

Uçucu Kül ve Doğal Zeolitin Beraber Kullanılarak Borun Atık Sulardan Uzaklaştırılması

Proje No: 105M366

Prof. Dr. Hürriyet POLAT
Prof. Dr. Mehmet POLAT
Koray ŞEKEROĞLU

MAYIS 2008
İZMİR

İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
ÖZ	ix
GİRİŞ	1
KONUyla İLGİLİ ÖNCE DEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	1
SUDAN BOR UZAKLAŞTIRMAKTA YAYGIN OLARAK KULLANILAN METODLAR	2
AMAÇ VE ÖNEM.....	4
YÖNTEM	4
KAPSAM.....	5
BİLİMSEL VE TEKNİK GELİŞMELER	6
1. KÜL VE SU ÖRNEKLERİNİN ALINMASI	6
2. UÇUCU KÜL ÖRNEKLERİNİN KARAKTERİZASYONU	6
2.1. BOYUT DAĞILIMININ BELİRLENMESİ	6
2.2. XRD ANALİZLERİ (X-RAY DIFFRACTOMETRY).....	9
2.3. SEM (TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU) ANALİZLERİ.....	12
2.4. EDX ANALİZLERİ	15
2.5. YÜZEY ALANI ANALİZİ.....	18
2.6. TERMAL GRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) SONUÇLARI	19
2.7. FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) ANALİZLERİ	20
3. “BATCH” ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI	25
3.1. BORUN SU İÇİNDE BULUNUŞ FORMLARI	25
3.2. BORUN SUDAN UZAKLAŞTIRILMASINDA KATI/SIVI ORANININ ETKİSİ	26
3.3. BORUN SUDAN UZAKLAŞTIRILMASINDA KATI/SIVI ORANININ ETKİSİNİN DEĞİŞİK PARAMETRELERLE İNCELENMESİ	28
3.4. BORUN SUDAN UZAKLAŞTIRILMASINDA BOR KONSANTRASYONUNUN ETKİSİ.....	32
3.4.1. SOMA UÇUCU KÜLÜ	32
3.4.2. YENİKÖY UÇUCU KÜLÜ	33
3.4.3. KEMERKÖY UÇUCU KÜLÜ	35
3.4.4. YATAĞAN UÇUCU KÜLÜ	37
3.5. KÜLDEN SUYA GEÇEN BOR MİKTARI	37
3.6. GERÇEK ATIK SULARLA ADSORPSİYON DENEYLERİ	39
3.7. KÜLLERİN BORU SUDAN UZAKLAŞTIRMA ve YÜZEYLERİNE TUTMA KAPASİTELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI	40
3.8. SICAKLIK FARKININ BOR ADSORPSİYONUNA ETKİSİ	42

4. “SÜREKLİ” KOLON DENEYLERİ	45
4.1. ÖN DENEMELER	45
4.2. “SÜREKLİ” KOLON DENEYLERİ	46
4.3. UÇUCU KÜL KOLONUNDA BORUN ADSORPSİYONU	47
4.4. ZEOLİT KOLONUNDA ATIK SU KALİTESİNİN YÜKSELTİLMESİ	48
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	50
5.1. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	50
5.2. ADSORPSİYON KİNETİKLERİ	54
5.3. SICAKLIK ETKİSİ VE TERMODİNAMİK PARAMETRELER	56
6. SONUÇLAR	59
7. KAYNAKÇA	61

Şekil Listesi

Şekil1. Yeniköy ve Soma Uçucu Küllerinin Kümülatif Partikül Boyut Dağılımı	7
Şekil2. Kemerköy külünün partikül boyut dağılımı	8
Şekil3. Yatağan külünün partikül boyut dağılımı	8
Şekil 4. Soma Külünün XRD Grafiği	9
Şekil 5. Yeniköy Külünün XRD Grafiği	10
Şekil6. Kemerköy külünün grafiksel XRD sonucu	11
Şekil7. Yatağan külünün grafiksel XRD sonucu	11
Şekil8. Soma Uçucu Külünün SEM Görüntüleri	12
Şekil9. Yeniköy Uçucu Külünün SEM Görüntüleri	13
Şekil10. Yatağan Uçucu Külünün SEM görüntüleri	14
Şekil11. Kemerköy Uçucu Külünün SEM görüntüleri	14
Şekil12. Uçucu kül örnekleri için N ₂ adsorpsiyon izotermeleri	18
Şekil13. Yatağan ve Yeniköy külünün TGA analiz grafiği	19
Şekil14. Soma ve Kemerköy külünün TGA analiz grafiği	20
Şekil15. Kemerköy külünün FTIR analiz grafiği	21
Şekil16. Soma külünün FTIR analiz grafiği	22
Şekil17. Yeniköy külünün FTIR analiz grafiği	23
Şekil18. Yatağan külünün FTIR analiz grafiği	24
Şekil19. Bor konsantrasyonunun pH'a göre değişimi	26
Şekil20. Borun Soma külüne tutunmasında katı/sıvı oranı etkisi (25 ppm bor konsantrasyonu, Natürel pH, 6 gün)	27
Şekil21. Soma külünde katı/sıvı oranı etkisi (25 ppm bor, Natürel pH, 6 gün)	28
Şekil22. Yeniköy, Kemerköy ve Soma külünde katı/sıvı oranı etkisi (25 ppm bor, Natürel pH, 27 gün, 25 °C)	29
Şekil23. Küllerde bor konsantrasyonunun katı/sıvı oranına etkisi (25 ve 50 ppm bor, Natürel pH, 26–27 gün, 25 °C)	30
Şekil 24. Borun küllere tutunmasında katı/sıvı oranı etkisi (25 ppm bor konsantrasyonu, Natürel pH, 27 gün, 25 °C)	31

Şekil25. Soma külünde sabit sıcaklıkta (30 °C) Bor konsantrasyonu etkisi (mg Bor / kg Su) (Kinetik çalışma, Natürel pH, katı/sıvı oranı : 1/40)	32
Şekil 26. Yeniköy külünde sabit sıcaklıkta (25 °C) bor konsantrasyonu etkisi (mg Bor / kg Su) (Kinetik çalışma, Natürel pH, katı/sıvı oranı : 1/10)	33
Şekil 27. Borun uzaklaştırılmasında başlangıç bor konsantrasyonunun etkisi (Co = 10, 25, 50, 100 ve 300 ppm, Natürel pH, 25°C, zaman: 8 gün)	34
Şekil 28. Yeniköy külünde bor konsantrasyonu artışının adsorplanan miktara etkisi (Co = 10,25,50,100 ve 300 ppm, Natürel pH, 25°C, Katı/Sıvı:1/10)	35
Şekil 29. Kemerköy külünde sabit sıcaklıkta (25 °C) bor konsantrasyonu etkisi (mg Bor / kg Su) (Kinetik çalışma, Natürel pH, katı/sıvı oranı : 1/10)	36
Şekil 30 . Yatağan külünde sabit sıcaklıkta (25 °C) bor konsantrasyonu etkisi (mg Bor / kg Su) (Kinetik çalışma, Natürel pH, katı/sıvı oranı : 1/10)	37
Şekil 31. Soma külünden suya geçen Bor ve geri adsorpsiyon oluşması (Kinetik çalışma, Sıcaklık: 30 °C, Natürel pH, katı/sıvı oranı : 1/40)	38
Şekil 32. Atık su içeriğindeki borun Yeniköy külüne tutunması (~27 ppm bor konsantrasyonu, Natürel pH, 30 ve 2 gün, 25 °C)	39
Şekil 33 . Tüm küllerin sabit sıcaklıkta 10 ve 25 ppm Boru uzaklaştırma durumları (mg Bor / kg Su) (Kinetik çalışma, Natürel pH, katı/sıvı oranı:1/10, 25 °C)	40
Şekil 34. Tüm küllerin sabit sıcaklıkta 25 ppm Boru tutma miktarları (mg B / g kül) (Kinetik çalışma, Natürel pH, katı/sıvı oranı:1/10, 25 °C, Zaman : 2 Gün)	41
Şekil 35. Soma külünde sabit Bor (25 ppm) konsantrasyonunda sıcaklık etkisi (Kinetik çalışma, Natürel pH, katı/sıvı oranı : 1/40)	42
Şekil 36. 25 °C ve 45 °C 'de su içeriğindeki borun Yeniköy külüne tutunması (25,50,100 ve 300 ppm bor konsantrasyonu, Natürel pH, S/L : 1/10)	43
Şekil37. 25-45-65-85 °C 'de su içeriğindeki borun Yeniköy ve Kemerköy külüne tutunması (Yeniköy için 25 ppm, Kemerköy için 10 ppm, Natürel pH, S/L : 1/10)	44
Şekil 38. Kolon deneyinde su içeriğindeki borun Yeniköy külüne tutunması (25 ppm bor konsantrasyonu, Natürel pH, 20 saat, 25 °C)	45
Şekil 39. Kül ve zeolit kolonları, laboratuvar çapında deney düzeneği	46
Şekil40. Kül kolonu çıkışı, Bor konsantrasyonu değişimi	47
Şekil41. (A) Langmuir ve (B) Freundlich izotermlerinin Yeniköy külüne uygulanabilirliği (Katı / Sıvı: 1/40, Natürel pH, 2 gün, 25 °C)	50
Şekil42. (A) Langmuir ve (B) Freundlich izotermlerinin Kemerköy külüne uygulanabilirliği (Katı / Sıvı: 1/40, Natürel pH, 2 gün, 25 °C)	51

Şekil43. (A) Langmuir ve (B) Freundlich izotermilerinin Soma (Kati / Sıvı: 1/20, Natürel pH, 5 gün, 25 °C) ve Yatağan (Kati / Sıvı: 1/10, Natürel pH, 30 gün, 25 °C) küllerine uygulanabilirliği	52
Şekil44. Yeniköy külü, Kaydırılmış 1. ve 2. mertebe modellerinin uyumluluğu (Co: 25 ppm bor, T: 25°C, 1g kül, Natürel pH, 8 gün)	55
Şekil45. Yeniköy külü, Van't Hoff Grafiği, 25-45-65 °C (1g kül, Natürel pH, 1 gün)	57

Tablo Listesi

Tablo 1. Kemerköy ve Yatağan külleri Partikül Boyut Dağılımı	7
Tablo 2. Numunelerin XRD Analizleri	9
Tablo 3. Kemerköy ve Yatağan XRD analizleri	10
Tablo 4. Atomik Yüzdelerin EDX Sonuçları	15
Tablo 5. Moleküler Yüzdelerin EDX Sonuçları	16
Tablo 6. Kemerköy külü EDX sonuçları (wt %)	16
Tablo 7. Kemerköy külü EDX sonuçları (at %)	17
Tablo 8. Yatağan külü EDX sonuçları (wt %)	17
Tablo 9. Yatağan külü EDX sonuçları (at %)	19
Tablo10. Uçucu Küllerin Yüzey Alanı Analiz Sonuçları	18
Tablo11. Kemerköy külü FTIR sonuçları	21
Tablo12. Soma külü FTIR sonuçları	22
Tablo13. Yeniköy külü FTIR sonuçları	23
Tablo14. Yatağan Külü FTIR Sonuçları	24
Tablo15. Çıkış konsantrasyonunun artması beklenen elementler	48
Tablo16. Çıkış konsantrasyonunun azalması beklenen elementler	49
Tablo17. Langmuir izotermi parametreleri	53
Tablo18. Freundlich izotermi parametreleri	53
Tablo19. Kinetik Model Denklemleri (Öztürk, 2007)	54
Tablo20. Tüm küllerin 1. ve 2. Mertebe model parametreleri (Natürel pH, 25°C)	56
Tablo21. Yeniköy Külü Termodinamik Parametreleri	58
Tablo22. Kemerköy Külü Termodinamik Parametreleri	58

ÖNSÖZ

Pek çok ülkede, özellikle akdenize kıyısı olan ve kurak/yarıkurak alanlara sahip olan ülkelerde yer altı ve yer üstü su kaynaklarındaki bor kirlenmesi, bu suların gerek insanlar gerekse sulama suyu olarak kullanılamamasından dolayı büyük sorundur. Daha da önemlisi, kullanım sularının pH aralıklarında genelde katyonik bileşikler halinde bulunan ağır metal iyonlarına karşı oldukça başarılı olan içme veya atık suyu arıtma yöntemlerinin, bu pH aralıklarında bir oksijen-iyon olarak bulunan borun uzaklaştırılmasında başarılı olunamamasıdır.

Ülkemizin zengin bor rezerveleri ve jeotermal enerji kaynakları, bor kirlenmesine neden olmaktadır. Çözünen bir tuz şeklinde yataklanması nedeniyle, zengin bor yataklarına sahip olan ülkemizin doğal sularında bor seviyeleri 7 mg/L seviyelerine ulaşabilmektedir. Jeotermal sularda bor seviyeleri ise yaklaşık 30 mg/L değerlerine ulaşabilmektedir.

Bununla birlikte varolan teknikler boru avrupa içme suyu seviyesi olarak belirlenen 1mg/L 'a kadar indirememektedir. Sadece bor için özel reçineler etkilidir ancak bu da çok pahalıdır. Yukarıda da belirtildiği gibi, mevcut yöntemlerin pahalı ya da yetersiz olması nedeniyle, borun evsel ve endüstriyel atık sulardan ya da doğal su kaynaklarımızdan uzaklaştırılması için teknolojik olarak uygun ve ucuz bir yöntem geliştirilmesi son derece önemlidir. Bu nedenle bu projede, ülkemizde yine bol miktarda bulunan linyit kömürlerinin termik santrallerde yakılması sonucu ortaya çıkan ve çevrede katı atık olarak yer kaplayan uçucu küllerün (zeolit ile birlikte) bu amaçla kullanılması hedeflenmiştir.

ÖZ

Bu proje kapsamında, Yeniköy, Kemerköy, Soma ve Yatağan termik santrallerinden alınan uçucu küllerin, sıcaklık, katı / sıvı oranı ve başlangıç konsantrasyonu gibi parametreler kullanılarak bor adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Bor adsorpsiyon deneyleri laboratuvarında hazırlanan simültane sular (10, 25, 50, 100 ve 300 ppm Bor) ve Kızıldere (Denizli) jeotermal tesislerinden (25-30 ppm Bor) alınan borlu sularla yapılmıştır. Yapılan “batch” deneylere dayanarak, uçucu küllerin boru adsorpsiyon kapasitesi ve özellikle yüzey alanı en geniş olan Yeniköy külü yeterli zaman ve yüzey alanı sağlandığında %99 ‘a varan adsorpsiyon miktarına ulaştığı gözlemlenmiştir. Tüm küllerin deney sonuçları tek katmanlı adsorpsiyonu belirten “Langmuir” izotermine ve Kaydırılmış İkinci Mertebe parametresine daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Yapılan sıcaklık çalışmalarında, Yeniköy ve Kemerköy külleriyle 25°C, 45°C ve 65°C koşullarında yapılan deneylerin verileri kullanılarak, ΔH° , ΔG° , ΔS° değerleri hesaplanmıştır. Sıcaklıkla azalan adsorpsiyon kapasitesi ve negatif ΔH° değerleri, ekzotermik adsorpsiyon olduğunu belirtmektedir. Aynı zamanda -40,0 kJ / mol’ün altında çıkan (-52,89 ve -48,55 kJ / mol) entalpi (ΔH°) değerleri kimyasal adsorpsiyon olduğunu belirtmektedir. Soma ve Yatağan külleri için de Langmuir izotermine uygun olması kimyasal bir adsorpsiyon olduğunu önermektedir. Yeniköy külü için 45°C üstü, Kemerköy külü içinse 25°C üstünün uygun çalışma sıcaklığı olmadığı pozitif ΔG° değerlerinden bellidir. Kolon deneylerinde 2 gr Yeniköy külü 11,5 ppm bor içeren suyu 7 ppm e kadar indirmiştir. Buna göre kolondaki külün adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak 0,75 mg Bor / gr kül’e kadar çıkmıştır. Zeolitle yapılan denemelerde ise Gördes’te bulunan Enli madencilikten alınan (%60 Klinoptilolite, 300-600 mikron) hiç bir ön işleme tabi tutulmamış doğal Zeolit kullanılmıştır. Külden çıkan atık su ise Yeniköy külü kullanılarak kolon denemesinde Zeolit ile muamele edilmiş ve suyun çıkış kalitesi yükseltilmiştir.

GİRİŞ

KONU

Mevcut yöntemlerin pahalı ya da yetersiz olmaları nedeniyle, borun evsel, endüstriyel, jeotermal ya da doğal su kaynaklarından uzaklaştırılması için teknolojik olarak uygun, etkin ve ucuz bir yöntem geliştirilmesinde kullanılacak olan kül üzerine bor adsorpsiyon çalışmalarının (zeolitin varlığında ve yokluğunda) gerçekleştirilmesidir..

KONUyla İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Bor, canlıların hayatında eksikliği ya da fazlalığıyla önemli rol oynayan bir elementtir. Örneğin, eksikliği durumunda bitkilerde tetişme sorunları yaşanırken, fazlalığı durumunda doğrudan bitkisel hayata zararlı bir elementtir. Sulama suyunda bor seviyesi 1 mg/L'i birçok bitkinin ürünleri etkilenmektedir. Örneğin; mango, avokado ve narenciye türleri (Enviromental Studies Board of the National Academy Sciences – National Academy of Engineering, 1972).

