmaktadır. Endüstri tesislerinden, evlerden ve benzeri alanlardan gelen atık suların arıtılmadan doğrudan deşarj edilmesi, yüzey sularının ve yer altı sularının kirlenmesi gibi ciddi çevre kirliliğine neden olmaktadır. Günümüzün dünya genelinde en büyük problemlerinden biri olarak bilinen su kirliliği, gün geçtikçe büyüyen bir sorun halindedir.

Dünyada gün geçtikçe kullanılabilir su kaynakları hızla azalmaktadır. Tatlı su kaynaklarının azalmaya başlaması ve dünya nüfusunun hızla artması, mevcut su kaynaklarının bilinçli bir şekilde kullanılmasına ve ek su kaynaklarının arayışına gidilmesine yol açmıştır. Ülkemizde kullanılan su kaynaklarının %75 gibi büyük bir oranının toplam sulanabilir tarım arazilerimizin %60'ında kullanıldığı gerçeğine bakıldığında, yeni su kaynakları arayışına gidilmesi mecburi duruma geldiği görülmektedir (Angın, 2010). Alternatif su kaynağı ise, evsel ve endüstriyel kaynaklı atık suların çeşitli yöntemlerle arıtılarak tekrar kullanılmasıdır. Atık su arıtma yöntemi seçilirken, atık suyun yapısına bağlı olarak, maliyeti en düşük olan ancak arıtma veriminin yüksek olduğu ve ortamın koşullarına uygun olan bir arıtma yöntemi seçilmelidir.

Çevre bilincinin artmasıyla, kirlenmiş suların sadece kalabalık yerleşim yerlerinde ve endüstriyel kuruluşların etrafında değil, ayrıca küçük yerleşim alanlarında, tatil köylerinde ve otel gibi yerlerde de arıtma sistemi gerektiğinin bilincine varılmıştır. Arıtma tesisinin atık su kirlilik derecesi karışımın içerisinde bulunan yüksek miktarlardaki azot (N), fosfor (P), karbon (C) ve organik madde gibi elementlerin giderimi ile belirlenir. Atık suyun bünyesinde sınır değerin üzerinde olmaması halinde sucul bitkilerin büyümesi ve gelişmesi için bu besin maddelerine ihtiyaç vardır. Belirli standartlara uygun arıtılmış sular; tarımsal sulamada ve arazi sulamasında, endüstriyel uygulamalarda, çevresel uygulamalarda (yüzey sularına verme ve yeraltı sularına deşarj etme), rekreasyon faaliyetlerinde, şehir temizliğinde, yangın, inşaat gibi klasik uygulamalarda kullanılabilir (Meneses, 2010). Tarım arazilerinin sulanması, su kaynaklarının korunması ve gübre ihtiyacını azaltmak için besin maddeleri ile toprak ve bitkilerin iyileştirilmesi atık suların yeniden kullanılmasına bağlıdır. Çoğu ülkelerde çevresel alanların geliştirmesinde, yangın söndürmede, toz kontrolü ve tuvalet sifon suyu gibi alanlarda arıtılmış atık suların yeniden kullanımları giderek artmaktadır (Tsiridis, 2009).

Tarım alanlarının sulaması için arıtılan atık suların uygulanması dünya çapında giderek artan bir uygulama haline almaktadır. Tarımsal sulama için arıtılan atık suların kullanılması ile;

- Su ihtiyacı çözülebilir,
- Atık suların büyük bir kısmı bertaraf edilebilir,
- İçme suyu kaynakları korunabilir,
- Ekonomik yönden faydalar sağlanabilir,
- Atık suların besin içeriği tarımsal ürünlere fayda sağlayabilir (Polat, 2013).

Atık suların sulama amaçlı kullanımı için hangi arıtma prosesleri kullanılırsa kullanılacak atık sular mutlaka standartlara uygun bir şekilde arıtılıp kullanılmalıdır. Arıtılmamış atık suların sulama amaçlı kullanımı hem bitki, toprak ve su ekosistemi açısından hem de kullanıcılar açısından istenmeyen sonuçlara neden olmaktadır. Ancak atık su arıtma uygulamalarının çok pahalı olması, fazla enerjiye ve iş gücüne ihtiyaç duyulması ve projelendirmelerin uzun sürmesi gibi nedenlerden dolayı atık sular arıtılmadan kullanılmaktadır. Maliyetleri oldukça yüksek olan ve işletimi karmaşık olan arıtma yöntemlerinin yerine doğada mevcut olan doğal (biyolojik) arıtma potansiyelinin kullanılabilirliği bir alternatif arıtma yöntemi olarak düşünülebilir. Bu tür biyolojik arıtma sistemlerine bakıldığında maliyetinin en düşük olduğu, yüksek derecede çevre dostu olan ve doğal arıtma sistemleri içerisinde en fazla kullanılan yöntem yapay sulak alanlar sistemidir (Angın, 2010).

Yapay sulak alanlar göç eden kuşların konaklama alanları olmakla birlikte birçok hayvan ve bitki türünün barınmasına da olanak sağlamaktadır. Doğal arıtım sistemlerinden biri olan yapay sulak alan sistemleri ile hem evsel hem de endüstriyel kaynaklı atık suların arıtılması mümkün olmaktadır. Yapay sulak alanlar günümüzde birçok küçük yerleşim yerlerinde evsel nitelikli atık suların arıtımında kullanılan alternatif yöntemlerden biri haline gelmiştir (Temel, 2017). Son zamanlarda atık su arıtımı için yapay sulak alan sistemleri Avrupa'daki kırsal bölgelerin çoğunda kullanılmaktadır. Hatta kış

mevsiminin çok soğuk geçtiği Norveç'te (Jenssen, 1994) ve Çek Cumhuriyeti'nde de çoğunlukla bu arıtma sistemi kullanılmaktadır (Yinanç, 2017).

Yapılan tüm çalışmalardan anlaşılmıştır ki; yapay sulak alanların bazı dezavantajları bulunmakla birlikte, avantajları daha fazladır. Yapay sulak alanların dezavantajları özetle;

- Diğer arıtma sistemlerine göre daha geniş alanlar gerektirir.
 - Bu yöntem sadece arazinin müsait ve şartların elverişli olduğu yerlerde ekonomiktir.
 - Performansı klasik yöntemlerden daha az istikrarlı olabilir.
 - Mevsimsel değişimler meydana gelebilmektedir.
 - Kirleticilerin hücumu veya su akışındaki dalgalanmalar arıtma etkinliğini geçici olarak azaltabilir.
 - Arıtımda kullanılan sucul bitkilerin her sene ekimi yapılmalıdır (Cop, 2017).
- Yapay sulak alanların avantajlarını ise özetleyecek olursak;
- İnşası daha az maliyetli olabilir.
 - İşletme ve bakım masrafları oldukça düşüktür.
 - İşletme ve bakımı periyodik yapıldığından dolayı periyodik işgücü ister.
 - Atık suyun akışındaki değişiklikleri tolere edebilir.
 - Suyun yeniden kullanılabilir hale gelmesini ve tekrardan kullanımını kolaylaştırır.
 - Yapay sulak alanındaki organizmalarına doğal ortam sağlar.
 - Peyzaja uygun olarak inşa edilebilmektedir ve estetik açıdan da avantaj sağlar.
 - Su kalitesini iyileştirmektedir.
 - Kamu yararı açısından çevreye uygun sistemlerdir (Ak ve ark, 2013).

Bu çalışma, atık suların geri kazanımında yapay sulak alanların önemi üzerinde durulmuştur. Ayrıca bu sistemin uygulanmasında oluşabilecek problemler literatürde araştırılmış ve örnekler üzerinde incelenmiştir.