İçme suyundaki yüksek bor konsantrasyonları insanlara da zararlı olabilir. Laboratuvar hayvanlarında yapılan denemelerde, erkeklerin üreme sistemlerinde etkilenmeler gözlenmiştir (Linder vd.,1990; Mastromatteo ve Sullivan, 1994; Murray, 1996). Son yıllarda bor, hem ulusal hemde uluslararası içme suyu yönetmeliklerinde bir kirletici olarak sınıflanmış ve tanımlanmıştır. World Health Organization (WHO, 1993) yönetmeliklerine göre, içme suyundaki bor seviyesi maksimum 0,3 mg/L olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra AB yönetmeliklerine göre bu değer 1 mg/L'dir.

Pek çok ülkede, özellikle akdenize kıyısı olan ve kurak/yarıkurak alanlara sahip olan ülkelerde yer altı ve yer üstü su kaynaklarındaki bor kirlenmesi, bu suların gerek insanlar gerekse sulama suyu olarak kullanılamamasından dolayı büyük sorundur. Daha da önemlisi, kullanım sularının pH aralıklarında genelde katyonik bileşikler halinde bulunan ağır metal iyonlarına karşı oldukça başarılı olan içme veya atık suyu arıtma yöntemlerinin, bu pH aralıklarında bir oksi-iyon olarak bulunan borun uzaklaştırılmasında başarılı olunamamasıdır. Örneğin, deniz suyunun tuzundan arındırılması için kullanılan reverse osmosis metodu ile bor bileşenlerinin sadece bir kısmı ayrılabilir. Bu nedenle arıtılmış su ya da tuzundan arındırılmış deniz suyu bor

bakımından zengindir. Daha spesifik bir örnek vermek gerekirse, İsrail'deki tesislerde, reverse osmosis sistemine giren deniz suyunda 5 mg/L olan bor seviyesi, ancak 3 mg/L seviyesine düşürülebilmektedir.

Bunun yanı sıra, ülkemizin her zaman gururla bahsettiğimiz çok yüksek bor rezervelerinin ve jeotermal enerji kaynaklarımızın, pek öne çıkarılmayan yan etkisi, neden oldukları bor kirlenmesidir. Çözünen bir tuz şeklinde yataklanması nedeniyle, zengin bor yataklarına sahip olan ülkemizin doğal sularında bor seviyeleri 7 mg/L seviyelerine ulaşabilmektedir (Okay vd., 1985). Jeotermal sularda bor seviyeleri ise yaklaşık 30 mg/L değerlerine ulaşabilmektedir. Bir diğer sorun ise, ülkemizde, ABD'nin aksine, Avrupa'da olduğu gibi, çamaşır deterjanlarında bir bor bileşiği olan perborat kullanımınıdır. Bunun anlamı, evsel atık suların çok yüksek oranlarda bor içermesidir. Bir fikir vermesi açısından basit bir hesaplama yapmak gerekirse, ülkemizde yılda kullanılan perborat miktarı 50 tondur. Bu 13,2 ton bor anlamına gelir ve 1 mg/L maksimum değer ölçü alınırsa, sadece sodyum perborat tarafından sınır değerinin ötesinde kirletilecek su miktarı yılda 13,2 milyon tondur.

Borun uzaklaştırılmasına yönelik olarak bugün en başarılı yöntem olarak, iyon spesifik reçineler gösterilmektedir. Bu reçinelerle, seyreltik çözeltilerden bor kazanımı başarılı bir şekilde yapılabilmektedir (Na ve Lee, 1993; Badruk vd., 1999; Nadav, 1999; Simonnot, 2000). Ancak, yüksek oranda bor içeren sistemler için ya da çok miktarlarda su arıtımı için (örneğin doğal su kaynakları) bu reçinelerin kullanımı son derece pahalı bir yöntem olmaktadır. Dolayısıyla dünya çapında devam eden projelerde, hala borun uzaklaştırılmasında etkili ve ekonomik bir yöntem aranmaktadır. Böyle bir yöntemin geliştirilmesinden en çok kar edecek ülkelerden biri de, evsel atık sularında ve doğal su kaynaklarında yüksek oranlarda bor bulunan Türkiye'dir.

SUDAN BOR UZAKLAŞTIRMADA YAYGIN OLARAK KULLANILAN METODLAR

REVERSE OSMOS

İyon seçici membranlar kullanılarak, yüksek basınçlar uygulanması vasıtasıyla suyun içerdiği iyonlardan arındırılmasında kullanılan yatırım ve işletme maliyetleri

yüksek bir yöntemdir. Ancak bu yöntemle ulaşılan ayırma verimleri 43% ile 78% arasında değişmektedir (Magara vd., 1996 ve 1998).

ELEKTRODİYALİZ

Reverse osmosis'e benzeyen, ancak iyonlara mobilite kazandırmak amacıyla elektrik alanının kullanıldığı, yatırım ve işletme maliyetleri yüksek bir yöntemdir. Bu yöntemin etkinliğini artırmak için pek çok çalışma yapılmıştır (Melnik vd., 1999). Ancak 4.5 mg/L'dan fazla bor içeren bir su kaynağı için, bor seviyesinin 0.5 mg/L'den daha fazla azaltılmadığı gözlenmiştir (Melnik vd., 1999).

İYON SPESİFİK REÇİNELER

Boru seçici olarak adsorplayan reçineler geliştirilmiştir (Rohm ve Haas, 1997). Önce Lyman ve Preuss (1957) ve Kunşn ve Preuss (1964) tarafından Amberlite XE 243, daha sonra Amberlite IRA743 (Technical Bulletin, Rohm and Haas, 1980) ortaya çıkarılmıştır. Bu resin borun %100'nü tutma kapasitesine sahiptir (Nadav, 1999; Simonnot, 2000) ve Türkiyede'de yüksek bor içeren atıklardan borun ayrılmasında da kullanılmaktadır (Okay vd., 1984; Recepoglu ve Beker, 1991). Fakat bu reçineler oldukça pahalıdır ve büyük miktarlarda suyun arındırılmasında ekonomik değildir (Nadav, 1999). Örneğin reverse osmosla kıyaslandığında, bir metre küp su için ilave 4–6 US-cent masraf gerektirir.

KİL MİNERALLERİNİN ADSORBANT OLARAK KULLANIMI

Yukarıdaki maliyeti yüksek metodlar, borun sudan uzaklaştırılmasında, daha ekonomik yöntemlerin araştırılmasını mecburi kılmaktadır. Bu nedenle, en azından, bir ön arıtma görevi yapacak ekonomik ve teknolojik olarak uygulanabilir yöntemler araştırılmaktadır. Bu nedenle, ucuz adsorbant malzemeler bulunmasına yönelik araştırmalar yapılmaktadır. Bu malzemelerden üzerinde en çok çalışılanlardan biri killerdir (Hingston, 1964; Sims ve Bingham, 1967; Keren vd., 1981; Keren ve Mezuman, 1981; Keren ve Bingham, 1985). Bu çalışmalarda borun, zeolitte de (Polat, 2001) gözleendiği gibi killer (kil tipine bağlı olarak) tarafından bir miktar adsorplandığı gözlenmiştir fakat hiç bir zaman endüstri düzeyinde denenebilecek başarılar elde edilememiştir.

Sonuç olarak tüm tekniklerin boru avrupa içme suyu seviyesi olarak belirlenen 1mg/L 'a kadar indiremediği görülmektedir. Sadece bor için özel reçineler etkilidir ancak bu da çok pahalıdır.

Yukarıda da belirtildiği gibi, mevcut yöntemlerin pahalı ya da yetersiz olması nedeniyle, borun evsel ve endüstriyel atık sulardan ya da doğal su kaynaklarımızdan uzaklaştırılması için teknolojik olarak uygun ve ucuz bir yöntem geliştirilmesi son derece önemlidir. Daha önce, uçucu kül ile yapılan ön denemeler esnasında, bu küllerin %99'a varan oranlarda, sudaki boru adsorbe ettiği sürprizi ile karşılaşılmıştır.

AMAÇ VE ÖNEM

Bu projenin amacı, ülkemizde bol miktarda bulunan linyit kömürlerinin termik santrallerde yakılması sonucu ortaya çıkan ve çevrede katı atık olarak yer kaplayan uçucu küller kullanılarak, ülkemiz için önemli olan bor kirliliğine yönelik, teknolojik ve ekonomoik açıdan uygulanabilir yeni bir bor uzaklaştırma yöntemi geliştirilebilmesi için gerekli olacak kül üzerine bor adsorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirilmesidir. Aynı zamanda kül ile beraber zeolit kullanarak külden gelebilecek olan kirlenmeninde yok edilmesi ve suyun çıkış kalitesinin yükseltilmesi hedeflenmektedir.

YÖNTEM VE KAPSAM

1. Termik santrallerde besleme yapan kömür sahalarından uçucu kül örnekleri alınmıştır.
2. Bor içeriği yüksek olduğu bilinen doğal ve jeotermal su kaynaklarından örnekler alınmıştır.
3. Kül ve su örneklerinin karakterizasyonu ve element tayinleri yapılmıştır.
4. Kül örneklerinin boyut analizleri yapılmıştır.
5. Hem simüle edilmiş hem de gerçek atık su örnekleri ile "batch" olarak reaktörlerde ve "sürekli" olarak kolonlarda bor adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır.
6. Madde 5 teki deneyler çeşitli koşullarda tekrarlanmıştır. (katı/sıvı oranı, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu vb.)
7. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen örneklerde bor ve diğer ağır metal analizleri yapılmıştır.

8. ıkış suyu na zeolit ile muamele edilerek su kalitesi yükseltilmeye çalışılacak ve ağır metal analizleri yapılmıştır.

KAPSAM

Batı Anadolu'daki dört termik santrale besleme yapan kömür sahalarından (Soma, Yatağan, Yeniköy ve Kemerköy) uucukl numuneleri alınarak, bu numunelerin hazırlanması sonucu elde edilen malzemeleri bor adsorbantı olarak kullanılması vasıtasıyla "batch" ya da kolon kullanılarak "sürekli" adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen çıkış suyu na, zeolit ile muamele edilecek ve su kalitesi incelenmiştir.

BİLİMSEL VE TEKNİK GELİŞMELER

1. KÜL VE SU ÖRNEKLERİNİN ALINMASI

Bu çalışmada belirtilen ilk üç aylık dönemde Batı Anadolu'daki 4 termik santralden (Soma, Yatağan, Yeniköy ve Kemerköy) uçucu kül numuneleri yaklaşık 100'er kg olmak üzere, yerinde elektrofiltre altından yöntemine uygun olarak alınmıştır. Santrallerde numuneler hiçbir hazırlama işlemine tabi tutulmamış olup direkt olarak İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malzeme Hazırlama Laboratuvarına getirilmiştir. Uçucu küller son ürün olduğu için herhangi bir numune hazırlama işlemi yapılmamıştır. Uçucu kül numuneleri homojenleştirme işlemi sonucunda 1 kg'lık torbalara konulup etiketlendikten sonra analizlerde kullanılmak üzere stoklanmıştır.

Aynı üç aylık süre içerisinde bor kirliliği bilinen 2 farklı noktadan (Kızıldere/Denizli) yöntemine uygun olarak doğal su numuneleri alınmıştır.

Diğer üç aylık zaman diliminde ise alınan uçucu kül ve su numunelerinin karakterizasyonu ve analizi yapılmıştır. Kül numunelerinin yüzey özellikleri araştırılmıştır.

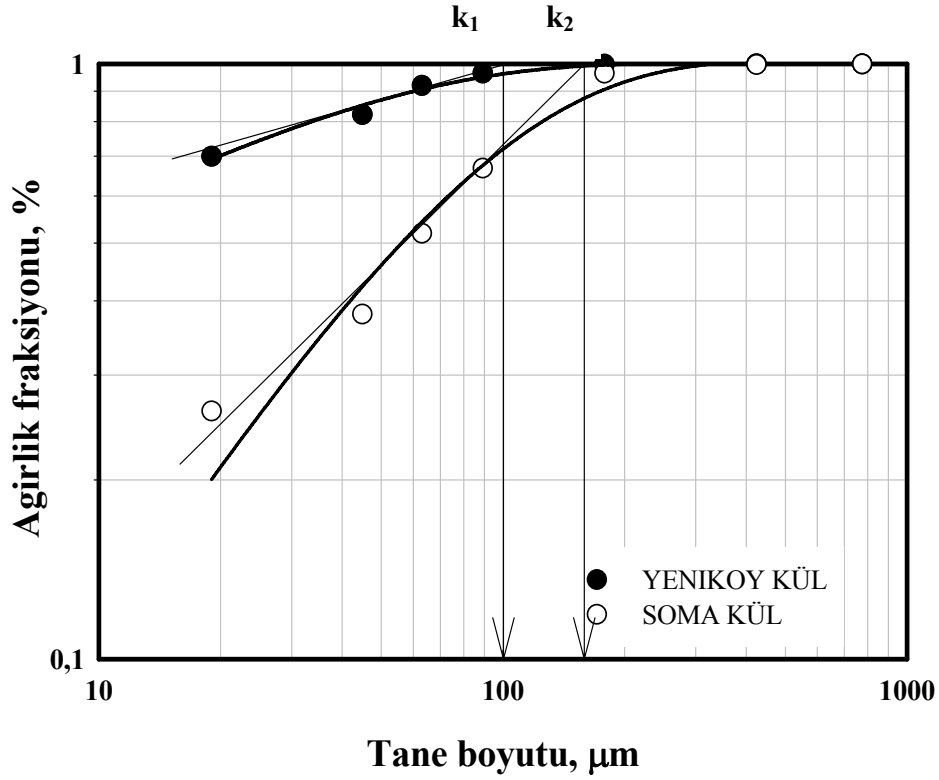
2. UÇUCU KÜL ÖRNEKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Uçucu külün karakteristik özellikleri termik santralde kullanılan kömürün kaynağına ve yanma metoduna göre çok değişkenlik göstermektedir. Bu sebeple karakterizasyon çalışmaları metod verifikasyonları açısından tahmin edilenden uzun bir zaman diliminde tamamlanmıştır. Aşağıda sonuçlarla ilgili grafik ve tablolar ve bunların tartışması yer almaktadır.

2.1. BOYUT DAĞILIMININ BELİRLENMESİ

Kemerköy, Soma, Yatağan ve Yeniköy uçucu küllerinin parça boyut dağılımı analizleri 38, 53 ve 75 µm boyutlarında elekler kullanılarak yapılmıştır. Eleme, yaş eleme metoduna göre deiyonize su kullanılarak yapılmış, elenen fraksiyonlar 107 °C deki etüvde 24 saat kurutulmuş ve tartımları alınmıştır.

Şekil 1, Soma ve Yeniköy uçucu küllerinin elek analizi yapıldıktan sonra elde edilen kümülatif boyut dağılımını göstermektedir. Partikül boyutları k_1 ve k_2 Yeniköy ve Soma uçucu külleri için sırasıyla 100 ve 165 μm olarak bulunmuştur. Partikül boyutları tüm uçucu kül örneklerinde 500 μm 'nin altındadır.