2. Yapay Sulak Alanları

2.1. Doğal arıtma sistemleri

1994 yılında Türkiye'nin de imzaladığı Ramsar Sözleşmesi'nde sulak alanlar şöyle tanımlanmıştır; "Doğal ya da yapay; sürekli ya da mevsimsel, tatlı, acı ya da tuzlu, durgun ya da akan su kütleleri; bataklıklar, turbalıklar ve gelgitin çekilmiş anında derinliği altı metreyi aşmayan deniz sularıdır" (Resmi Gazete, 2005; Aşur, 2017).

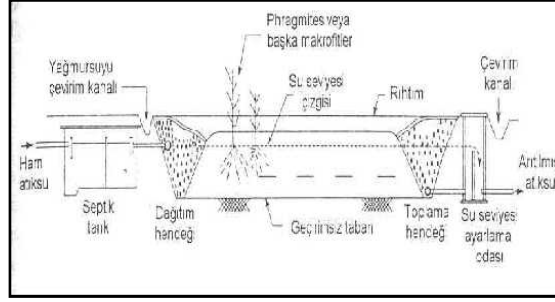
Doğal arıtma sistemleri maliyeti düşük, uygulaması ve işletimi kolay olan alternatif bir atık su arıtma teknolojisi sunan sistemlerdir (Gökalp, 2015). Yapay sulak alanlar ise; ortamdaki doğal malzemeler kullanılarak ihtiyaca göre hazırlanan havuzlarda atık suyu filtre ederek ve bu ortamda yetiştirilebilen sulak alan bitkileri ile atık suyun arıtılması esasına dayanan sistemlerdir (Uyanık, 2006). Yapay sulak alan sistemleri çoğunlukla doğal sulak alanlara benzetilerek yapılan sistemler olup genellikle küçük yerleşim alanlarda atık suların arıtılması amacıyla kullanılmaktadır. Yapay sulak alanlar buldukları bölgenin nem oranını artırarak bölgenin çevresel koşullarına olumlu etki yaparlar. Yapay sulak alanlarda yetiştirilen birçok bitkinin atık sularda bulunan toksik maddeleri ve ağır metalleri içine alarak atık suları arıtma özellikleri de vardır. Bu nedenle bazı yerleşim yerlerinde atık sular yapay sulak alanlarda depolanarak arıtımları yapılmaktadır.

Yapay sulak alanlar makrofit olarak adlandırılan, bir kısmı veya tamamı su içinde bulunan veya suda serbest yüzen, çıplak gözle görülebilecek büyüklüğe sahip yüksek yapılı su bitkilerinin tiplerine ve suyun akış yönü tipine göre temel olarak iki şekilde sınıflandırılırlar. Suyun akış yönüne göre bakıldığında ise; yatay akışlı sistemler, dikey akışlı sistemler ve iki sistemin birlikte kullanıldığı hibrit (bileşik) sistemler olarak üçe ayrılmaktadır (Güneş, 2017).

2.1.2 Yüzey altı akışlı yapay sulak alanlar

Yüzey altı akışlı yapay sulak alanlar ikincil veya üçüncül arıtım için tasarlanan yapılardır. Geçirimsiz yüzey üzerine arıtımda kullanılacak bitkiler için uygun olan ve gözenekli yapıda olan kum ya da çakıl gibi malzemelerle yapılmış kanallardan oluşmaktadır (Temel, 2016). Yüzey altı akışlı

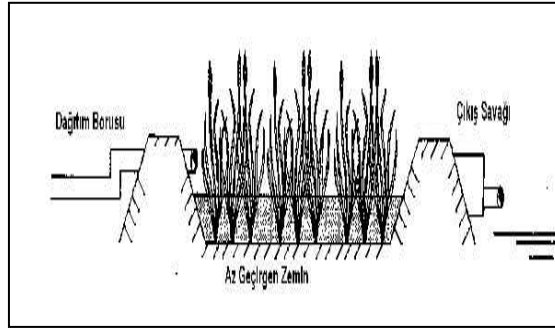
yapay sulak alanlar Şekil 1'deki gibi tasarlanmış olan atıksu arıtma sistemleridir. Yapım maliyetleri, işletme ve bakım masrafları oldukça düşük olduğundan arıtmada ön plana çıkmaktadır.



Şekil 1. Yüzeysel akışlı yapay sulak alanlar.

2.1.3 Yüzeysel (serbest) akışlı yapay sulak alanlar

Yüzeysel akışlı yapay sulak alanların diğer bir ismi serbest yüzey akışlı yapay sulak alanlardır. Bu sistemler Şekil 2'de gösterildiği gibi, bitkiler için uygun olan toprak ya da bir diğer uygun malzeme ile oluşturulan kanallardan meydana gelmektedir (Temel, 2016). Yeraltı su kaynaklarına sızıntıyı önlemek için sistemin tabanını kil veya başka bir geçirimsiz malzeme ile kaplanmaktadır (Temel, 2016; Reed, 1995; Vymazal, 1998; Dağlı, 2006; USEPA, 1995). Bu sistem düşük yapı, işletme ve bakım maliyetleri gibi avantajlara sahip olmasına rağmen yüksek derecede koku oluşumu ve sivrisinek oluşumu gibi dezavantajları da bulunmaktadır.



Şekil 2. Yüzeysel akışlı yapay sulak alanlar.

Hibrit (Bileşik) Sistemler

Bileşik sistemler, yüzeysel ve yüzey altı akışlı yapay sulak alanlarda giderilemeyen kirleticilerin giderilmesi amacıyla bu iki sistemin bir arada kullanılması için tasarlanmış kanallardır (Othman, 2007).

2.2. Yapay sulak alan uygulamalarında karşılaşılan problemler ve çözüm önerileri

Her sistemde olduğu gibi yapay sulak alan uygulamalarında da bazı problemler ve işletme sorunlarıyla karşılaşılabilir. Karşılaşılabilecek problemleri belirtecek olursak bunlar:

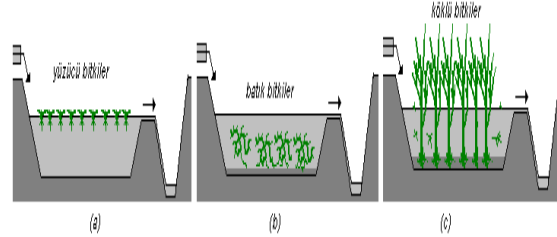
- Uygulamanın yapılacağı alanın seçimi,
- Bitkilendirmede kullanılacak bitkilerin seçimi,
- Filtre malzemesinde tıkanıklık,
- Sızma,
- İşletme ve bakım,
- İzlenmesi ve değerlendirilmesi olarak sıralanabilir (Gökalp, 2015).

Yapay sulak alan sisteminin inşa edileceği yerin uygunluğu çeşitli faktörlere bakılarak değerlendirilmelidir. Bunlar: nüfus, toprağın yapısı, jeomorfolojisi, nesli tehlikede olabilecek türlerin ya da habitatların varlığı, yaban hayatı, çevrenin yapısı arazi kullanımı kriterleri, emniyet ve sağlık açısından olası etkiler ve iklim şartlarına göre değerlendirilip uygun koşullar sağlandığında yer seçimi yapılmalıdır (Gökalp, 2015). Bu bağlamda Van'da bulunan bir sulak alanda, alanın havalimanına yakın

olması sulak alanda bulunan sazlıklarda yaşayan kuşları olumsuz yönden etkilemektedir (Aşur, 2017). Ayrıca Van Kalesinin etrafında bulunan sulak alan görsel peyzaj kaynakları açısından zengin olmasına rağmen suyun fiziksel kirliliğinin, bitki varlığı zayıf olması ve alanda oluşan çevre kirliliğinin sulak alan üzerinde hem görsellik açısından hem de sulak alanda bulunan canlılar üzerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Sulak alandaki suyun fiziksel kirliliğini giderme ve önleme için ortam koşullarına uygun bitki takviyesi yapması gibi bakım çalışmalarının yapılması ve koruma altına alınarak buradaki sulak alan önemli bir görsel peyzaj alanı haline getirmek mümkün olacaktır (Aşur, 2017).

Atık suların içerdiği yüksek miktardaki organik kirleticiler hem arıtım performansına hem de sulak alandaki bitkilerin gelişimine olumsuz etkileri olabilir. Bu olumsuz etkiler için sistemde, aerobik ya da anaerobik ön arıtım veya havalandırma gibi yöntemler uygulanarak oluşabilecek problemler engellenebilir (Temel, 2017).

Sistemde kullanılacak bitki seçimi üç tip bitki türü arasından seçilebilir. Bu bitki tipleri Şekil 3 gösterildiği gibi yüzcü bitkiler, batık bitkiler ve köklü bitkilerdir. Yapay sulak alanlarda genelde bitkiler rüzgârın olumsuz etkisiyle sürüklenerek bir yöne yığılma yaparlar. Bunu olumsuz etkiyi önlemek için yüzen bariyerler kullanılmaktadır. Ayrıca yüzeyi tamamen kaplayan bitkiler, güneş ışığının alt tabakalara inmesini engelleyerek alglerin gelişmemesine neden olurlar (Corporation, 1994). Arıtmada kullanılacak bitkilerin şartlara uygunluğu önemlidir ve ortam koşullarına uygun bitki seçimi yapılmalıdır. Adana Kozan' da yapılan bir çalışmada; arıtma potansiyeli, iklimsel koşullar ve diğer çevresel şartlara dayanıklılık hususları göz önünde bulundurulduğunda arıtımı yapabilecek en uygun bitkinin su mercimeği (*Lemna minör*) bitkisi olduğu görülmüştür (Yinanç, 2017). Ancak su mercimeği bitkisi rüzgâra duyarlı olduğundan su üzerinde bir tarafına doğru biriktiğinden dağıtılması için ilaveten el işçiliği gerektirmesi ve anaerobik bozunmadan dolayı kokuya neden olabilmesi gibi olumsuz etkileri bulunmaktadır. Bu problemden dolayı, su mercimekleri nutrient giderimi yapıldıktan sonra su mercimekleri hasatlanarak hayvan yemi ve biyoyakıt üretiminde kullanılabilir (Topal, 2011). Ülkemizde yapay sulak alan sistemlerinde genellikle saz bitkisi ve kamış kullanılmaktadır.



Şekil 3. Serbest yüzey akışlı sistemleri.

Yapay sulak alan sistemlerinde karşılaşılan en büyük sorunlardan bazıları sistemde kullanılan boruların ve filtrelerin tıkanmasıdır. Tıkanıklığın önlenmesi için öncelikle filtre malzemesi olarak atıksu için uygun gözenekli yapıdaki malzeme kullanılmalıdır. Filtrelerin tıkanmasına genellikle atıksu içerisinde bulunan askıda katı maddeler sebep olur ve süzme yapmayacak dereceye kadar tıkanabilmektedirler. Bu durum özellikle yetersiz oksijen transferinden kaynaklanmaktadır. Bu tip tıkanıkların önlenmesi için sistemin işletimine dikkat edilmeli ve düzenli çalıştırılmalıdır. Ayrıca atık suyun yeraltına sızıp temiz yeraltı su kaynaklarını kirletmesi önlenmelidir. Bunun için zeminin geçirimsizliğini sağlayabilecek uygun taban kaplama malzemeleri kullanılmalıdır. Örneğin; polietilen ve polivinil klorür kullanılabilir. Ülkemizde bulunan doğal arıtma sistemlerinin birçoğunda sızdırmaları önlemek amacıyla sentetik bariyerlerin yerine sıkıştırılmış kil malzemesi kullanılmaktadır (Gökalp, 2015).

Yapay sulak alan sistemlerinden istenilen verimin elde edilmesi için sistemin işletimi, bakımı, izleme faaliyetleri ve bunların değerlendirilmesi çok önemli durumlardır. İstenilen verimin gerçekleştirilmesi için uygun tasarımın tek başına yetmediği bilinmektedir. Bunun için işletimin, bakım periyotlarının en iyi şekilde yapılması gerekmektedir. Sistemin işletimi sırasında ve sistemin bakımında dikkat edilmesi gereken yerler akış düzenliliğinin sürdürülmesi, vejetasyonun idaresinin bakımı, filtrelerin bakımı, geçirimsizlik tabakasının bakımı olarak özetlenebilir. Türkiye'de yapılan yapay sulak alan sistemlerin genelinde işletme ve bakım çalışmaları pek yapılmamaktadır.

3. Tartışma ve Sonuç

Kirlenmiş suların arıtılıp tekrardan kullanılması ve su döngüsünün sürdürülebilirliği için düşük maliyetli ve enerji ihtiyacı az olan, uzman personel ihtiyacı olmayan yapay sulak arıtım sisteminin kullanımı giderek artmaktadır. Yapay sulak alanların verimlerinin artması ve olumlu sonuçların oluşması Türkiye ve enerji ihtiyacı olan ülkelerde enerji sarfiyatını engelleyen bir sistem olduğu için tercih sebebi olmaktadır. Ayrıca yapay sulak alanların doğru tasarlanmasıyla ekolojik sistemde, ekonomik alanda ve uygulama alanındaki peyzajın sürdürülebilirliği sağlanarak diğer canlılar canlılıklarını sürdürebilmeleri için uygun koşullar ve güvenli bir yaşam alanı oluşturulabilmektedir.

Yapay sulak alanların tasarımı en iyi performansın sağlanması için atıksuyun karakteri bölgenin nüfusu, toprağın yapısı, iklim şartları ve bitkilendirmede kullanılacak bitkilerin seçimi göz önüne alınarak yapılmalıdır. Uygulanan yapay sulak alanlarda herhangi bir problemle karşılaşılması için en uygun şekilde işletilmelidir. Sistemin bakımı düzenli periyotlarla yapılmamalıdır. Bakımların izlenimi dikkatli bir şekilde yapılarak durum değerlendirilmesi yapılmalıdır.

Kaynaklar

- Ak, F., Tıngır, M., Ünsal, M.H., & Balcı, O., (2013). Doğal Arıtım Yöntemleri ve Sulak alanların İrdelenmesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bartın Üniversitesi, Bartın.
- Angın, İ., Tunç, T., & Şahin, Ü., (2010). Yapay sulak alanların soğuk iklim şartlarında kullanılabilirliği. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 3 (2), 59-64, Erzurum.
- Aşur F., (2017). Van kenti yakın çevresi kıyı alanı örneğinde sulak alanlar ve görsel peyzaj kalite değerlendirmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 4(4), 506-515.
- Cop, M., (2017). *Konya İli Yapay Sulak Alanlarda Arıtma Verimi, Karşılaşılan Sorunlar ve Çözüm Önerileri*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Corporation, L., (1994). Innovations in Lagoon-Based Treatment, Retention Times, Spring/Summer, Promotional Literature.
- Dağlı, S., (2006). *Evsel Atıksulardan Yapay Sulak Alan Sistemleriyle Fosfor Gideriminin İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gökalp, Z., & Çakmak, B., (2015). Atık Su Arıtmada Yapay Sulak Alan Teknolojileri ve Uygulamada Karşılaşılan Sorunlar, Ankara.
- Güneş, A., Kumar, R., Pek, T., Yüksel, M., & Kabay, N., (2017). *Yapay Sulak Alanlarda Atıksu Rehabilitasyonunda Kullanılan *Salvinia Natans* ve *Lemna Minor* Bitki Türlerinin Su Kalitesine Olan Etkileri*. 2. Uluslararası Su ve Sağlık Kongresi, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi.
- Jenssen, P.D., Maehlum T., & Krogstad, T., (1994). Potential of constructed wetlands for wastewater treatment in northern environments. *Journal of Water Science and Technology*, 28(10), 149-157.
- Meneses, M., Pasqualino, J.C., & Castells, F., (2010). Environmental assesment of urban waste water reuse: Treatment alternatives and applications. *Chemosphere*, 81, 266-272.
- Othman, S.R.B., (2007). Landfill leachate treatment using free water surface constructed wetlands, Faculty of Civil Engineering, University of Technology, Malaysia.
- Polat, A., (2013), Su kaynaklarının sürdürülebilirliği için arıtılan atıksuların yeniden kullanımı. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 6(1), 58-62.
- Reed, S.C., Crites, R.W., & Middlebrooks, E.J., (1995). Natural systems for waste management and treatment, Second Edition, McGraw-Hill, New York, USA.
- Sulak Alanların Korunması Yönetmeliği, (2005). Resmî Gazete.
- Temel, F.A., (2016), Endüstriyel atıksuların arıtımında yapay sulak alanların kullanımı. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Dergisi*, 8(1), 213-226.
- Temel, F.A., Avcı, E., & Ardalı, Y., (2017). Atıksu arıtımında yatay yüzeyaltı akışlı yapay sulak alan sistemlerinin kullanımı: Örnek çalışma, Kızılcaören. *Türk Tarım Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(5), 493-501.
- Topal, M., Karagözoğlu, B., Öbek, E., & Arslan Topal, E.I., (2011). Bazı su mercimeklerinin nutrient gideriminde kullanımı. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4, 12-28.