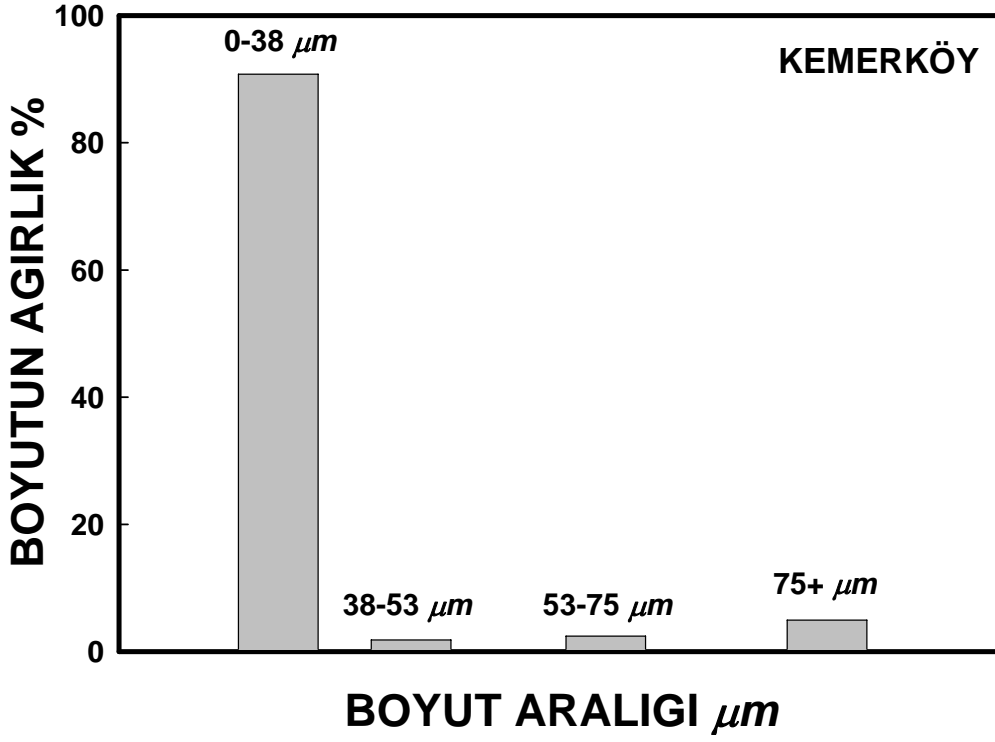


Şekil1.Yeniköy ve Soma Uçucu Küllerinin Kümülatif Partikül Boyut Dağılımı

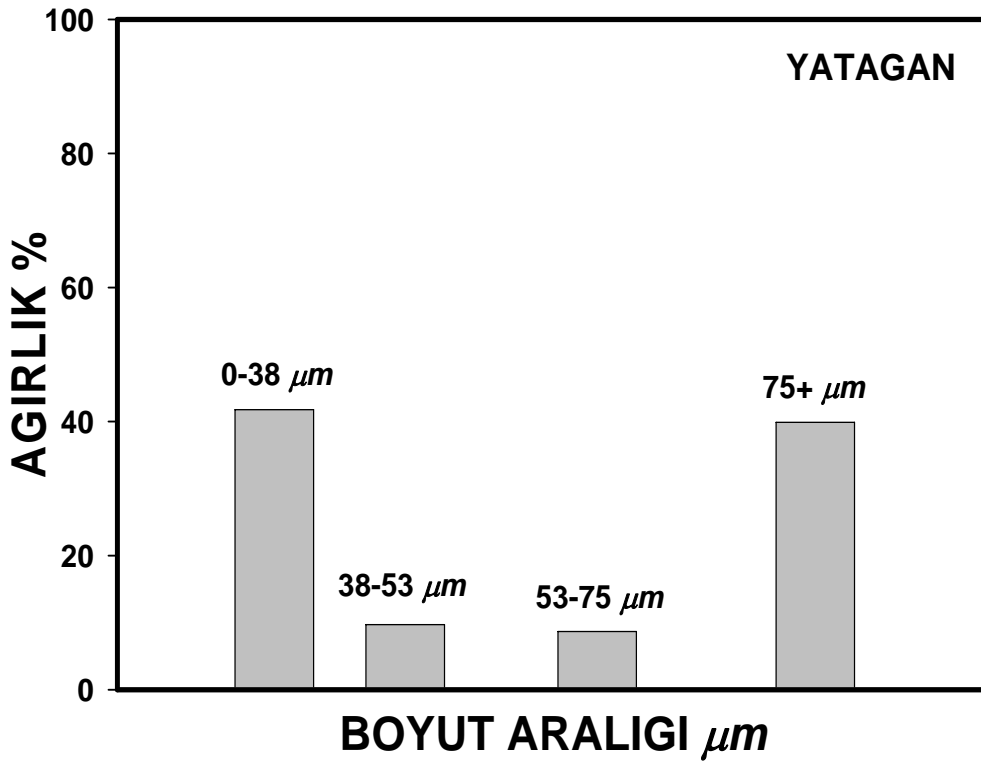
Elemeler sonucu elde edilen parça boyut dağılımları Kemerköy ve Yatağan külleri için boyut aralığına karşılık ağırlık yüzdesi olarak Şekil 2 ve 3 te gösterilmektedir. Aşağıdaki tabloda ise boyut aralıklarının ağırlıkları ayrıntılı biçimde verilmiştir.

Tablo 1. Kemerköy ve Yatağan külleri Partikül Boyut Dağılımı

KÜL / ELEK ARALIĞI	0-38 μm	38-53 μm	53-75 μm	75+ μm	Toplam
KEMERKÖY (gr)	36,63	0,73	0,99	2,00	40,35
KEMERKÖY (%)	90,79	1,81	2,44	4,96	100,00
YATAĞAN (gr)	20,19	4,69	4,19	19,28	48,35
YATAĞAN (%)	41,76	9,70	8,67	39,87	100,00



Şekil2. Kemerköy külünün partikül boyut dağılımı



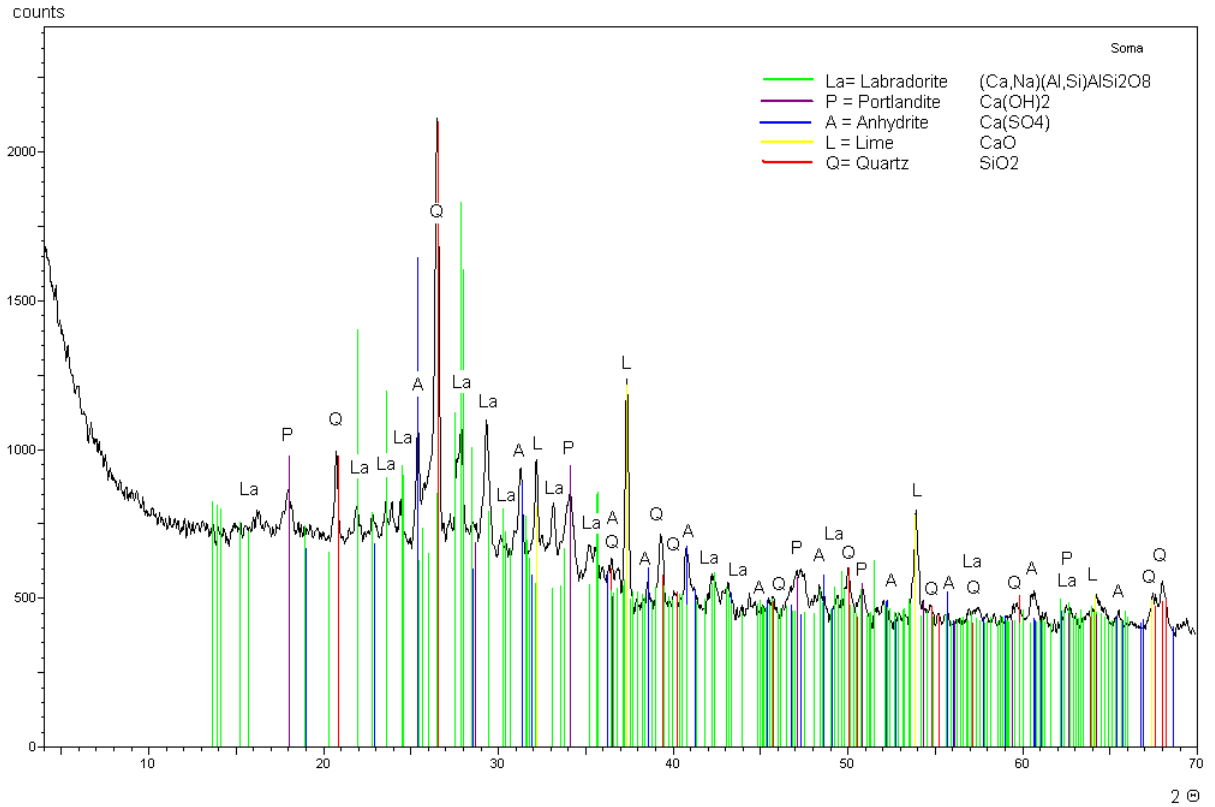
Şekil 3. Yatağan külünün partikül boyut dağılımı

2.2. XRD ANALİZLERİ (X-RAY DIFFRACTOMETRY)

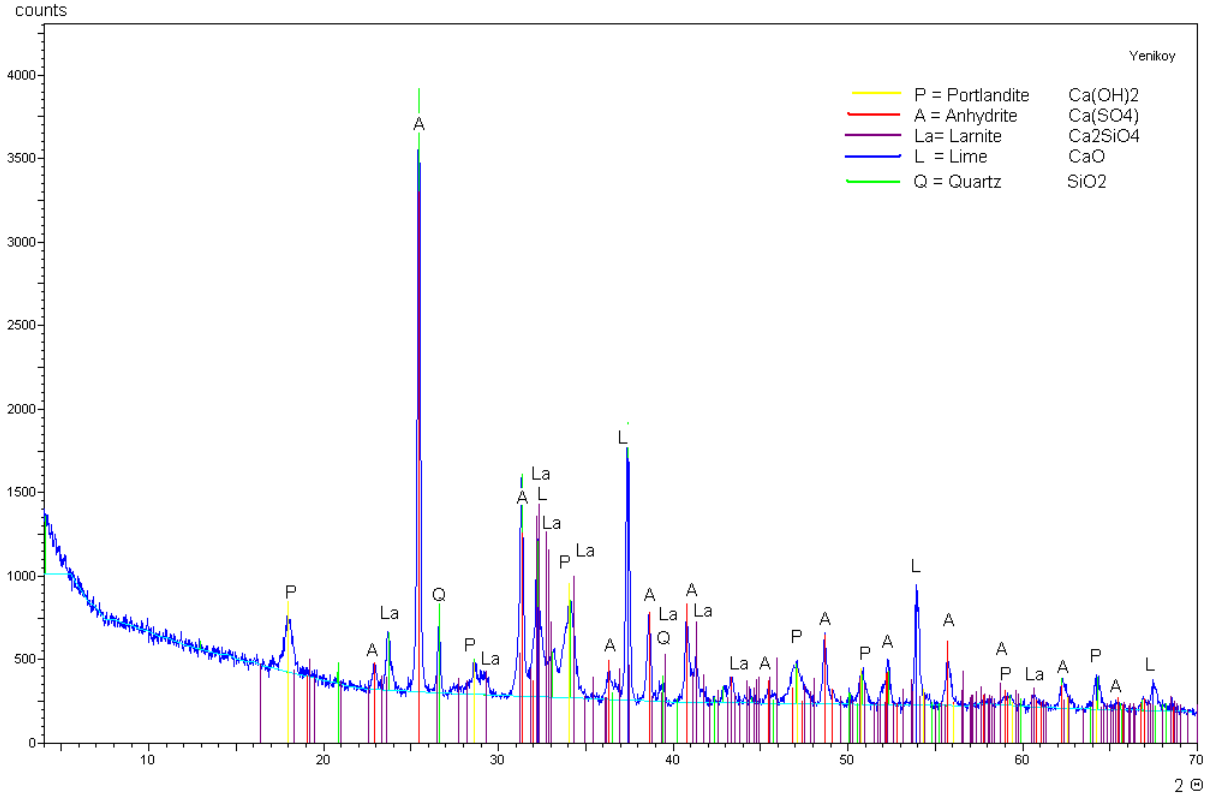
Kül numuneleri, mineralojik ve elementel içeriklerinin belirlenebilmesi için XRD ve SEM/EDX teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir. İki farklı kül örneği için XRD analiz sonuçları Şekil 4 ve 5 'de gösterilmektedir. X-ray çalışmaları kül örnekleri içerisinde labradorit, portlandit, anhidrit, larnit, kireç ve kuvars minerallerinin varlığını ortaya koymuştur. Her iki uçucu kül örneğinin mineralojik içeriği Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2. Numunelerin XRD Analizleri

Soma Külü	Labradorit, Portlandit, Anhidrit, Kuvars, Kireç
Yeniköy Külü	Larnit, Portlandit, Anhidrit, Kuvars, Kireç



Şekil 4. Soma Külünün XRD Grafiği

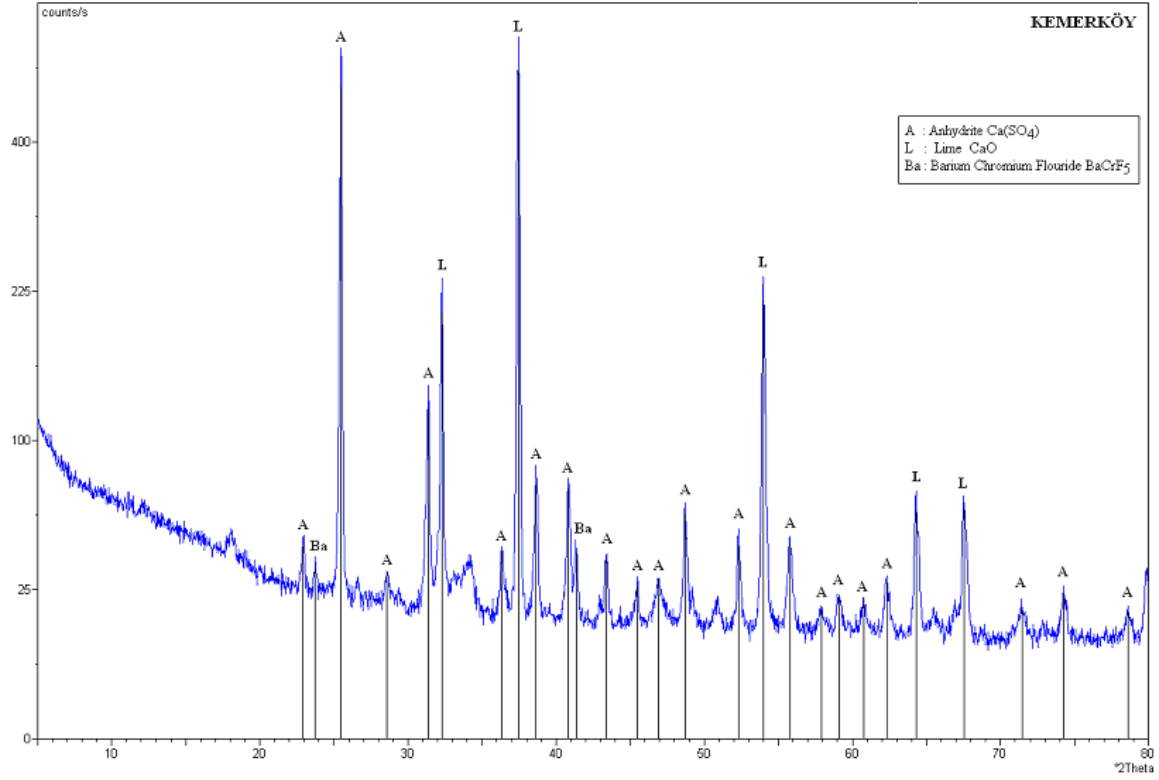


Şekil 5. Yeniköy Külünün XRD Grafiği

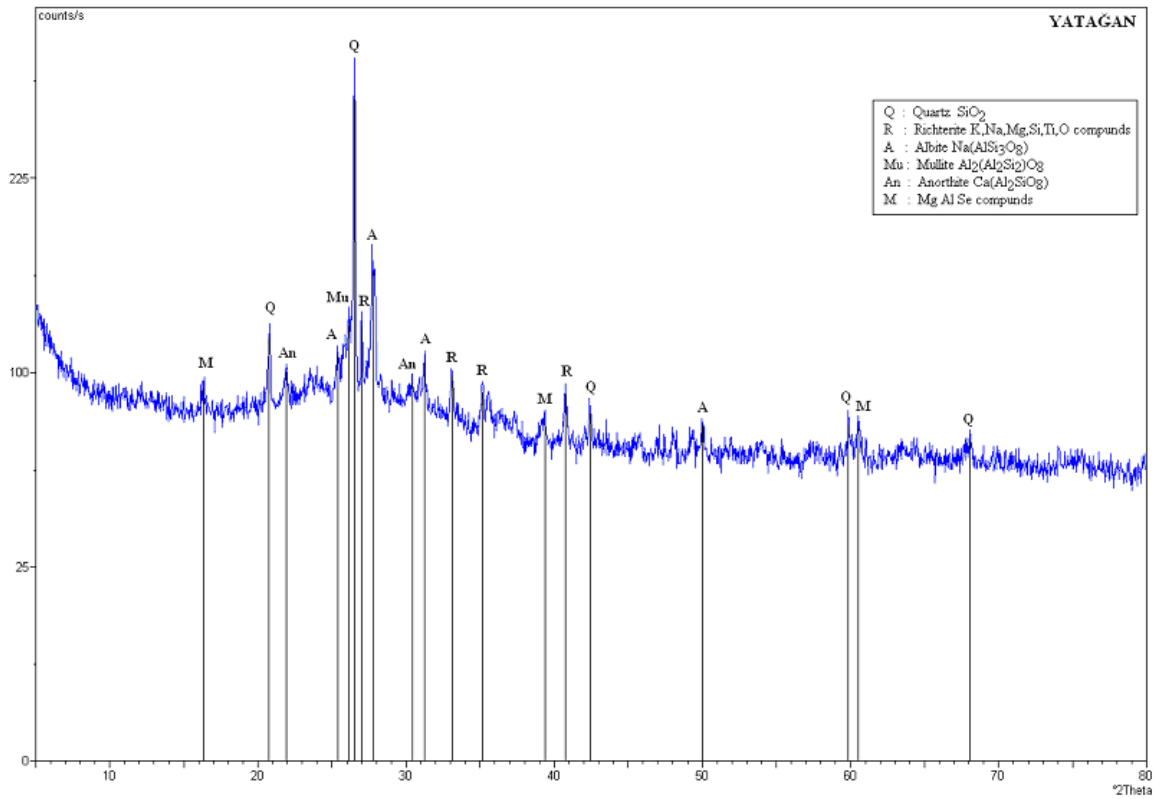
Kemerköy ve Yatağan kül örneklerinin minerolojik içeriği Tablo 3’de özetlenmiştir. Aşağıda yer alan grafiksel sonuçlara göre Kemerköy külünün Ca ağırlıklı olduğu gözlenmiştir. Yatağan külünde ise Quartz başta olmak üzere Al, Si ağırlıklı bileşiklerin bulunduğu saptanmıştır. Ayrıntılı analiz sonuçları ise Şekil 6 ve 7’de tepe noktaları belirtilerek verilmiştir.