- Tsiridis, V., Kougolos, A., Kotios, A. Plageras, P., Saratsis, Y., (2009), Wastewater Reclamation and Reuse, Discussion Paper Series, 15(7), 139-148.
- USEPA, (1995), USDA, NRCS (Natural Resources Conservation Service), Handbook of Constructed Wetlands, A Guide To Creating Wetlands For: Agricultural Wastewater, Domestic Wastewater, Coal Mine Drainage, Storm Water In The Mid-Atlantic Region, Washington, D.C., USA.
- Uyanık, S., Armağan B., Arı H., Aslan M. Gök N., (2006), Kampüs Atıksuları İçin Yüzealtı Akışlı Yapay Sulak Alan Tasarımı, GAP V. Mühendislik Kongresi Bildiriler Kitabı, 26-28 Nisan 2006, Şanlıurfa.
- Vymazal, J., (1998), Brix, H., Cooper, P.F. Green, M.B., Haberl, R., Constructed Wetlands For Wastewater Treatment in Europe, Backhuys Publishers, Leiden, sayfa 366, ISBN 90-73348-72-2.
- Yinanç, A., Adiloğlu, S., (2017), Arıtmada Doğal Bitkilerin Kullanımı, Modeller ve Pilot Çalışma Örneği: Kozan İlçesi, Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 14(01).



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Derleme/Review

Atıksulardaki Ağır Metallerin Su Mercimeği ile Giderimi Üzerine Güncel Çalışmaların İncelenmesi

Zehra ŞAPCI AYAS^{1*}, Fetullah BAHTİYAR¹, Cumali YAKAN¹, Esra DAĞDAŞ¹

¹Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Müh. Fak. Çevre Mühendisliği Bölümü, Van, Türkiye

*e-mail: zehraayas@yyu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: Ekim 2018
Kabul: Nisan 2019
Online Yayınlanma Mayıs 2019
Anahtar Kelimeler
atıksu,
ağır metal,
su mercimeği

Öz: Son yıllarda nüfus artışının hızlanması, çarpık kentleşme, insanların aşırı tüketimi ve hızla gelişen teknolojik gelişmeler, çevre kirliliği sorunlarının hızlı bir artış göstermesine sebep olmuştur. Çevremizin endüstriyel ve evsel kaynaklı atıksularının kirliliği, ekosistem ve insan sağlığı açısından büyük önem teşkil etmektedir. Çevre ve insan sağlığı açısından metaller çoğunlukla canlı yaşamı için büyük öneme sahip iz element olmasına rağmen yüksek oranlarda bulunduğu en tehlikeli çevresel kirleticilerdendir. Bunun en önemli nedeni atmosferin ve su kütlelerinin kalitesini düşürmesi ile birlikte besin zincirine geçerek canlı yaşamına zarar verebilmesidir. Canlı ve ekosistem varlığını tehdit eden ağır metallerin giderimi üzerine çeşitli bilimsel araştırmalar ve uygulamalar günümüzde yapılmaktadır. Günümüzde ağır metallerin kirlenmiş ortamından uzaklaştırılmasında kirlenen ortamın yeri ve büyüklüğü, kirleticinin bulunduğu ortamdaki fiziko-kimyasal özellikleri ve miktarı gibi çeşitli veriler göz önüne alınarak artıma teknolojilerin en verimli kullanımı üzerine araştırmalar devam etmektedir. Doğal artıma yöntemleri popüler giderim alternatiflerdendir. Bu çalışmada, ağır metal gideriminde yaygın olarak kullanılan bitki ile ağır metali giderme yöntemi (fitoremedasyon) su mercimeği (duckweed) örneği ile araştırılmıştır. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki atıksulardaki ağır metal ve nutrientlerin gideriminde su mercimeği yüksek potansiyele sahiptir. Ağır metal gideriminde su mercimeklerinin kullanımı iyi bir alternatif olduğu bilim adamlarınca tespit edilmiş ve literatüre girmiştir. Bu çalışmada su mercimekleri ile ağır metal giderimi yapılan güncel çalışmalar derlenmiştir.

Investigation of Current Works on The Removal of Heavy Metals in Waste Water

Article Info

Received: October 2018
Accepted: April 2019
Online Published May 2019

Keywords

wastewater,
heavy metal,
duckweed

Abstract: In recent years, the acceleration of population growth, unplanned construction, excessive consumption of people and rapidly developing technological improvements have caused a rapid increase in environmental pollution problems. The pollutions from both industrial wastewater and domestic wastewater are great importance in terms of ecosystem and human health. Not only atmosphere quality but also the water quality and the subsequent use of the water are negatively affected. In addition, they can pass through the food chain and harm their living organisms. Various scientific researches and applications about removal of heavy metals have been carried out nowadays. Today, studies on the most efficient use of enhancement technologies have been researching depend on taking into consideration various factors such as location and size of the polluted area, the physicochemical properties, quantity of pollutants in the environment. Natural remediation methods are popular treatment alternatives. In this study, heavy metal removal was investigated by duckweed regarding the

current studies in this field. In the previous studies, heavy metal remediation by duckweed was mostly indicated a high potential for the removal of both heavy metals and nutrients in the wastewater.

1. Giriş

Son yıllarda nüfus artışının hızlanması, çarpık kentleşme, insanların aşırı tüketimi ve hızla gelişen teknolojik gelişmeler, çevre kirliliği sorunlarının hızlı bir artış göstermesine sebep olmuştur. Kirliliğe neden olan atıklar (farklı fiziksel özelliğe sahip olabilirler), girdiği ortamın fiziko-kimyasal, biyokimyasal özelliklerini bozabilen kirleticilerdir. Sınıflandırılmaları farklı olabilen bu atıklar canlı bünyesine çeşitli yollarla (solunum, sindirim veya deri absorpsiyonu gibi) girip ve birikebilmektedir. Bu kirleticiler kronik toksisite ve kanserojen etki gösterebilmektedirler. Bu atıklar tehlikeli ve zararlı atıklar sınıfındadır. Bu sınıfa girenler arasında toksisite 'nin asıl kaynağının ağır metaller olduğu belirtilmektedir (Filiz, 2007). Özgül ağırlıkları 5 gr/cm³ ve bu değerin üzerinde olan metaller, ağır metal olarak nitelenmektedir (Ag, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn gibi) (Artan, 2007). Yıllık olarak bakıldığında doğal çevrimler sonucu oluşan 332000 ton kurşun 18800 ton arsenik, 7600 ton Cd, 3600 ton cıva atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise selenyum (19 kat), kadmiyum (8 kat), cıva, kurşun, kalay (6 kat), arsenik, nikel ve krom (3 kat) daha fazla olduğu rapor edilmiştir (Kahvecioğlu ve ark., 2003). Bu veriler insan etkisiyle yayılımın doğal yayılımdan fazla olduğunu göstermektedir.

Ağır metallerin çevreye yayılımında demir çelik sanayi, maden sahaları, atık çamur yakma tesisleri termik santralleri, cam üretim tesisleri gibi endüstriyel faaliyetlerin neden olduğu belirtilmiştir (Şaşmaz 2014). Tarımsal gübreler ve taşıt emisyonları da potansiyel ağır metal kirliliği yapan diğer etkenlerdir. Burada kullanılan metaller fizyolojik ve toksik etkisi açısından hem bulunduğu ortamın kalitesini bozmakta hem de besin zinciri yoluyla insana kadar ulaşip ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Ağır metaller, asit yağmurları gibi çeşitli etkilerle çözünebilir hale gelebilirler ve çözünen ağır metaller su kaynaklarını kirletebilir. Sularla taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan, suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Artan nüfusla birlikte hızla gelişen sanayi gibi etkenlerle çevresel önlemlerin geçmişte yetersiz kalmasıyla su kaynaklarımızın kalitesinin özellikle metal içeriği bakımından bozulduğu ifade edilmektedir (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Bu artışla beraber, ağır metal atıklarının çevreye zarar vermeden nasıl bertaraf edilmesi gerektiği sorunu ortaya çıkmıştır. Ağır metallerin giderimi için birçok yöntem söz konusudur. Ancak arıtım yapılırken maliyet, sürdürülebilirlik, verim, kolay bulunabilmesi ekonomi düşünülerek arıtılması büyük önem arz etmektedir. Ağır metallerin gideriminin de su mercimekleri; arıtım veriminin yüksek olması, kolay yetiştirilebilmesi, maliyetinin düşük olması açısından doğal arıtım uygulamalarında tercih sebebi olmuştur (Srivastav ve ark., 1994; Matagi ve ark., 1998; Rahmani ve ark., 1999; Soltan ve Rashed, 2003; Malik, 2004).

2. Atıksu Arıtma

2.1. Su mercimekleri

Tatlı su bitkisi olan su mercimekleri hızlı üreme yeteneğine sahip, küçük çiçekli bitkilerdendir (Ak ve ark., 2013). Lemnaceae ailesine ait küçük, sucul makrofitlerdir. Su mercimeklerinden Lemnaceae ailesi, taze sulara *Lemna*, *Spirodela*, *Landolita*, *Wolffia* ve *Wolffiella* gibi türlerini kapsamaktadır. Su mercimeklerinin yapraklarındaki küçük bir hücre bölünerek yeni bir yaprak oluşur (Topal ve ark., 2011). Atıksuda yetişen *Lemna spirodela* bitkisinin 27 °C sıcaklıkta yaprak sayısını her dört günde bir iki katına çıkarabilmektedir. Birçok su mercimeği türü, turion adlı özel bir madde oluşturarak bu sayede düşük sıcaklıklarda yaşayabilmektedirler (Ak ve ark., 2013).

Bu bitki ekstrem koşullar dışındaki tüm iklimsel koşullarda adapte olabilirler. Çoğunluğu tropikal ılıman iklimlerde ve ılıman bölgelerde bulunur. Birçok tür sıcaklık sınır değerlerinde yaşamını

sürdürür ancak sıcak ve güneşli koşullarda daha hızlı büyüme gösterir. Su taşkınları ve akuatik kuşlarla yayılırlar. Su mercimeği uygun şartlar ağılandığında aşırı çoğalabilir. Kısmen tuzluluk içeren ortamlarda yaşayabildikleri rapor edilmiştir (Ak ve ark., 2013). Bitki fizyolojisi, genetik ve çevre kontrolü çalışmalarında tercih edilmektedirler. (Topal ve ark., 2011).

Pek çok bitkiyle karşılaştırıldığında su mercimeği yaprağı az life sahiptir, çünkü yaprak ve gövdelerini desteklemek için yapısal dokuya ihtiyaçları yoktur (Ak ve ark., 2013). Hızlı büyümesi, yüksek seviyede nutrient giderimi ve düşük lif ve yüksek protein bulunduğundan dolayı tercih edilirler. Su mercimekli atıksu arıtma sistemleri; süt ürünleri atığı göllerinde, seyreltik evsel atıksularda, ikincil çökeltme ve foseptik havuzların arıtılmasında kullanılmaktadır. Böylelikle su mercimekleri stabilizasyon havuzlarının modifikasyonlarıdır. Su mercimekli sisteme dayanan atık stabilizasyon havuzu yüksek nutrient ve organik madde (BOİ) giderimi gösterir. Bu gerçekte hasat edilmiş su mercimeğinin arıtım veriminden dolayıdır. Su mercimekli sisteme dayanan stabilizasyon havuzundan üçüncül arıtma standartlarına uygun çıkış suyu üretilebilir. Arıtma tesisinde su mercimeği kullanılıyorsa dikkat edilmesi gereken unsurlar vardır. Örneğin, sığ göllerde yüzen su mercimekleri, rüzgârla beraber sürükleneneğinden setler olmadıkça havuzun rüzgâr yönüne doğru giderler. Su mercimeklerinin yeniden dağıtılması için el işçiliği gerektirmektedir. Eğer sürüklenen bu bitkiler yeniden dağıtılmazsa, havuz yüzeyinde boşluklar oluşmasından dolayı düşük arıtma verimine yol açabilir. Bunun aksi durumunda yani su yüzeyinde yoğun bir şekilde su mercimeğinin olması, hem havadan suya oksijen girişini engeller hem de az ışık nüfuz etmesine neden olur. Buda oluşan planktonlarla oksijenin fotosentetik üretimini engelleyebilir (Şaşmaz, 2014, Topal ve ark., 2011). Ayrıca su mercimekleri suda bozulmasından dolayı kokuya sebep olabilirler.

Arıtma tesisi işletilmesinde uygun koşullar sağlanırsa, bu bitkiler havuzlardaki karışım problemini önler ve partiküllerin çökmesi için uygun bir ortam oluşturur. Bu bitkiler, suya güneş ışığı girişini azalttığı için göllerde içinde istenmeyen alg büyümesini durdurur. Su mercimeği, temel olarak alg konsantrasyonunu azaltarak arıtma tesislerinin çıkış suyu kalitesini arttırmakta kullanılmaktadır. Örneğin, *Lemnaceae ailesi*; N, K, K, Na ve Mg vb. ağır metalleri absorplamada oldukça iyidir. Günümüzde artma tesislerinden çıkan suyun kalitesini arttırmak için çalışmalar devam etmektedir. Özellikle nutrient giderimi üzerine çalışmaların yoğunlaştığı görülmektedir (Topal ve ark., 2011).

Reed ve De Busk bazı sucul bitkilerin nutrient giderme potansiyeli üzerine yapılan çalışmalarında, fosforun %12-73 oranında giderildiğini bildirmişlerdir. Körner ve ark., (1998)'in çalışmalarında P'nin, su mercimeği ile kaplı arıtmada su mercimeksiz kontrollerindekinden belirgin olarak daha hızlı P giderimi olduğu gözlenmiştir. Cruz ve ark., (2006) tarafından yapılan çalışmada ise yağışlı aylarda yağmurun fosfatı seyrelerek azalttığı ve Lemna gibba ile %50lik giderim verimi sağlanabildiğini ifade etmişlerdir (Topal ve ark., 2011).