Tablo3. Kemerköy ve Yatağan XRD analizleri

Kemerköy Külü	Lime, Anhydrite, Barium Chromium Flouride
Yatağan Külü	Quartz, Richterite, Albite, Mullite, Anorthite



Şekil6. Kemerköy külünün grafiksel XRD sonucu



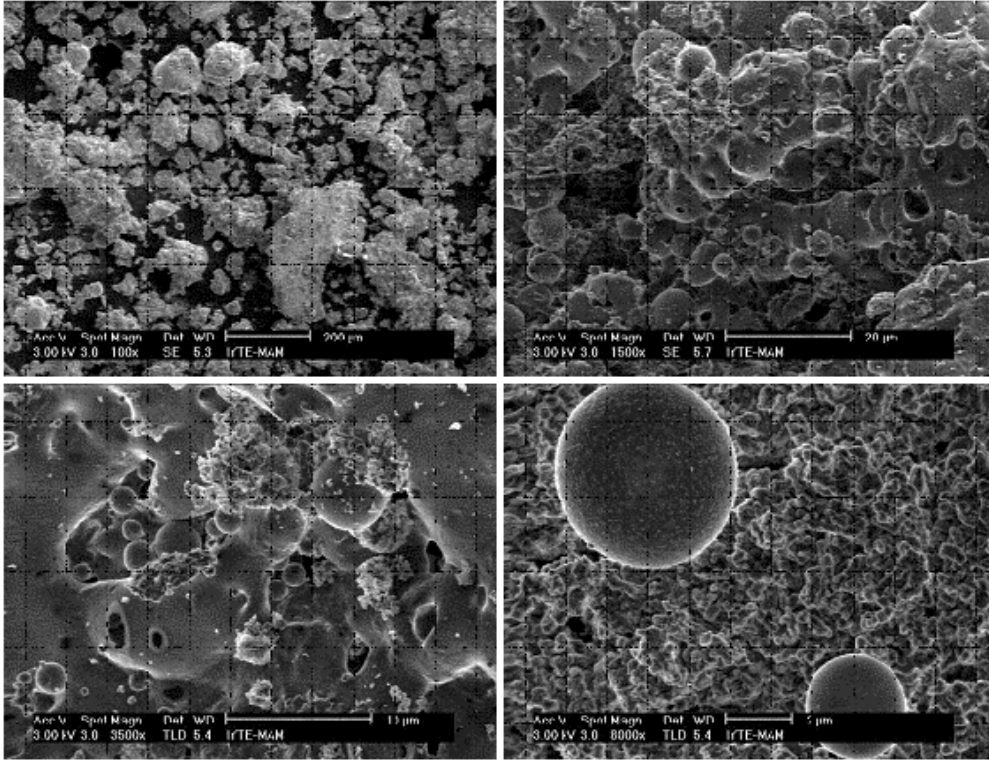
Şekil7. Yatağan külünün grafiksel XRD sonucu

2.3. SEM (TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU) ANALİZLERİ

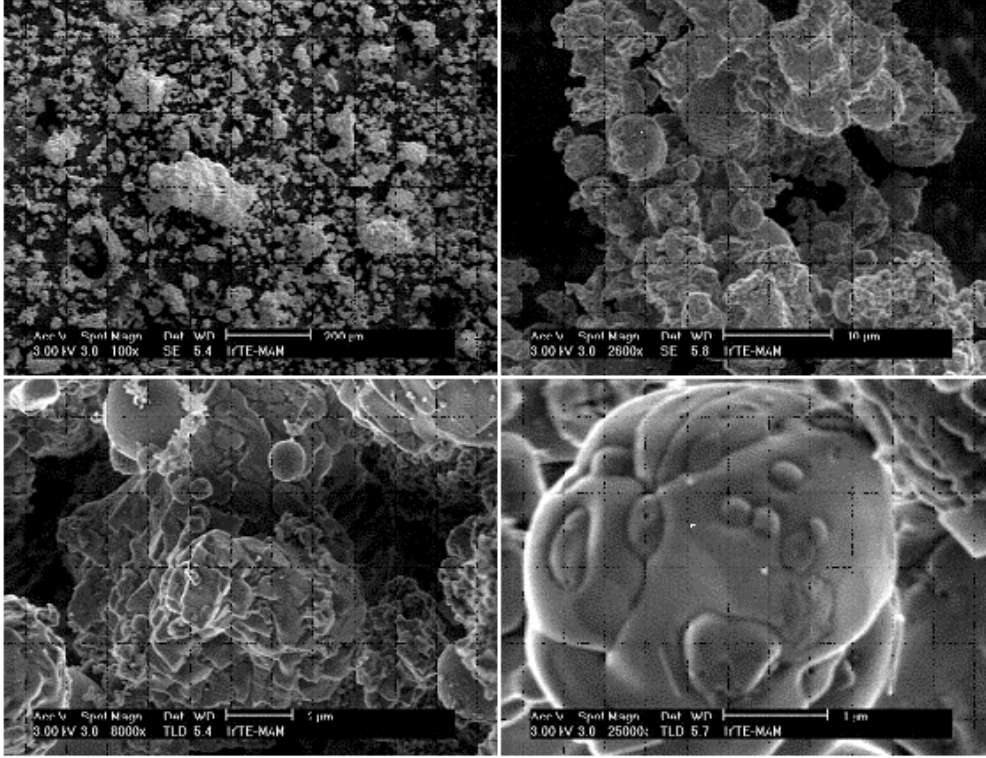
Kül numunelerinin üç boyutlu topografik görüntüleri SEM (Phillips XL-30S FEG) de SE dedektörü kullanılarak elde edilmiştir (İYTE-Malzeme Araştırma Merkezi). SEM analizi küllerin arasındaki yapısal farklılıkları belirtmektedir. Şekil 8, 9, 10 ve 11’de sunulan SEM görüntüleri kül örneklerinin morfolojisini ortaya koymaktadır.

Soma külünün (Şekil8) görüntülerinden düzensiz şekildeki aglomerasyonlara ek olarak azda olsa pürüzsüz küresel partiküller görülmektedir. Aglomerasyonun yüzeyi birçok küçük kanalı açığa çıkarır. Üçüncü resimde pürüzlü yüzeyde oldukça büyük bir partikül ve yaklaşık 2 µm çapında birçok iç kanal olduğu görülmektedir.

Yeniköy külünün (Şekil9) mikroskopik görüntüleri düzensiz boyuttaki partiküllerin varlığını ortaya çıkarmıştır. Küresel partiküllerin miktarı Soma külünde gözlenenenden daha az görülüp, pürüzlü partiküllerin aglomerasyonu daha çok gözlenmektedir. Yeniköy külünün yüzey pürüzlülüğünün Soma külünden daha fazla olduğu görülmektedir ve bu Yeniköy külünün yüzey alanının Soma külüne oranla daha fazla olmasının bir nedeni olabilir.



Şekil8. Soma Uçucu Külünün SEM Görüntüleri

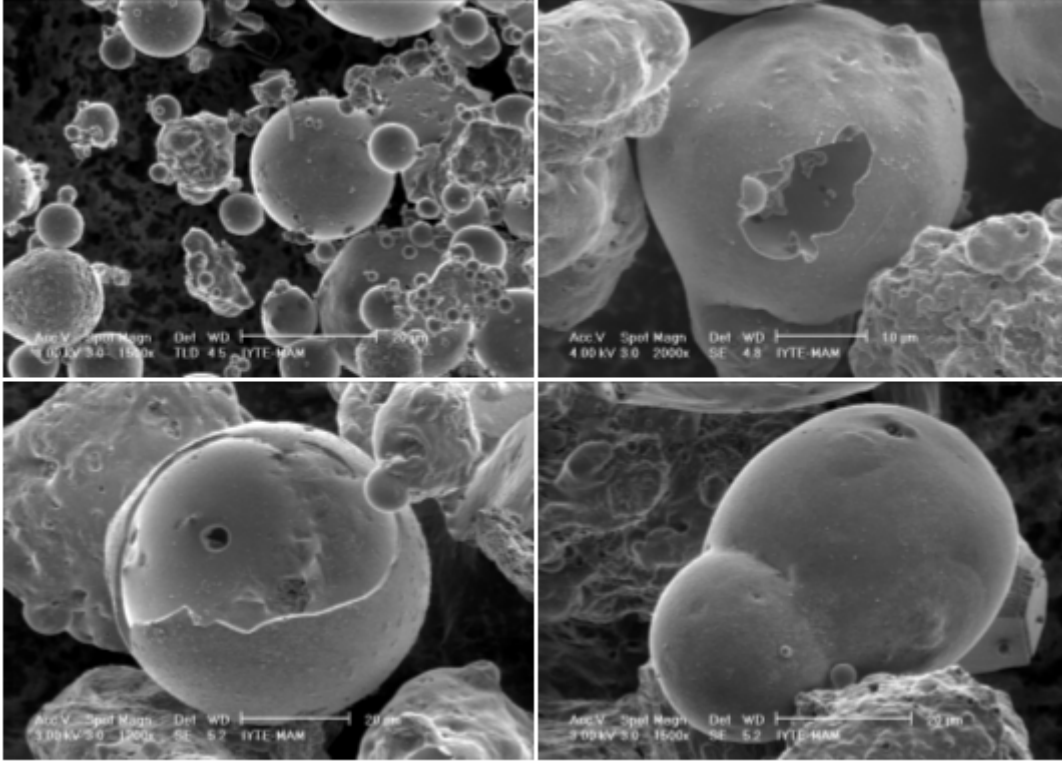


Şekil9. Yeniköy Uçucu Külünün SEM Görüntüleri

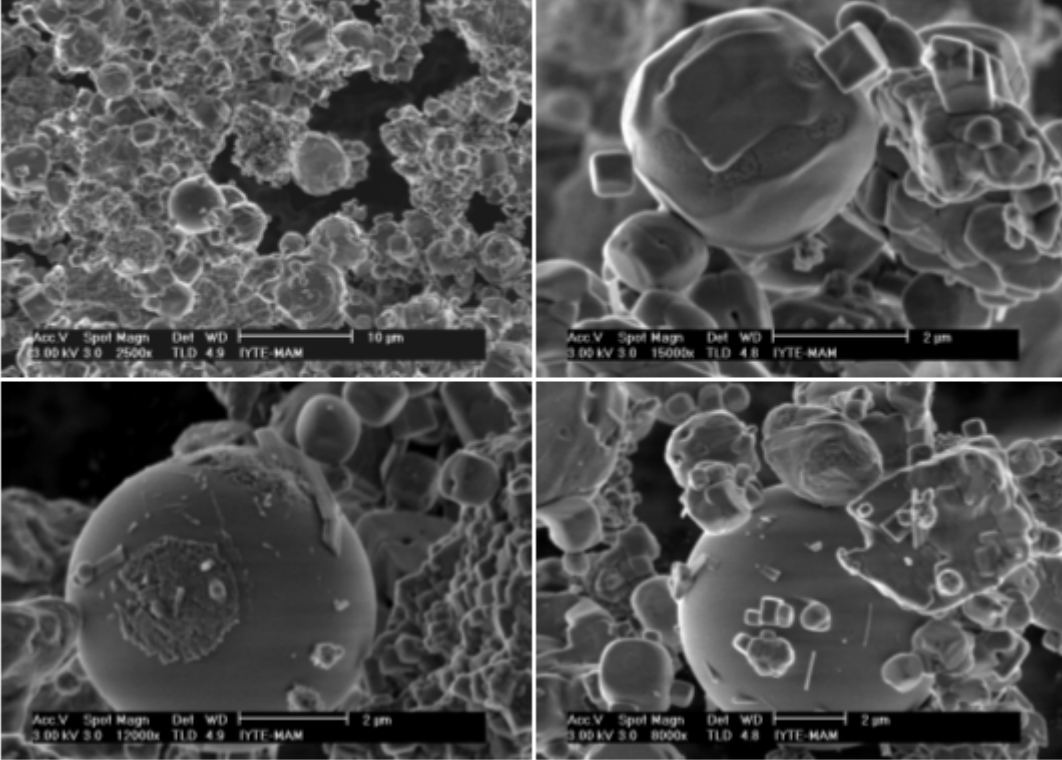
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılan mikroyapı incelemeleri, partikül boyutunun artmasıyla homojen bir dağılım sağlandığını göstermiş düşük boyutlu partiküllerin, partikül topklanmasına neden olduklarını ortaya çıkarmıştır.

Yatağan külü (Şekil10) çok sayıda küresel yapıdan oluşmuştur, hatta nano boyutta bile küresel morfolojik özellikler göstermektedir. Küresel yapı üzerindeki aglomerasyonlar fazla değildir ve yüzeyler hemen hemen pürüzsüzdür.

Kemerköy külünün (Şekil11) mikroskopik görüntüleri düzensiz boyuttaki partiküllerin varlığını ortaya çıkarmıştır. Küresel partiküllerin miktarı Yatağan külüne oranla oldukça az olup, pürüzlü partiküllerin aglomerasyonu oldukça fazladır. Bütün kül numuneleri arasında Yatağan külü en fazla pürüzsüz küresel partikül içeren (en düşük boyutlarda bile) küldür. Bu yapısal özelliklerin, küllerin yüzey alanı üzerine ve dolayısıyla adsorpsiyon mekanizmalarına oldukça önemli etkilerinin olacağı düşünülmektedir.



Şekil10. Yatağan Uçucu Külünün SEM görüntüleri



Şekil11. Kemerköy Uçucu Külünün SEM görüntüleri

2.4. EDX ANALİZLERİ

Tüm uçucu kül numunelerinde N, O, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe ‘nin atomic yüzdeleri ve bunların oksitlerinin moleküler yüzdelerinin EDX sonuçları spot analizi ile elde edilmiştir. Örneklerin yüzeylerinde birçok nokta seçilip her element için ortalama değerler hesaplanmıştır.

EDX sonuçları standart sapmalarıyla birlikte Soma ve Yeniköy külleri için Tablo 4 ve 5 ‘te görülmektedir. Bu sonuçlara göre Soma uçucu külünün Si, Ca ve Al oksitleri bakımından daha zengin olduğu, Yeniköy uçucu külünün ise yoğun olarak Ca ve S oksitlerinden oluştuğu görülmektedir.

Standart sapma değerleri kül örneklerinin yüzey heterojenliğinin belirleyicisi olarak kullanılabilirler. %5’in altındaki değerlere sahip elementler için hata EDX ölçümünün %50 ‘den daha fazla artmasından kaynaklanır.

Tablo 4. Atomik Yüzdelerin EDX Sonuçları

Numune	Element	% At 1	% At 2	% At 3	% At 4	% At 5	% At 6	% At 7	% At 8	Ort.	± S.D.
Soma Kül	N	9.27	11.23	16.80	13.56	16.63	13.36	11.93	11.58	13.05	2.63
	O	54.89	58.84	60.96	55.67	58.01	59.85	54.27	54.96	57.18	2.56
	Mg	1.31	0.97	0.44	0.79	0.59	0.95	0.97	1.11	0.89	0.28
	Al	9.13	7.59	0.85	4.18	1.66	2.36	4.43	12.14	5.29	3.97
	Si	13.12	12.31	1.03	5.94	1.76	5.92	8.44	16.26	8.10	5.47
	S	0.65	0.67	0.97	1.27	0.34	0.54	2.80	0.21	0.93	0.83
	K	0.98	0.75	0.29	0.63	0.36	0.46	0.96	0.69	0.64	0.26
	Ca	8.38	6.56	18.18	17.49	20.30	15.71	15.24	2.08	12.99	6.49
	Ti	0.28	0.23	0.00	0.00	0.00	0.09	0.18	0.11	0.11	0.11
	Fe	1.99	0.85	0.49	0.46	0.34	0.76	0.79	0.84	0.82	0.51
Yeniköy Kül	N	0.00	13.41	11.94	8.70	12.42	15.80	13.95	11.06	10.91	4.88
	O	61.46	53.33	57.96	56.10	62.81	58.71	51.23	54.61	57.03	3.98
	Mg	0.78	1.31	0.49	1.73	0.65	0.75	0.30	0.19	0.78	0.52
	Al	2.11	1.90	1.09	1.65	1.48	1.87	0.65	1.22	1.50	0.49
	Si	2.66	2.78	0.46	2.31	1.54	2.46	0.99	1.30	1.81	0.86
	S	9.12	6.81	10.68	6.63	4.20	5.50	3.30	11.95	7.27	3.07
	K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ca	23.02	19.64	17.02	22.05	16.17	14.68	29.23	19.04	20.11	4.65
	Ti	0.09	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.02	0.03
	Fe	0.75	0.82	0.33	0.84	0.72	0.23	0.35	0.59	0.58	0.24

Tablo 5. Moleküler Yüzdelerin EDX Sonuçları

Numune	Element	% Mol 1	% Mol 2	% Mol 3	% Mol 4	% Mol 5	% Mol 6	% Mol 7	% Mol 8	Ort.	± S.D.
Soma Kül	N ₂ O ₅	12.12	16.88	27.47	17.94	24.47	20.34	14.59	15.85	18.71	5.14
	MgO	3.93	3.22	1.49	2.32	1.85	3.04	2.74	3.65	2.78	0.85
	Al ₂ O ₃	13.63	12.57	1.43	6.15	2.59	3.77	6.23	19.62	8.25	6.37
	SiO ₂	38.58	40.34	3.50	17.34	5.51	18.87	23.51	50.96	24.83	17.05
	SO ₃	1.89	2.18	3.29	3.69	1.06	1.72	7.73	0.64	2.78	2.25
	K ₂ O	1.44	1.23	0.49	0.92	0.57	0.73	1.33	1.09	0.98	0.36
	CaO	24.64	21.44	61.49	50.97	63.41	50.03	42.27	6.51	40.10	20.49
	TiO ₂	0.82	0.76	0.00	0.00	0.00	0.30	0.51	0.35	0.34	0.33
Yeniköy Kül	Fe ₂ O ₃	2.94	1.39	0.83	0.67	0.53	1.21	1.09	1.33	1.25	0.75
	N ₂ O ₅	0.00	15.52	15.37	10.56	20.47	22.76	15.38	12.51	14.07	6.91
	MgO	2.10	3.51	1.42	4.59	2.19	2.40	0.75	0.50	2.18	1.37
	Al ₂ O ₃	2.84	2.53	1.57	2.19	2.49	2.98	0.81	1.62	2.13	0.74
	SiO ₂	7.17	7.39	1.33	6.09	5.17	7.82	2.46	3.44	5.11	2.45
	SO ₃	24.57	18.05	30.84	17.48	14.13	17.40	8.16	31.47	20.26	8.11
	K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CaO	62.05	51.92	48.90	57.98	54.33	46.28	72.02	49.56	55.38	8.45
	TiO ₂	0.26	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.06	0.10
Fe ₂ O ₃	1.02	1.08	0.47	1.11	1.21	0.36	0.42	0.76	0.80	0.35	

Kemerköy ve Yatağan küllerinin sonuçları ise atomik ağırlık yüzdeleri ve moleküler yüzdeleri olarak Tablo 6 ve 7’de verilmektedir.