Öbek'in grubunun çalışmasında sızıntı suyunun arıtımı için *Lemna gibba*, *Spirodela polyrrhiza*, *Lemna minor*, ve *Wolffia arrhiza* bitkilerinden oluşan su mercimekleri karışım olarak kullanılmış ve bitkili kesikli sistemde nutrientlerin farklılığı araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada, NH_4^+ -N, NO_2^- -N, NO_3^- -N ve $O-PO_4^{3-}$ konsantrasyonları tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar farklı derinliklerinde ve hidrolik bekletme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. En yüksek NH_4^+ -N giderim verimi (%75,3), 9. gün sonunda 5 cm derinlikteki reaktörde tespit edilmiştir. Diğer N miktarlarında herhangi bir giderimin olmadığı gözlenmiştir. En yüksek $O-PO_4^{3-}$ giderim verimi aynı derinlikteki reaktörde %44,6 olarak bulmuşlardır (Öbek ve ark., 2013).

Yılmaz ve ark., (2005)'in evsel nitelik taşıyan ancak kalitesi salınım gösteren kampüs atıksuyunun arıtım çalışmasında; su mercimeği (*L. minor*) başarıyla kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Organik madde, azot ve fosfor gibi nutrientlerin tanklara giriş konsantrasyonları arıtma verimleri üzerinde etkili olduğu deneyler sonucunda görülmüştür. Kirletici miktarın yüksek olduğu zamanlarda giderim verimlerini yüksek bulmuşlardır. Arıtımda parametrelerin önemli bir kısmı ilk üç günde giderilebilmekte ancak nihai arıtma seviyelerine yaklaşık yedinci günde ulaşılmaktadır (Yılmaz ve ark., 2005).

Sadece nutrient gideriminde değil ağır metal giderimi içinde yapılan çalışmalarda sıkça kullanılan su mercimeklerinden *Lemna gibba*, *Spirodela*, *polyrrhiza*, *Lemna minor* ve *W. arrhiza* türlerine ait bilgiler aşağıda gösterilmiştir. Su mercimeklerine dayalı olarak bazı tam ölçekli

sistemlerde günümüzde mevcuttur. Örneğin, Tayvan, Çin, Bangladeş, Belçika ve ABD’de bu prosesler kullanılmaktadır (Topal ve ark., 2011).

Lemna gibba, (Şişkin su mercimeği):

Lemna gibba, özellikle nutrient bakımından zengin suların yüzeyinde kolay bulunabilen Lemnaceae ailesine ait yüzen sucul küçük bitkilerdir. Yapraksız gövdeleri su yüzeyinde yüzücü, 1.5-7 mm, biraz asimetrik, tek veya kısa şeffaf sapçıklarla birbirine bağlı olarak birden fazla, alt yüzü kuvvetli şekilde şişkin, bazen yassı, genelde beyazımsı, mat kırmızımsı mavi, üst yüzü yeşil veya bazen kırmızımsı çiçekleri 4- 7 adettir (Şekil 1), (Şaşmaz, 2014). *L. gibba* sucul bir bitkidir ve lagünlerde, akarsular gibi pek çok sucul ortamda bulunur. Damarlı çiçekli bir bitkidir. Laboratuvar ortamında, biyokütlenin en uygun besin temini altında, 24-48 saatte, uygun aydınlatma ve 25-29 °C’de iki kat arttığı bilinmektedir (Topal ve ark., 2011). Su içindeki nutrientler bitki yapraklarının alt yüzeyinden tutulurlar (Üçüncü, 2011). *L. gibba ile* alınan besin maddeleri bitki proteinine asimile olur. İdeal büyüme şartları altında kuru ağırlık esas alındığında protein içeriğinin %40’ından fazlasına ulaşılabilir. *L. gibba* Diğer bitkilerle karşılaştırıldığında düşük ipliksi bitkilerdir (yaklaşık %5). *L. gibba*’nın kimyasal içeriğine bakıldığında 5 mg/g Klorofil a+b, %3.84 içeriğine ve %24.06 protein içeriğine sahiptir (Topal ve ark., 2011).

Atıksu arıtımında *L. gibba*, besin maddelerinin, çözülmüş tuzların, organik maddelerin, ağır metallerin gideriminde ve AKM’nin elimine edilmesinde, alg çokluğunda ve toplam ve fekal koliform yoğunluğunda çok etkili olduğu bulunmuştur. Cd ve Pb gibi ağır metalleri iyi absorbe eder. Yüzeye tutunma ve kimyasal maddeleri biriktirme yeteneği, bazı zehirli bileşiklerin gideriminde kullanılabilir. Belirli organik bileşikler parçalayabilir ve sulu çözeltilerde radyoaktif iyonları alıkoyabilir. Lagünlerde (20 ve 30 cm derinlik), evsel atıksuyun arıtımında performansını değerlendirmek için yapılan açık havadaki deneyler, meydana gelen ikincil çıkış suyunun kalitesinin yeniden kullanılan sulama suyu kriterlerini karşıladığını göstermektedir (Topal ve ark., 2011).



Şekil 1. Su mercimekleri (Topal ve ark., 2011).



Şekil 2. Lemna minör.



Şekil 3. Spirodela polyrrhiza.



Şekil 4. Wolffia arrhiza.

Lemna Minor (*L. minor*) bitkisi (Linneaus 1753): *L. minor* bitkisi Lemnaceae ailesine ait, küçük boyutta, hızlı büyüyen vejetatif olarak çoğalan ve damarlı yüzen bir makrofitlerdir (Şekil 1, b). *L. minor* bitkisi daha çok oksijen seviyesi yüksek olan yerlerde yaşamayı severler. Nisan-Ekim aylarında gelişim gösterirler. Sıcak mevsimler en hızlı gelişme zamanlarıdır. Temmuz ağustos aylarında tüm gölün üzerini yeşil bir tabaka ile kaplayabilirler (Şaşmaz, 2014). *L. minor* bitkisinin Klorofil a+b içeriği 5,02 mg/g'dır. %3,90 oranında azot içeriğine sahip olan *L. minor* bitkisi %24,40 oranında protein içeriğine sahiptir. *L. minor* bitkisi uygun ortam şartları olmadığında uyku haline geçer ve su altına çekilir. Uygun şartlar sağlanana kadar tomurcuk veya tohum halinde kalır. (Topal ve ark., 2011).

Spirodela polyrrhiza bitkisi: Bu bitki çok hızlı büyüyen, kısa yaşam süreli, geniş dağılımlı ve geniş çevresel değişikliklere dayanıklı bitkilerdir (Şekil 3).

Wolffia Arrhiza (W.Arrhiza) bitkisi: Lemnaceae ailesindedir, tomurcuklanma ile çoğalan en küçük damarlı bitkidir (Şekil 5a, b). Yaprak olarak ifade edilen *W. arrhiza*, tipik olmayan yaprağa benzer vücut yalnızca küçük farklılıkla dokuların bir karışımıdır. Bu nedenle *W. arrhiza* bitkisinin organizması tallofitik alge damarlı bitkilerden daha çok benzer. Soğuk mevsimlerde zor olan çevre şartlarında yaprak turion olarak adlandırılan bekleyen bir forma dönüşebilir. *W. arrhiza*, pH değişimleri, sıcaklık, ksenobiyotik kirlenme gibi toksik stres faktörlerinde yetişebilmektedir. Bu avantajlı özelliklerinden dolayı *W.arrhiza* özellikle, şekerler, proteinler, aminoasitler, organik azot ve fosfor bileşiklerince yoğun olan tarımsal, kentsel ve süt ürünlerinden kaynaklanan atıksuların arıtma biyoteknolojisinde kullanımı yaygın olarak artmaktadır. *W. arrhiza* bitkisinin biyokütlesi, vejetatif formdaki proteinlerin yüksek birikimi ve mineral bileşiklerin çeşitleri ile karakterize edilir. Vitamin, hormon, protein ve mineral tuzlarıyla zengin olup sığır yemi olarak kullanılabilir (Topal ve ark., 2011).

2.2. Arıtma tesislerinde kullanımı

Su mercimeği türleri tüm su yüzeyine yayılarak serbest olarak yüzerler. Hızlı akışlarda, rüzgâr hareketleriyle su kıyılarına doğru sürüklenebilir ve burada biriken bitkiler zamanla kuruyarak ölebilirler. Bu sebeple, bu tür bitkilerle arıtımın yapıldığı arıtma tesislerinde, özellikle rüzgâr problemlere neden olabilmektedir. Bunların yanı sıra, yüzen su bitkilerinin kullanıldığı arıtma sistemlerinde, arıtımın yüksek verimle sürdürülebilmesi için bitkilerin su yüzeyini tamamen kaplaması gerekmektedir.

Bitkilerin havuz yüzeyine düzgün bir şekilde dağılımını sağlamak için birbirine paralel olarak yüzen bariyer ızgaralar yerleştirilebilir ya da düşük kenar yüksekliğinde toprak bentler yapılabilir. Su mercimekleri, tüm organizmalar gibi kontrol edilerek laboratuvar ortamında büyür ve metabolik aktivite ile önemli değişiklikler gösterir (Topal ve ark., 2011).

Su mercimeği, atıksuların arıtılmasında aerobik ve anaerobik bakteriler ile iş birliği içindedir. Su yüzeyini tamamen kaplayan su mercimeği tabakası, su mercimeğine dayalı atıksu arıtma havuzlarında üç bölge oluşmasına neden olur. Bunlar, aerobik bölge (su mercimeği tabakasının 10 cm aşağısı), anoksik ve anaerobik bölgelerdir. Aerobik bölgede, organik maddeler, aerobik bakteriler tarafından, havadan su mercimeğinin köklerine transfer edilen oksijen kullanılarak oksitlenir. Organik azotun, anoksik bakteriler tarafından su mercimeğinin nutrient olarak kullandığı ara ürünler olan amonyum ve orta- fosfatlara ayrıştırıldığı bölgede nitrifikasyon ve denitrifikasyon meydana gelir. Havuz tabanındaki organik maddeler anaerobik bakteriler tarafından ayrıştırılır ve bu CO₂, H₂S ve CH₄ gibi gazların oluşmasına yol açar. Su mercimeği uygun şartlarda çok fazla yetiştiğinden, atıksu arıtımında kullanılmaktadır (Özkoç, 2011). Yaygın atıksu arıtma sistemleri hem ilk yatırım hem de işletme masrafları bakımından oldukça maliyetlidir. Diğer taraftan, atık stabilizasyon havuzları nutrientler için çıkış standartlarını sağlamakta başarısız olabilir. Su mercimeğinin kullanıldığı atıksu arıtma sistemleri, çıkış standartlarının sağlanması ve su mercimeğinin satılmasından elde edilecek gelir bakımından çok önemlidir. Organik bileşik konsantrasyonlarını ve patojenleri kabul edilebilir seviyeye düşürmesine rağmen, su mercimeği atıksu arıtma sistemleri oldukça fazla alan gereksinimine sahiptir (Özkoç, 2011).

2.3 Ağır metal giderimleri ile ilgili çalışmalar

Bir laboratuvar çalışmasında, Lemnaceae familyasına ait sucul bir makrofit olan *L. minor* bitkisinin arsenik giderim verimliliği araştırılmıştır. Laboratuvar koşullarında yetiştirilen *L. minor* bitkisine 100, 200 ve 300 µg/L konsantrasyonlarında arsenik trioksit (As₂O₃) ağır metali uygulanmıştır. Yapılan çalışma eşit hacimde bulunan tanklarda 20 günlük bir süre içerisinde yürütülmüştür. Deneyin sonunda As₂O₃ değerlerine bakılıp ölçülmüştür. Sudaki arsenik miktarının 300, 200 ve 100 µg/L'den sırasıyla 151.2, 105.5 ve 45.5 µg/L'e azaldığı ölçümler sonucunda belirlenmiştir. Kullanılan tüm konsantrasyonlarda arsenik giderim verimliliği yaklaşık olarak %50'dir. Çalışma sonucunda elde edilen verilere bakılarak kullanılan su mercimeğinin alternatif olarak kullanımı ve geliştirilmesi ön görülmektedir (Topal ve Şişek, 2017). Su mercimeği ile yapılan bir çalışmada atıksu içerisinde bulunan Mn, Cu, Pb, Cd, Fe, Cr, Zn metallerinin *L. minor* bitkisi kullanılarak giderim verimlerine bakılmıştır. Sonuçlara bakılırsa *L. minor* bitkisinin metal uzaklaştırmada, Mn > Cu > Pb > Cd > Fe > Cr > Zn olduğu belirtilmiştir (Ustaoglu ve ark., 2015). Yapılan başka bir çalışma atıksu içerisinde bulunan Cr, Pb, Cu metallerinin *L. minor* bitkisi kullanılarak giderim verimine bakılmıştır. Deney sonucunda, Cr > Pb > Cu şeklinde giderme verimi bulurken, kurşunun, bakır ve kroma göre *L. minor* bitkisi üzerine daha toksik etkisi olduğunu ifade etmişlerdir (Üçüncü, 2011). Balcıgil (2013) çalışmasında, *L. minor* bitkisinin atıksulardan besi maddesi, karbon ve ağır metal giderim kapasitesini ve *L. minor* bitkisinin doğal koşulların ardından kontrollü koşullar altında adaptasyonunda çalışılmıştır. Laboratuvar koşullarında çoğaltılan su mercimeklerinin KOİ, NH₃-N, NO₃-N, PO₄-P, Cu, Pb ve Zn içeriklerini farklı atıksularda giderim verimliliği araştırılmıştır. Sentetik ve evsel atıksu ile gerçekleştirilen çalışmalarda, %54-74 oranında KOİ, %86-90 oranında NH₃-N, %78-94 oranında NO₃-N, %53-94 oranında PO₄-P, %65-79 Cu, %76-84 Pb ve %80-83 Zn giderimi tespit edilmiştir (Tablo 1). Tatar ve Öbek (2014) çalışmasında, *L. gibba* ve *L. minor* 'ün arıtma sularındaki borun gideriminde oldukça etkili olduğunu belirterek, bu sulardaki

düşük konsantrasyonlardaki borun, bu bitkiler tarafından yüksek seviyelerde akümüle edilebildiğini tespit etmişlerdir. Benzer şekilde, yazarlar, *L. gibba* 'nin *L. minor* 'den daha fazla boru atıksulardan toplayabildiğini de göstermişlerdir. Ayrıca bu bitkilerin bor için iyi bir bioindikatör bitki olabileceğini de vurgulamışlardır.

Çizelge 1. Ağır metal giderimi üzerine yapılan çalışmalardaki su mercimekleri ile giderim verimleri

Atıksuyun özelliği	Deneme süresi	Ağır metal giderim verimi (%)									Kaynak
		Mn	Cu	Zn	Fe	Pb	Cr	B	Cd	Br	
Sentetik atıksu	7 gün	94	86	62	74	84	63	-	78	-	Ustaoglu ve ark., (2015)
Sentetik atıksu	7 gün	-	37-51	-	-	89-97	99	-	-	-	Üçüncü (2011)
Sentetik ve evsel atıksu		-	65-79	80-83	-	76-84	-	-	-	-	Balcıgil (2013)
Sentetik atıksu	15 gün	-	90,41	-	-	-	-	-	-	-	Ustaoglu ve ark., (2015)
Atıksu	7 gün	-	-	-	-	-	-	-	90	-	Artan ve Keskinan (2008)
Tekstil atıksuyu	7 gün	-	27-29	40-70	-	33-36	-	-	21	-	Sekomo ve ark., (2012).
Atıksu	28 gün	72-91	72-91	-	72-91	-	72-91	-	72	-	Amera ve ark., (2018)
Atıksu	4 gün	-	-	-	-	-	-	15.5	-	-	Liu ve ark., (2018)
Atıksu	7 gün	-	-	-	-	-	-	-	38	-	Lu ve ark., (2018)

3. Tartışma ve Sonuç

Günümüzde su kirliliği önemli sorun oluşturmaktadır. Endüstriyel atıklardan kaynaklanan ağır metallerin sulara karışması ile önemli derecede kirlilik oluşmaktadır. Ağır metallerle kirlenmiş suların arıtılmasında kullanılan geleneksel yöntemler pahalı olmaktadır. Ağır metallerin atıksulardan uzaklaştırılması için mevcut kimyasal yöntemler yerine su mercimeklerinin kullanımının alternatif ve etkili olduğu görülmüştür.