Bu sonuçlara göre Kemerköy külünün yoğunluklu Ca, Al, Si ve Mg oksitleri içerdiği ve S oranının oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Yatağan külü ise çok fazla Ca içermemekle beraber, yüksek Al ve Si içeriğine sahiptir. Ca oksitleri açısından Kemerköy ve daha önce incelenen Yeniköy külüne göre oldukça fakirdir.

Tablo 6. Kemerköy külü EDX sonuçları (wt %)

Element	1	2	3	4	5	6	Ort.	Std.sap.
C	12.15	4.24	5.13	29.17	14.92	6.56	12.03	9.38
O	30.69	32.59	34.65	28.39	31.06	36.08	32.24	2.80
Na	0.55	0.63	0.57	0.53	0.65	0.63	0.59	0.05
Mg	1.26	0.99	0.73	0.77	0.73	1.17	0.94	0.23
Al	1.37	0.93	0.62	0.50	0.67	1.07	0.86	0.33
Si	1.62	0.83	3.36	0.74	1.28	1.37	1.53	0.95
S	12.28	16.44	16.74	14.51	16.17	14.70	15.14	1.68
K	1.03	0.95	1.13	0.69	0.64	0.67	0.85	0.21
Ca	33.96	42.40	35.97	24.70	31.92	36.91	34.31	5.88
Fe	5.09	0.00	1.10	0.00	1.98	0.83	1.50	1.91

Tablo 7. Kemerköy külü EDX sonuçları (at %)

Element	1	2	3	4	5	6	Ort.	Std.sap.
C	22.67	8.58	10.03	45.07	26.63	12.47	20.91	13.86
O	42.99	49.48	50.86	32.92	41.62	51.53	44.90	7.19
Na	0.53	0.67	0.59	0.43	0.61	0.63	0.58	0.09
Mg	1.16	0.99	0.70	0.59	0.64	1.10	0.86	0.25
Al	1.14	0.84	0.54	0.34	0.53	0.91	0.72	0.30
Si	1.29	0.72	2.81	0.49	0.97	1.11	1.23	0.82
S	8.59	12.45	12.26	8.40	10.81	10.47	10.50	1.74
K	0.59	0.59	0.68	0.33	0.35	0.39	0.49	0.15
Ca	18.99	25.69	21.08	11.44	17.07	21.04	19.22	4.77
Fe	2.04	0.00	0.46	0.00	0.76	0.34	0.60	0.76

Tablo 8. Yatağan külü EDX sonuçları (wt %)

Element	1	2	3	4	5	6	Ort.	Std.sap.
C	4.80	5.05	6.18	8.64	9.30	7.10	6.85	1.85
O	36.92	31.05	38.27	39.75	40.14	36.44	37.10	3.31
Na	0.58	0.71	0.97	3.32	1.07	1.00	1.28	1.02
Mg	1.38	1.86	1.16	1.10	1.78	1.85	1.52	0.35
Al	13.71	8.67	12.25	12.29	10.68	14.72	12.05	2.16
Si	21.55	11.74	24.55	21.85	20.15	18.66	19.75	4.39
S	1.43	4.66	1.32	1.10	1.60	1.85	1.99	1.33
K	3.74	3.76	5.69	1.97	2.63	2.65	3.41	1.32
Ca	6.43	17.17	3.45	4.22	5.42	8.06	7.46	5.03
Fe	9.45	15.34	6.15	5.75	7.22	7.67	8.60	3.55

Tablo 9. Yatağan külü EDX sonuçları (at %)

Element	1	2	3	4	5	6	Ort.	Std.sap.
C	8.81	10.12	10.93	14.62	15.81	12.68	12.16	2.70
O	50.89	46.75	50.81	50.49	51.21	48.85	49.83	1.72
Na	0.56	0.75	0.89	2.94	0.95	0.93	1.17	0.88
Mg	1.26	1.84	1.01	0.92	1.50	1.63	1.36	0.36
Al	11.21	7.73	9.64	9.26	8.08	11.70	9.60	1.61
Si	16.92	10.06	18.57	15.81	14.65	14.25	15.04	2.90
S	0.99	3.50	0.87	0.70	1.02	1.24	1.39	1.05
K	2.11	2.32	3.09	1.02	1.37	1.45	1.89	0.76
Ca	3.54	10.32	1.83	2.14	2.76	4.32	4.15	3.16
Fe	3.73	6.62	2.34	2.09	2.64	2.95	3.40	1.68

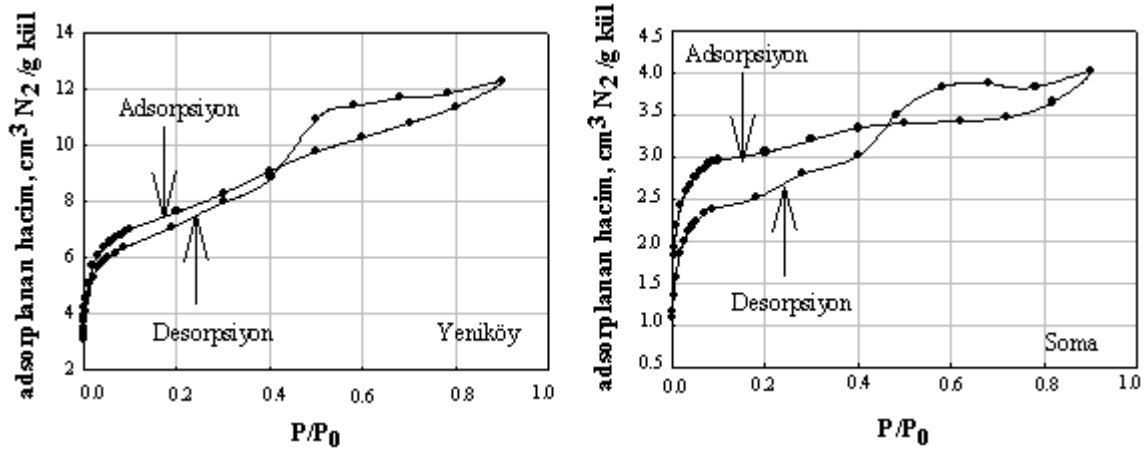
2.5. YÜZEY ALANI ANALİZİ

Uçucu küllerin yüzey alan özellikleri Tablo 10 da özetlenmiştir. Yüzey alanı BET ve Langmuir metotları kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 10. Uçucu Küllerin Yüzey Alanı Analiz Sonuçları

Uçucu Küller	Yüzey Alanı (m ² /g)		Mikro gözenek Alanı (m ² /g), t-method	Ortalama gözenek Çapı (Å), BET	Gözenek Hacmi (cm ³ /g), t-method
	BET	Langmuir			
Soma	9.6	13.8	7.2	25.8	0.004
Yeniköy	25.2	35.3	11.1	30.1	0.006
Kemerköy	7.2	10.3	-	2.75	0.005
Yatağan	2.6	5.2	-	-	-

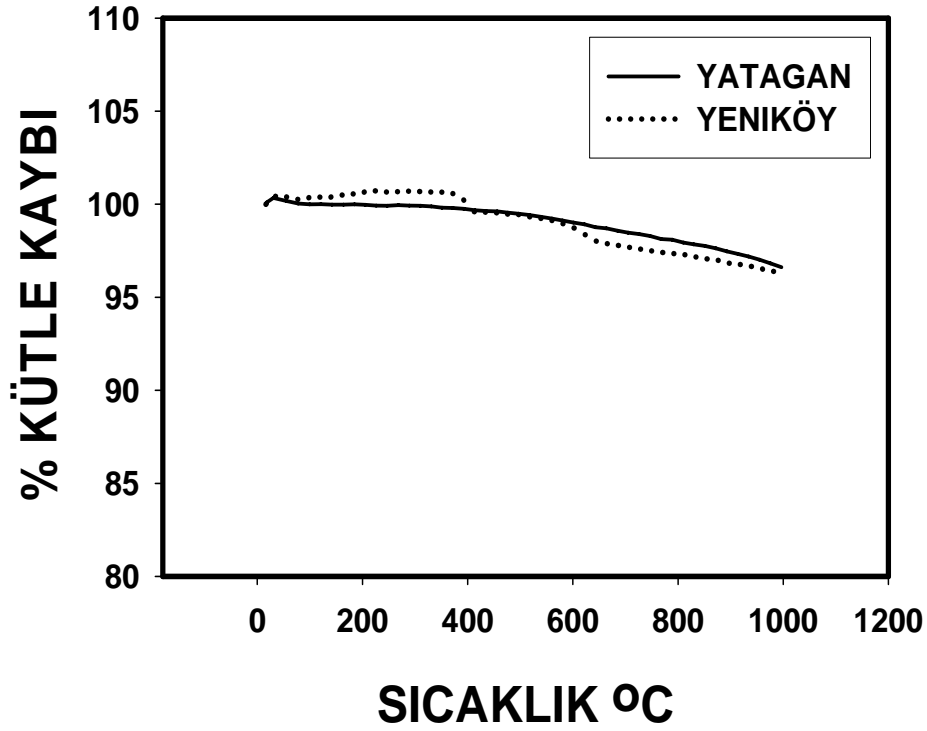
Yüzey alanının bulunması için yapılan analiz sonucunda Yeniköy uçucu külünün yüzey alanının diğer küllere göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Tablo 10'da görüldüğü gibi Yeniköy uçucu külü daha fazla mikro gözenek hacmi içermektedir ve bu çok düşük P/P₀ değerinde Azot adsorpsiyon miktarının (Şekil 12) hızlı artışının bir kanıtıdır. Küllerin yüzey alanları, adsorpsiyon kapasiteleri hakkında ön bilgi vermektedir. Buna göre Yeniköy külünün en yüksek, Yatağan külünün ise en düşük kapasitede olduğu söylenebilir.



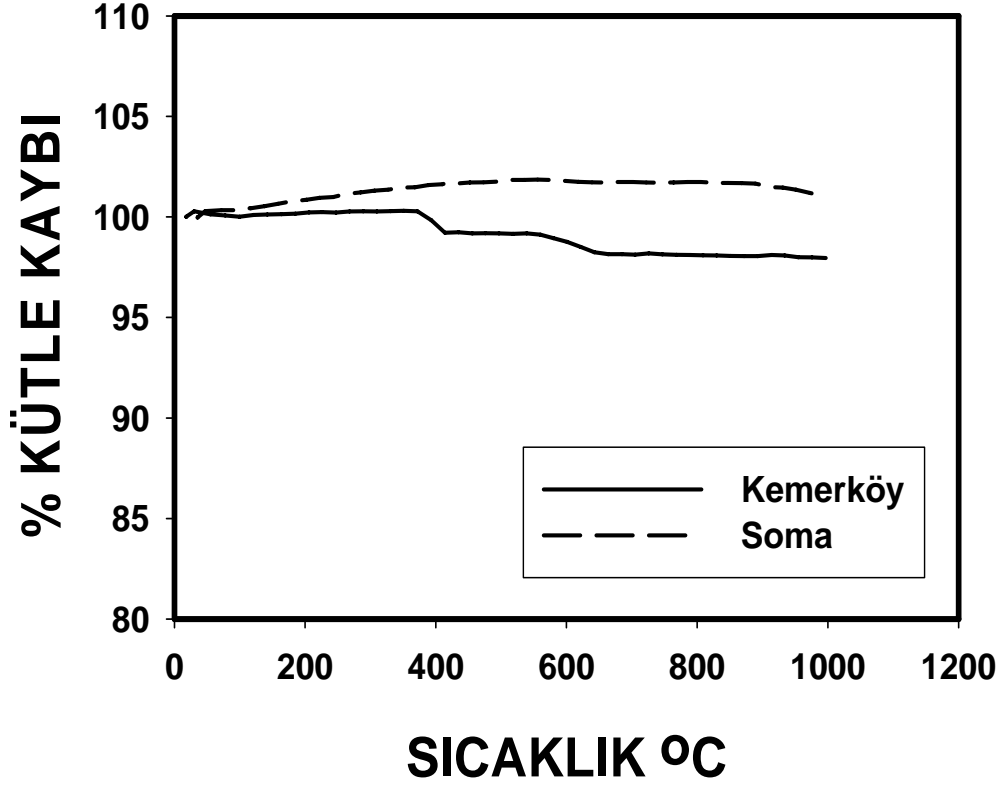
Şekil12. Uçucu kül örnekleri için N₂ adsorpsiyon izotermi

2.6. TERMAL GRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) SONUÇLARI

TGA analizleri enstitümüzdeki Labsys-Seteram (TG-DTA/DSC) cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, küllerdeki yüzde kütle kaybını, nem ve uçucu madde miktarını analiz etmek amacı ile 0°C den 1000 °C ye artan sıcaklık koşulunda termobalans ile ölçüm yapmaktadır. Ölçüm sırasında 10 °C / dk artışı izlenmiştir. Sonuçlar Şekil 13 ve 14'te gösterilmektedir.



Şekil13. Yatağan ve Yeniköy külünün TGA analiz grafiği

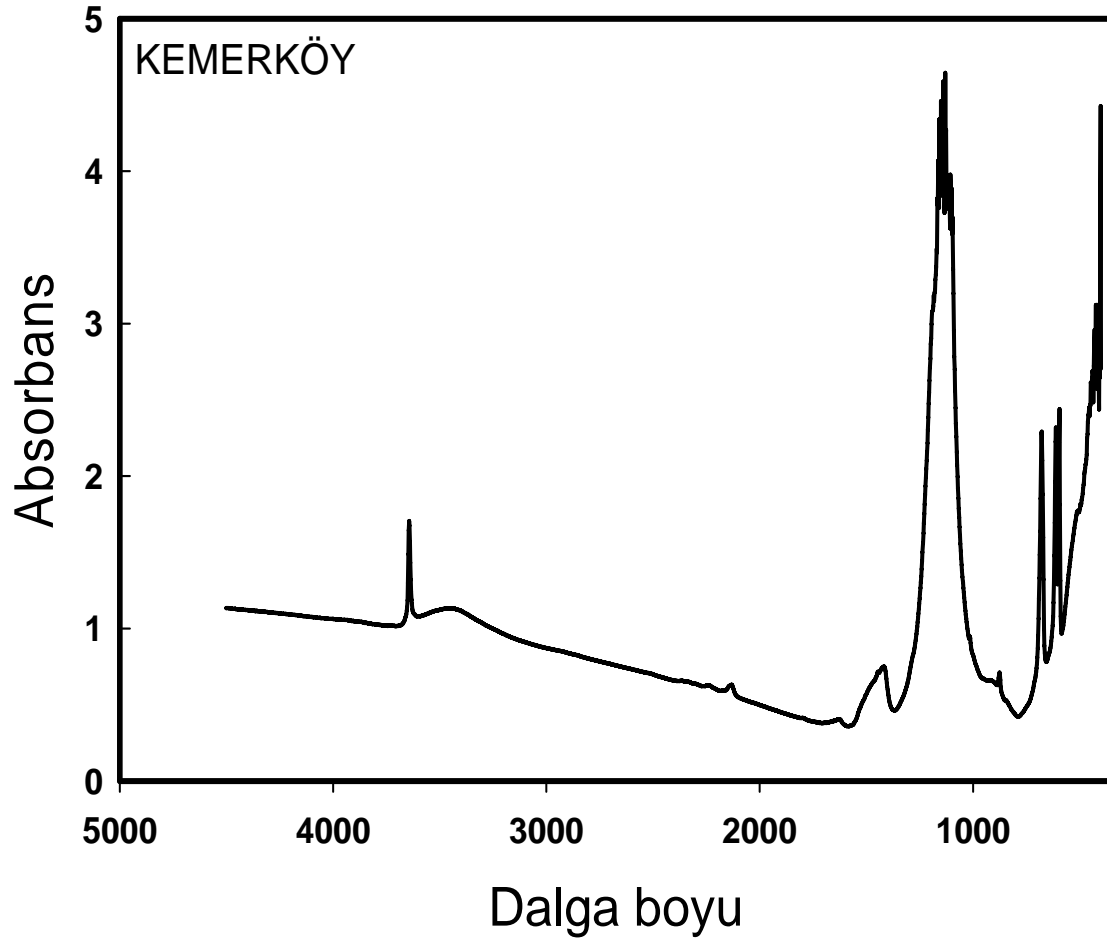


Şekil14. Soma ve Kemerköy külünün TGA analiz grafiği

Şekil 13 ve 14'e bağlı olarak, 200 °C ye kadar olan kısımlarda serbest su molekülleri ve 400 °C ye kadar olan kısımlarda ise bağlı su molekülleri ortamdan uzaklaşmıştır. Tüm grafikler için yaklaşık olarak 700 °C den sonra kayıda değer bir düşüş gözlenmemiştir. Sonuç olarak 1000 °C ye kadar ısıtıldıklarında tüm küllerde toplam kütle kaybı %2–4 arasındadır.

2.7. FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) ANALİZLERİ

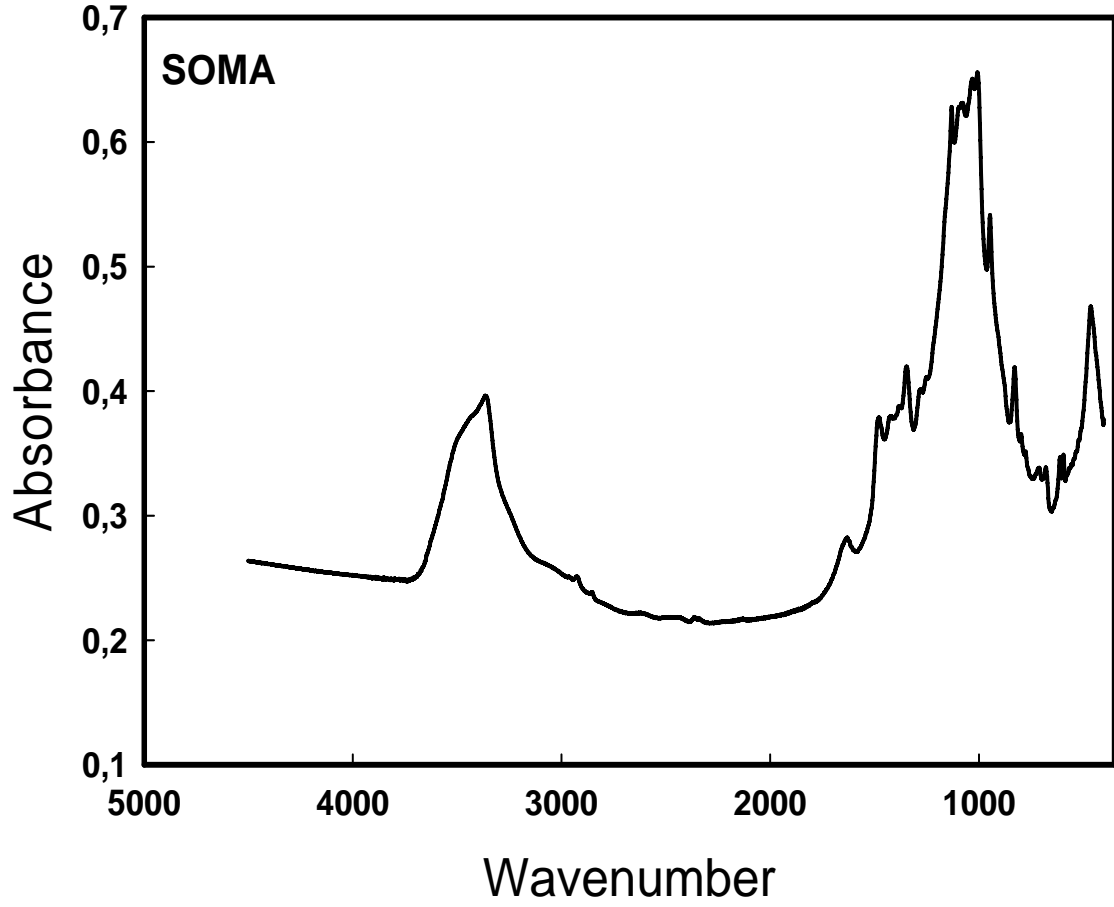
Kızılötesi soğurma (IR) ölçümleri enstitümüz dahilinde yer alan Fourier Transform IR (FTIR) Spectrophotometer (Shimduz, 8201) cihazı aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. 4 külünde analizleri eksiksiz olarak yapılmıştır ve grafiksel sonuçlar Şekil 15–18 arası gösterilmiştir. Küllerin analizleri dalga boyuna karşılık soğurganlık terimleri ile çizdirilmiştir. Dalga boylarının belirttikleri bağlar şekillerin altındaki tablolarda ayrıntılı bir şekilde açıklanmışlardır.



Şekil15. Kemerköy külünün FTIR analiz grafiği

Tablo 11. Kemerköy külü FTIR sonuçları

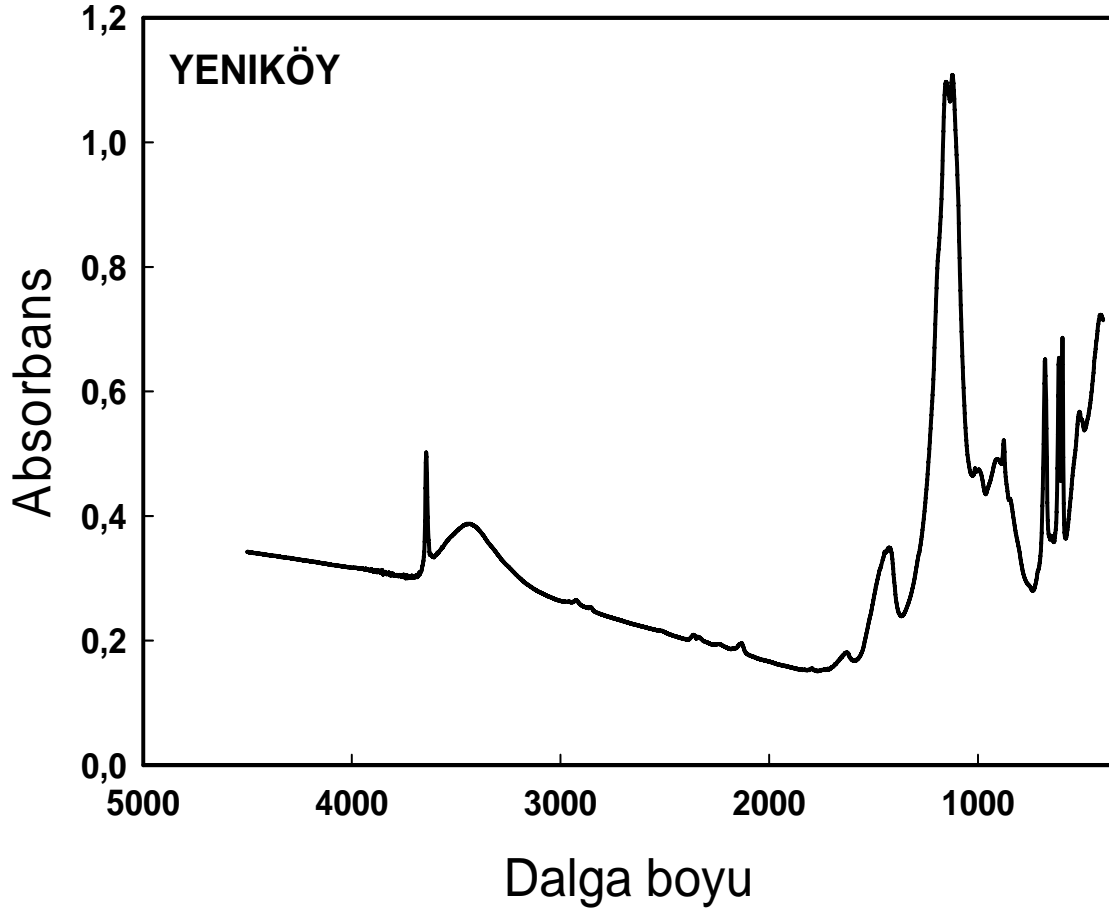
Dalga Boyu	Açıklama
3641 cm ⁻¹	OH gerilme vibrasyonu, serbest OH
1417 cm ⁻¹	CH bükülme vibrasyonu, CH ₂
677 cm ⁻¹	CH bükülme vibrasyonu, -CH=CH-(cis)



Şekil16. Soma külünün FTIR analiz grafiği

Tablo 12. Soma külü FTIR sonuçları

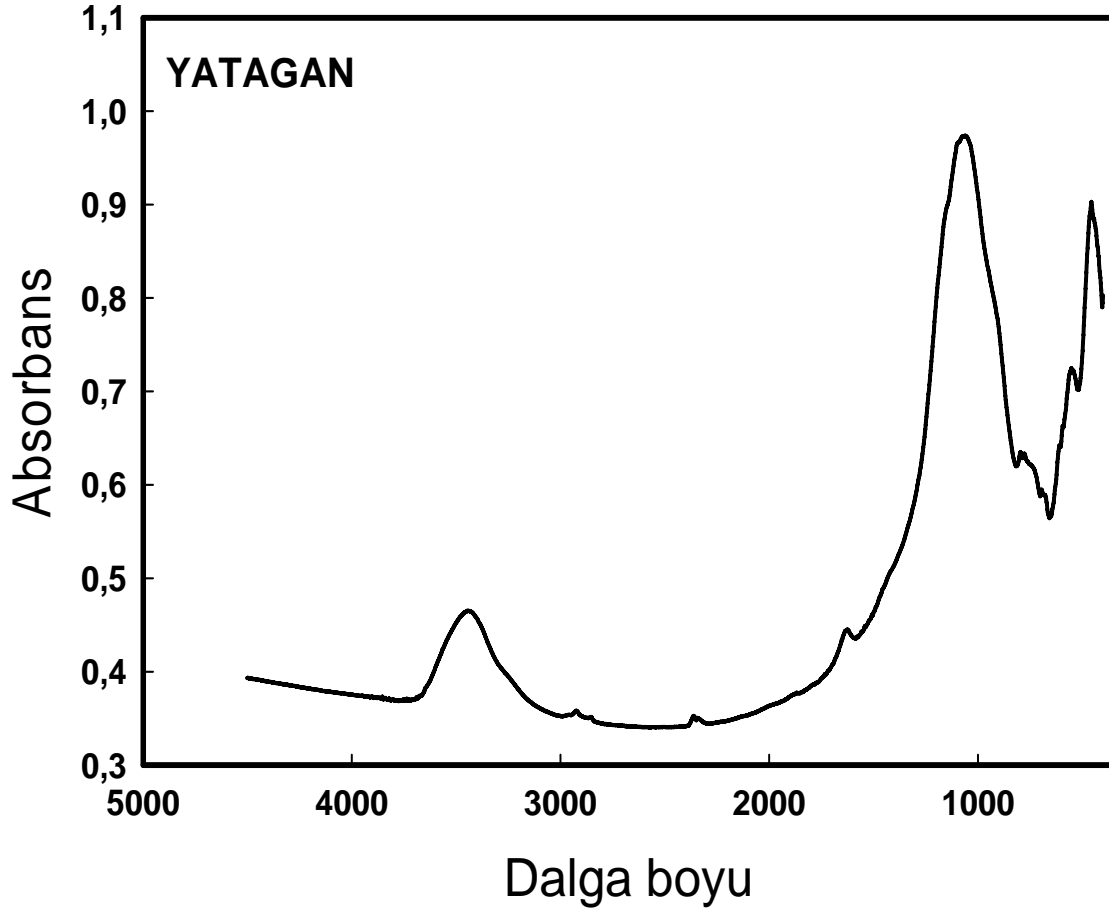
Dalga Boyu	Açıklama
3363 cm ⁻¹	OH gerilme vibrasyonu, Moleküller arası H bağları
1630 cm ⁻¹	C=C gerilme vibrasyonu, birleşik olmayan
1077 cm ⁻¹	Si-O bükülme vibrasyonu
1006 cm ⁻¹	Si-O bükülme vibrasyonu
947 cm ⁻¹	Al-OH bükülme vibrasyonu
463 cm ⁻¹	Si-O-Si ve Si-O-Al vibrasyonu



Şekil17. Yeniköy külünün FTIR analiz grafiği

Tablo 13. Yeniköy külü FTIR sonuçları

Dalga Boyu	Açıklama
3641 cm ⁻¹	OH gerilme vibrasyonu, serbest OH
3436 cm ⁻¹	OH gerilme vibrasyonu, Moleküller arası H bağları
1628 cm ⁻¹	C=C gerilme vibrasyonu, birleşik olmayan
1121 cm ⁻¹	Si-O bükülme vibrasyonu
1149 cm ⁻¹	Si-O-Si and Si-O-Al vibrasyonu
904 cm ⁻¹	CH bükülme vibrasyonu, -CH=CH ₂
677 cm ⁻¹	CH bükülme vibrasyonu, -CH=CH-(cis)



Şekil18. Yatağan külünün FTIR analiz grafiği

Tablo 14. Yatağan külü FTIR sonuçları

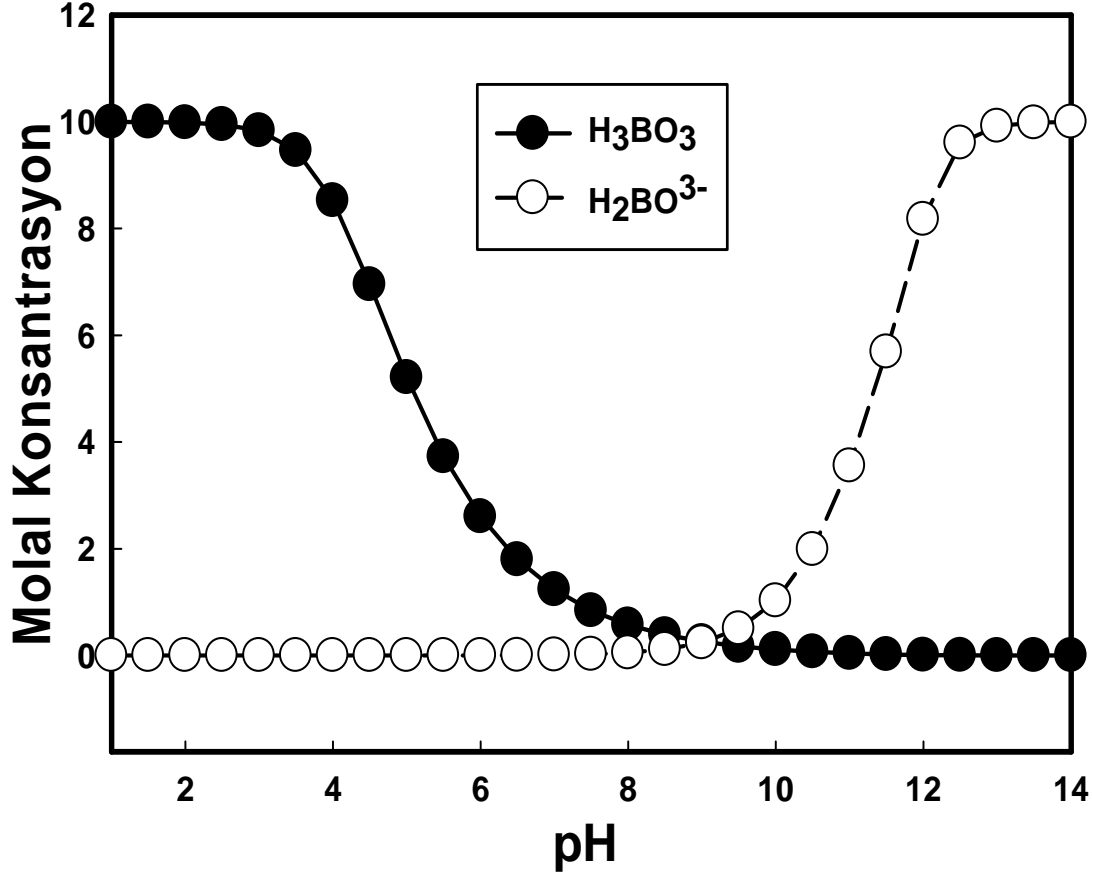
Dalga Boyu	Açıklama
3441 cm^{-1}	OH gerilme vibrasyonu, Moleküller arası H bağları
1624 cm^{-1}	C=C gerilme vibrasyonu, birleşik
1059 cm^{-1}	C-OH gerilme vibrasyonu
1121 cm^{-1}	Si-O-Al bileşik vibrasyonu
1149 cm^{-1}	Si-O-Al bileşik vibrasyonu

3. “BATCH” ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Tüm adsorpsiyon deneylerinde kullanılan suni atık sular, Enstitümüz de bulunan Millipore 18,2 MΩ su saflaştırma cihazından elde edilen saf su ile hazırlanmıştır. Burdaki amaç eser miktarda da olsa sudan gelebilecek ppm ya da ppb seviyesindeki safsızlıkları engellemektir. Batch adsorpsiyon deneyleri sıcaklık kontrollü Gerhardt model bir çalkalayıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Önceden belirlenmiş zamanlarda kül ile borlu suyun karıştığı ortamdan örnekler alınmış ve bu su örnekleri Enstitümüz dahilinde bulunan AGILENT 7500 ICP – MS cihazı ile analiz edilerek suda kalan bor konsantrasyonları belirlenmiştir. Suda kalan bor konsantrasyonları toplam bor konsantrasyonundan çıkarılarak kül tarafından tutulan bor konsantrasyonu bulunmuştur. Bu miktar aynı zamanda sudan uzaklaştırılan miktara eşit olacaktır.