Ağır metallerin absorpsiyonunda da oldukça verimli olan su mercimekleri Cd, Cr, Cu, Zn, Pb gibi ağır metallerin bulunduğu atıksu deneylerinde ölçümler sonucunda giderim veriminin oldukça yüksek olduğu belirtilmiştir.

Bu ağır metalin özellikle sucul ortamlarda engellenemeyen artışı, sucul canlılar, insanlar ve tüm ekosistem açısından ciddi sorunlar teşkil etmektedir. Bundan dolayı su mercimekleri ağır metaller başta olmak üzere, pek çok toksik maddenin uzaklaştırılması için kullanılan etkili, ucuz ve çevre dostu bir yöntemdir. Su mercimekleri mevcut olan arıtma sistemlerinin bir parçası olarak kullanılmakla beraber metallerce kirlenmiş suların temizlenebilmesi için önemli bir potansiyele sahiptir.

Sonuç olarak su mercimekleri atıksu arıtım sistemlerinde nutrient, ağır metal vb. alanların gideriminde kullanılmaktadır. Arıtma verimi üzerinde olumlu yönde etkileri mevcuttur. Yüksek nutrient giderimi, alg gelişiminin engellenmesi, ağır metal giderimi, klorun etkisinin azaltılması, düşük

maliyet ve yüksek gelir elde edilmesi ülkemizde kolay bulunabilmesi ve zorlu koşullarda yetiştirilebilir olması gibi özelliklerinden dolayı kullanımı günümüzde artmıştır.

Su mercimeğinin bu avantajlarının yanı sıra düşük patojen giderimi rüzgârlı yerde uygulanmasının elverişsiz olması hayvan yemi olarak toplanan su mercimekleri toksik organik bileşikler ve ağır metaller içerebilmekte olabilmesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlarından dolayı su mercimekleri ağır metal nutrient giderimi gibi işlemlerden sonra hastalanmaktadır.

Fitoremediasyon bitkilerinin su ve toprak kirliliği gideriminde bünyelerine hapsettiği ağır metalleri, nutrient vb., kirliliklerinin gideriminde bünyesine aldığı ağır metali doğada tekrar metal kazanımı olarak kullanılabilir. Ayrıca hasat edilen su mercimekleri biyoyakıt olarak kullanılabilir.

Kaynaklar

- Ak, F. ve ark., (2013). Doğal Arıtım Yöntemleri ve Sulak Alanların İrdelenmesi, (Bitirme Tezi), Bartın Üniversitesi, Bartın.
- Amare, E., Febede, F., & Mulat, W., (2018). Wastewater treatment by *Lemna minor* and *Azolla filiculoides* in tropical semiarid regions of Ethiopia. *Ecol. Eng.* 120, 464-473.
- Artan, Okşan R., (2007). *Ağır Metal İçeren Atıksuların İleri Arıtımında Su Mercimeği (Lemna Sp.) Bitkisinin Kullanılması*, (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Artan, R., & Keskinan, O., (2008). *Kadmiyum İçeren Atıksuların İleri Arıtımında Su Mercimeği (Lemna Minor) Bitkisinin Kullanılması*, (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cilt:19-2
- Balcıgil, M. (2013), *Nutrient And Heavy Metal Removal from Domestic Wastewater by Using Duckweed*, M.Ü Fen Bilimleri Enst. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Filiz, E., (2007). *Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., & Timur, S., (2003). Metallerin Çevresel Etkileri –I, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metalurji Dergisi.
- Liu, C., Gu, W., Dai, Z., Li, J., Jiang, H., & Zhang, Q., (2018). Boron accumulation by *Lemna minor* L. under salt stress. *Sci. Rep.*, 8, 8954. <https://doi.org/10.1038/s41598-01827343-y>.
- Lu, Q. (2018). Alleviation of cadmium toxicity in *Lemna Minor* by exogenous salicylic acid. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 147, 500-508.
- Malik, A., (2004). Metal bioremediation through growing cells. *Environment International*, 30, 261–278.
- Matagi, S.V., Swai, D. & Mugabe, R.A., (1998). Review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. *Afr. J. Trop. Hydrobiol. Fish.*, 8, 23-35
- Özkoç Bahar, Ö., (2011). *Su Mercimeği (Lemna minor) Bitkisi ile Ağır Metal İçeren Gala Gölü Sularının İleri Arıtımının Değerlendirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Sekomo, C.B., Diederik, P.L.R., Saleh, S.A., & Lens, P.N.L., (2012). Heavy metal removal in duckweed and algae ponds as a polishing step for textile wastewater treatment. *Ecological Engineering*, 44, 102-110.
- Soltan, M.E., & Rashed, M.N., (2003). Laboratory study on the survival of water hyacinth under several conditions of heavy metal concentrations. *Adv. Environ. Res.*, 7, 321–334.
- Srivastav, R.K., Gupta, S.K., Nigam, K.D.P. & Vasudevan, P., (1994). Treatment of chromium and nickel in waste-water by using aquatic plants. *Water Research*, 28 (7), 1631-1638.
- Şaşmaz, M., (2014). *Lemna gibba L. ve Lemna minor L. 'ün galeri suyundaki bazı ağır metalleri alım kapasitelerinin karşılaştırılması*. Fırat Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
- Tatar, G., & Öbek, E. (2014). Potential of *Lemna gibba* L. and *Lemna minor* L. for accumulation of boron from secondary effluents. *Ecological Engineering*, 70, 332–336.
- Topal, M. (2011). Bazı su mercimeklerinin nutrient gideriminde kullanımı. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4, 12-28.

- Topal, S., & Sisek, D. (2017). Su mercimeği (*Lemna minor* L.) bitkisinin arsenik giderim verimliliği. *Turk J. Weed Sci.*, 20(2), 14-18.
- Topal, M., Karagözoğlu, B., & Öbek, E., (2013). Sızıntı suyunun arıtımı için su mercimekleri karışımının kullanılması: I. Nutrientler. *Cumhuriyet Üniversitesi, Science journal (CSJ)*, 34(1).
- Ustaoglu, D., Terzioğlu, K., Türe, H., Yılmaz, E., & Tunca, K., (2015). Sucul ortamlardaki bakırın (Cu), su mercimeği (*Lemna minor* Linneaus 1753) ile fitoremediasyonu. *Ordu Üniversitesi, Bilim Teknoloji Dergisi*, 5(2), 10-22.
- Üçüncü, E., (2011). *Su Mercimeği Kullanarak Farklı Konsantrasyonlardaki Ağır Metal Karışımlarının Laboratuvar Ortamında Biyoremediasyonu*. A.Ü. Fen Bilimleri Ens. Yüksek Lisans Tezi. Ankara.
- Yılmaz, Z., Gür, K., & Tarlan, E., (2005). S.Ü. kampüs atıksularının karakterizasyonu ve su mercimeği (*Lemna minor* L.) ile arıtılabilirliği. *S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Derg.*, 20(4), 1-10.