3.1. BORUN SU İÇİNDE BULUNUŞ FORMLARI

Öncelikle borun su içinde pH'a bağlı olarak bulunuş formları Visual Minteq programı kullanılarak elde edilmiş ve Şekil 19'da verilmiştir. Bu şekilde, adsorpsiyon çalışmalarının yapıldığı natürel pH (11–13) değerinde ortamdaki H_3BO_3 'ten kaynaklanan bor konsantrasyonu sıfıra yakın iken $H_2BO_3^-$ 'den gelen konsantrasyonun arttığı gözlenmiştir.

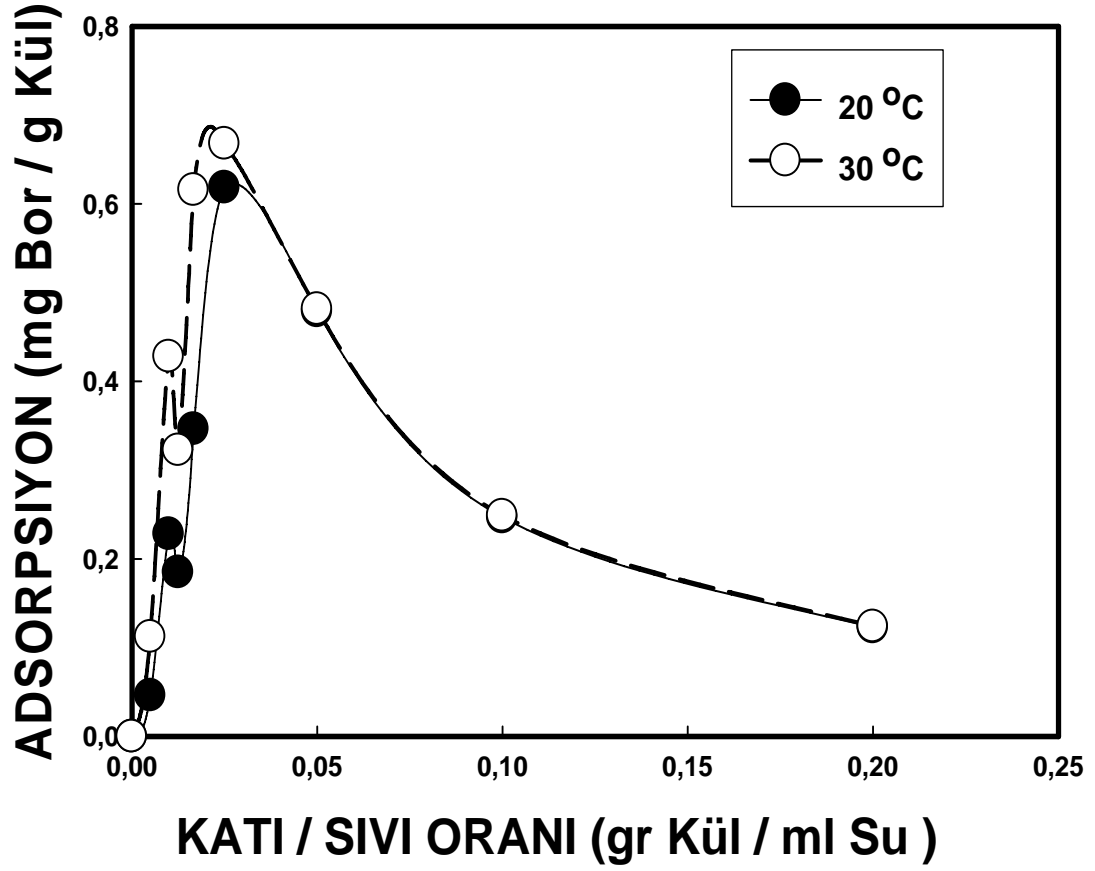


Şekil19. Bor konsantrasyonunun pH'a göre değişimi

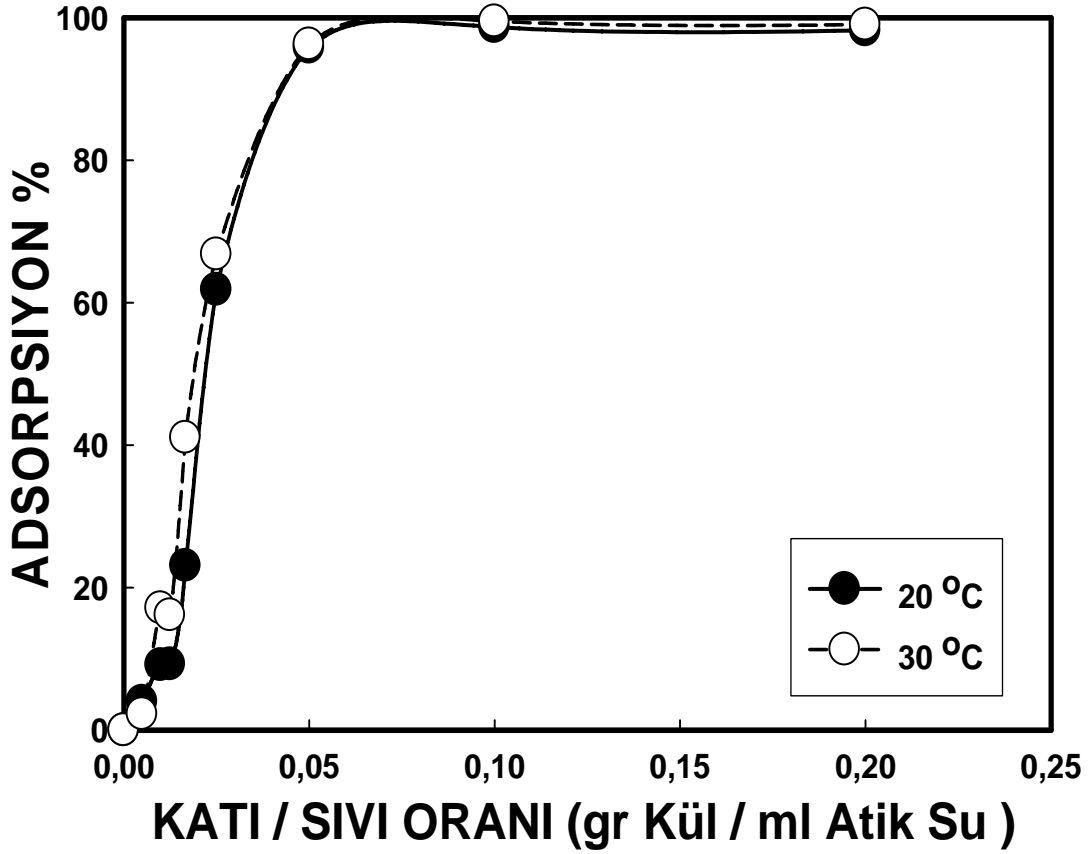
3.2. BORUN SUDAN UZAKLAŞTIRILMASINDA KATI/SIVI ORANININ ETKİSİ

Bu deneyler doğal pH (11–13) de Soma külü kullanılarak iki ayrı sıcaklıkta yapılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Şekil 20, bir gram külün tuttuğu borun (mg) katı/sıvı oranının değişmesi ile nasıl değiştiğini gösterirken, Şekil 21 sudan uzaklaştırılan bor yüzdesine katı/sıvı oranının etkisini vermektedir. Görüldüğü gibi, sabit bor konsantrasyonunda (25 ppm) ortamda bulunan katı miktarının yani yüzey alanının artması ile adsorpsiyon miktarı artmış ve belirli bir miktardan sonra katı miktarı artışı ile adsorpsiyon değişmemiştir. Bunun nedeni ortamda yani suda kül yüzeyine gidecek bor kalmamıştır. Buda bize külün yeterli yüzey alanı verildiği takdirde borun mutlaka tutunacağını göstermektedir. Yani tutunmaması için bir neden yoktur. Ancak bu deneyler sadece 6 gün gibi sabit bir zaman periyodu için yapılmıştır, tüm borun kül tarafından tutulması için, 6 gün için

belirlenen katı/sıvı oranı başka bir zaman süresi için farklı olabilir. Yani daha az zamanlarda daha yüksek iken daha fazla zamanlarda daha azdır.



Şekil20. Borun Soma külüne tutunmasında katı/sıvı oranı etkisi
(25 ppm bor konsantrasyonu, Natürel pH, 6 gün)



Şekil21. Soma külünde katı/sıvı oranı etkisi (25 ppm bor, Natürel pH, 6 gün)

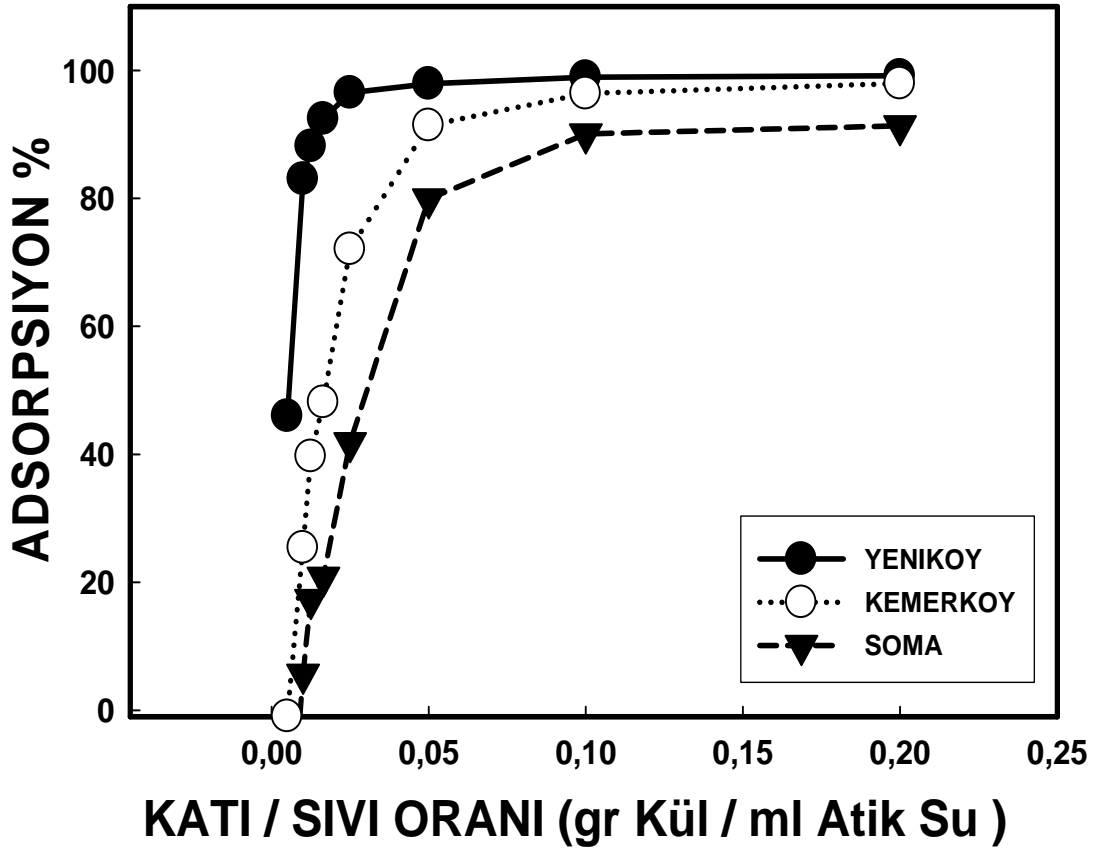
3.3. BORUN SUDAN UZAKLAŞTIRILMASINDA KATI/SIVI ORANININ ETKİSİNİN DEĞİŞİK PARAMETRELERLE İNCELENMESİ

Katı sıvı oranının incelenmesi deneyleri, tüm küller için 50 ve 25 ppm olmak üzere 2 ayrı bor konsantrasyonunda yapılmıştır. 25 ppm için 27 gün ve 50 ppm için 26 gün süreli deneyler oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler, bir önceki bölümde belirtilen 6 gün süresi arttırılarak daha iyi sonuç almak için uzun sürelerde yapılmıştır.

Şekil 22 sudan uzaklaştırılan bor yüzdesine katı/sıvı oranının etkisini vermektedir. Sabit bor konsantrasyonunda (25 ppm) ortamda bulunan katı miktarının (yüzey alanının) artması ile adsorpsiyon miktarı artmış ve belirli bir miktardan sonra artış devamına rağmen adsorpsiyon değişmemiştir. Bunun nedeni daha önce belirtildiği gibi ortamda yani suda kül yüzeyine gidecek bor kalmamıştır. Buda bize külün yeterli yüzey alanı verildiği takdirde borun mutlaka tutunacağını göstermektedir.

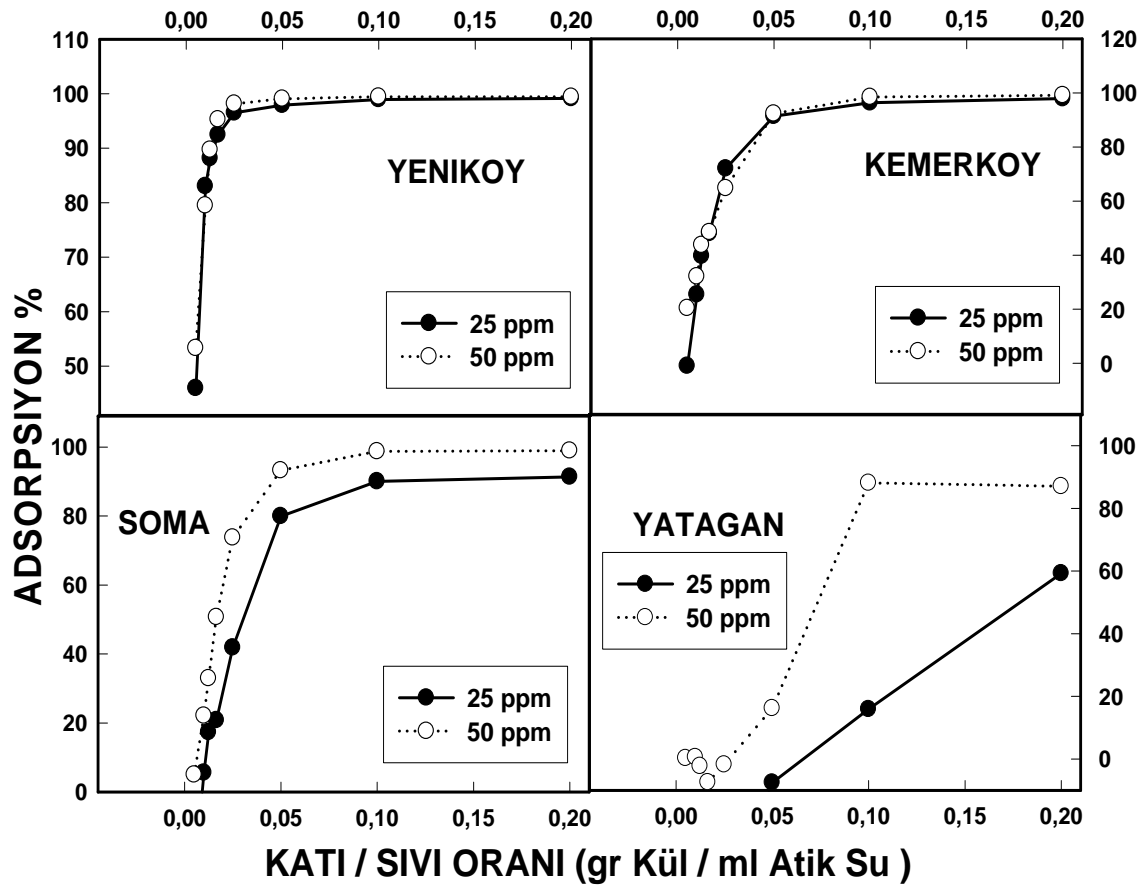
Yeniköy külünün diğer iki küle göre daha yüksek yüzdelerden başlayıp daha kısa zamanlarda boru sudan uzaklaştırmasının sebebi yüzey alanına bağlıdır. Karakterizasyon

bölümünde belirtildiği gibi yüzey alanı en yüksek olan kül Yeniköy olup bunu sırasıyla Kemerköy ve Soma takip etmektedir. Şekil 22 de ki durum, yüzey alanı büyüklük sırası ile aynıdır. Ayrıca şekilde görüldüğü gibi 3 kül için de optimum katı/sıvı oranı 1/10 olarak ortaya çıkmıştır, bu miktarın üzerinde kül kullanılmasının getireceği bir katkı bulunmamaktadır.



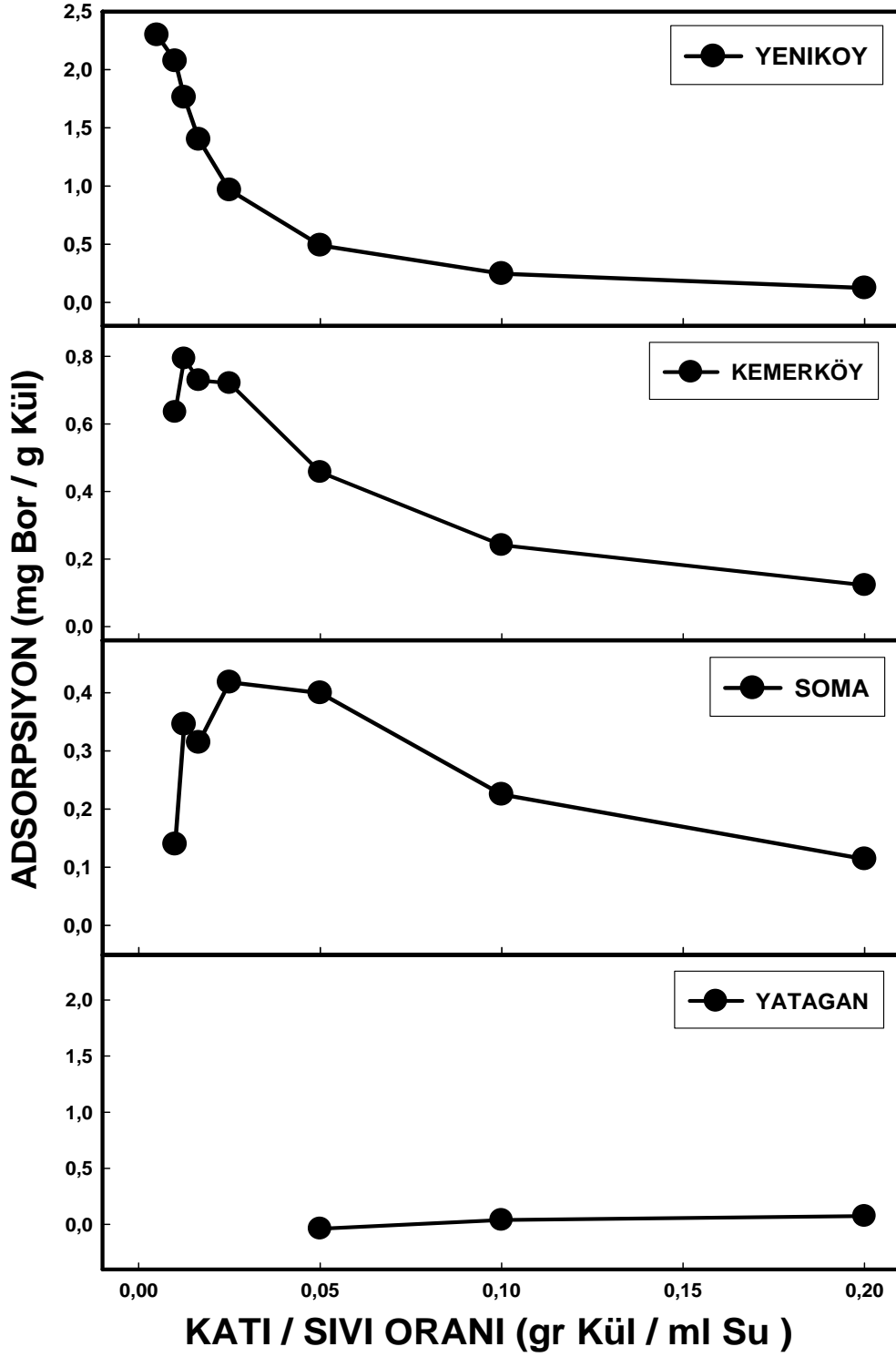
Şekil22.Yeniköy, Kemerköy ve Soma külünde katı/sıvı oranı etkisi
(25 ppm bor, Natürel pH, 27 gün, 25 °C)

Şekil 23 de, 25 ve 50 ppm bor konsantrasyonu değişiminin katı sıvı oranı üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Katı sıvı oranı arttıkça uzaklaştırılan bor miktarı buna bağlı olarak artış göstermiştir. Buna göre her iki konsantrasyon içinde Yeniköy, Kemerköy ve Soma külleri yeterli adsorpsiyon yüzey alanına sahip oldukları için konsantrasyon farkının tutunma yüzdesine etkisi olmamıştır. Yatağan külü için yeterli süre verildiği takdirde her iki konsantrasyonda da aynı tutunmanın sağlanacağı beklenmektedir.



Şekil23. Küllerde bor konsantrasyonunun katı/sıvı oranına etkisi
(25 ve 50 ppm bor, Natürel pH, 26–27 gün, 25 °C)

Şekil 24 de bir gram külün tuttuğu borun (mg) katı/sıvı oranı ile değişmesi incelenmiştir. Yeniköy külü düşük katı sıvı oranlarında diğer küllere göre yüksek miktarda bor uzaklaştırmıştır.

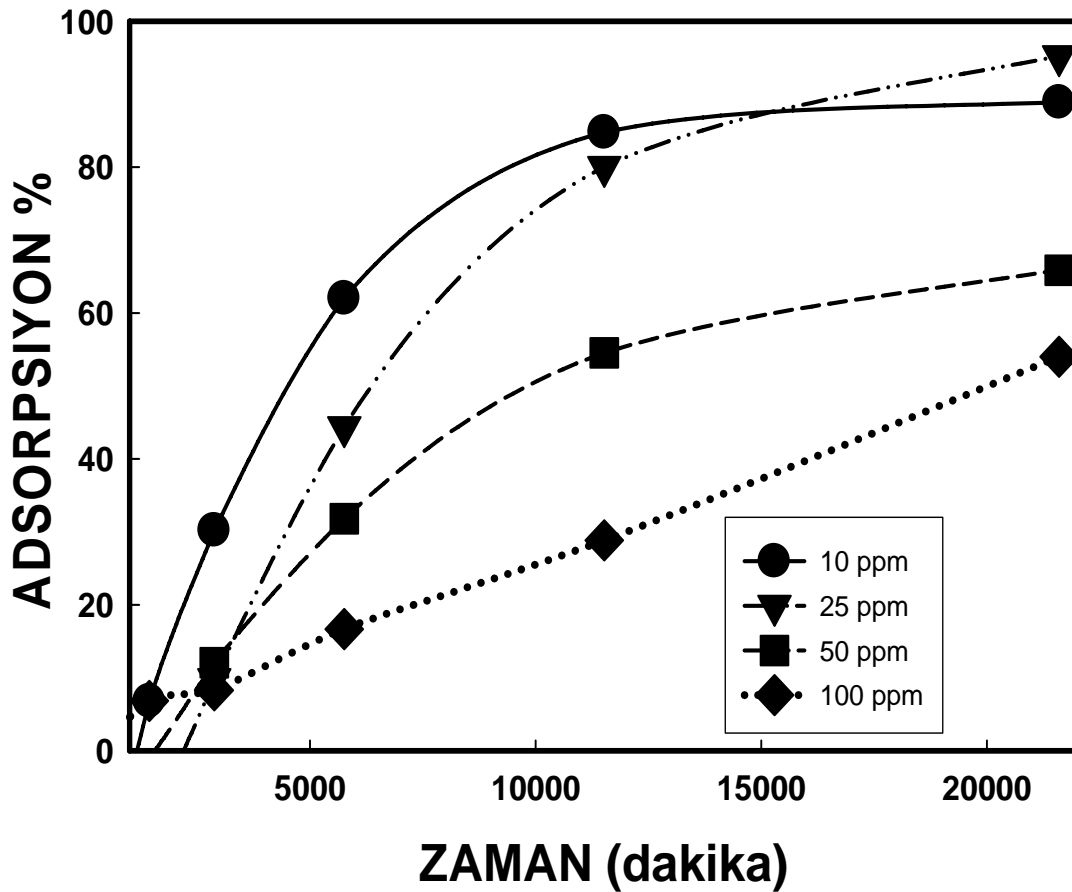


Şekil 24. Borun küllere tutunmasında katı/sıvı oranı etkisi
(25 ppm bor konsantrasyonu, Natürel pH, 27 gün, 25 °C)

3.4. BORUN SUDAN UZAKLAŞTIRILMASINDA BOR KONSANTRASYONUNUNUN ETKİSİ

3.4.1. SOMA UÇUCU KÜLÜ

Bu çalışma, Soma külünde sabit sıcaklık ve katı/sıvı oranında kinetik olarak dört ayrı bor konsantrasyonunda yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 25 te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi bor konsantrasyonunun artmasıyla sistemin dengeye gelme zamanı artmaktadır. İçlerinde sadece 10 ppm lik bor konsantrasyonunda adsorpsiyon denge haline ulaşmıştır yani kül yüzeyinde bor tutulması durmuştur. Fakat diğer konsantrasyonlar da dengeye ulaşma eğilimi göstermiştir, yeterli zaman verildiğinde dengeye ulaşacağı düşünülmektedir.



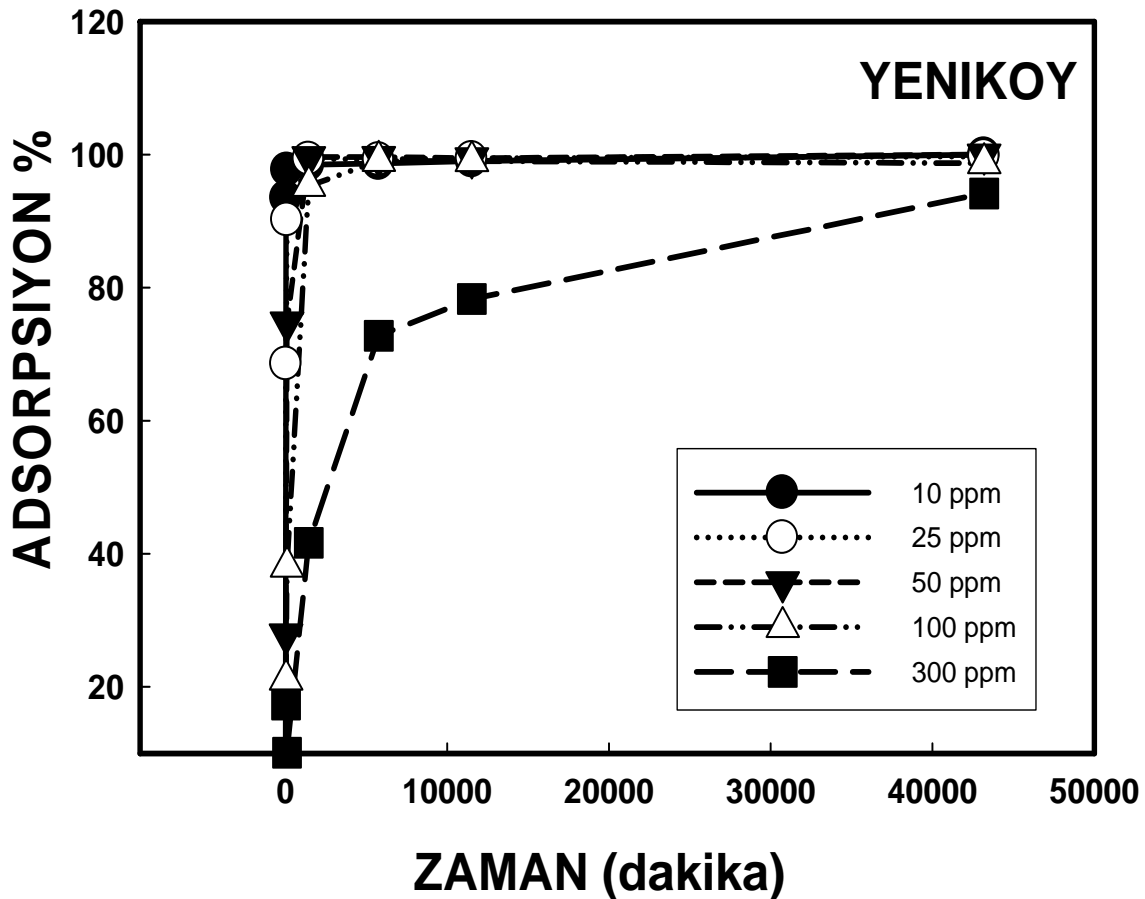
Şekil25. Soma külünde sabit sıcaklıkta (30 °C) Bor konsantrasyonu etkisi
(mg Bor / kg Su) (Kinetik çalışma, Natürel pH, katı/sıvı oranı : 1/40)

Genelde dünya sularında bor kirliliği 5–10 ppm civarındadır. Bu seviye Türkiye’deki jeotermallerden alınan sularda 20–25 ppm e kadar yükselbilmektedir. O nedenle genel çalışmalar 10, 20 ppm civarındaki konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir. Fakat küllerin

yüksek bor konsantrasyonlarında davranışlarını görmek için gerekli durumlarda yüksek konsantrasyonlar ile de çalışılmıştır.

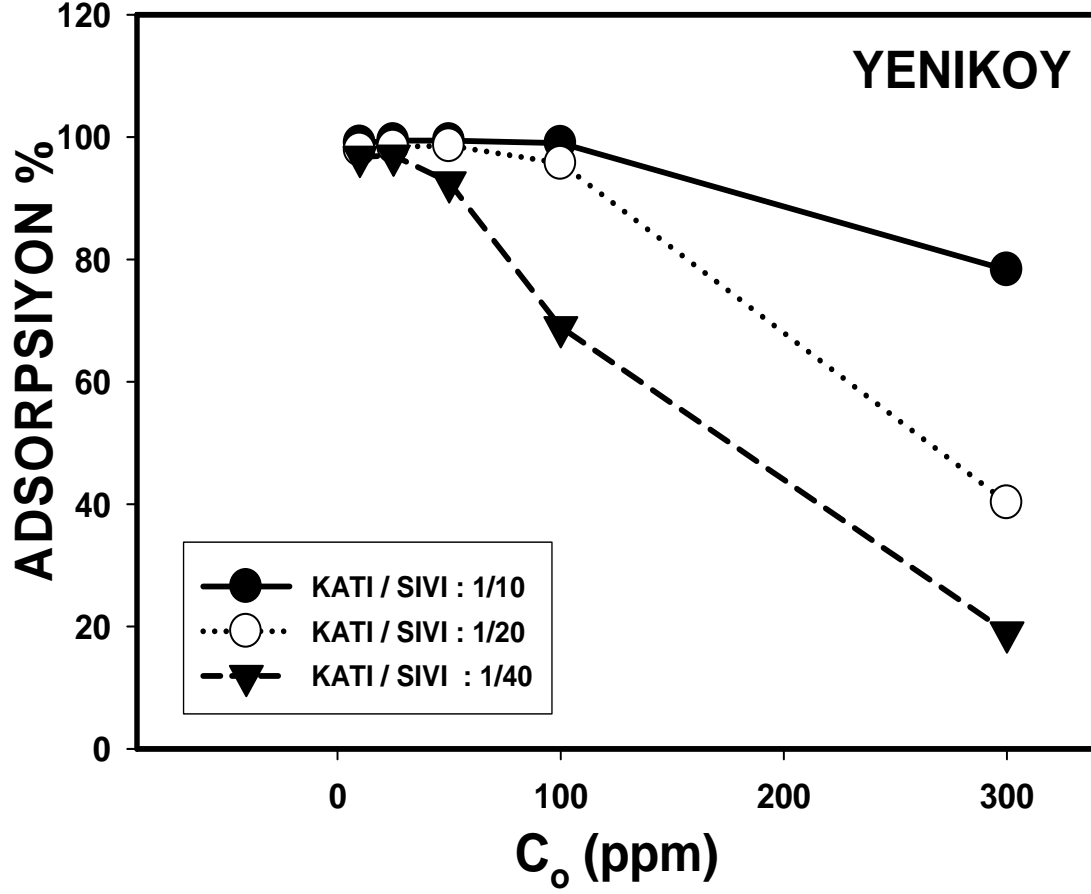
3.4.2. YENİKÖY UÇUCU KÜLÜ

Şekil 26'da sunulan çalışma 1/10 katı sıvı oranı, sabit sıcaklık ve 5 değişik konsantrasyonda yapılmıştır. Yeterli zaman verildiğinde; 10, 20, 50 ve 100 ppm bor içeren sulardaki uzaklaştırılma miktarı %98 in üzerindedir. 300 ppm lik çalışmada ise uzaklaştırma miktarı %94'e kadar ulaşmıştır. Yeniköy külü yeterli zaman verildiği takdirde yüksek bor konsantrasyonlu (100 ve 300 ppm) örneklerde dahi olumlu sonuçlar göstermektedir. Ayrıca düşük konsantrasyonlu (10,25 ve 50 ppm) deneylerde %100'e çok yakın uzaklaştırma sonuçları alınmıştır.

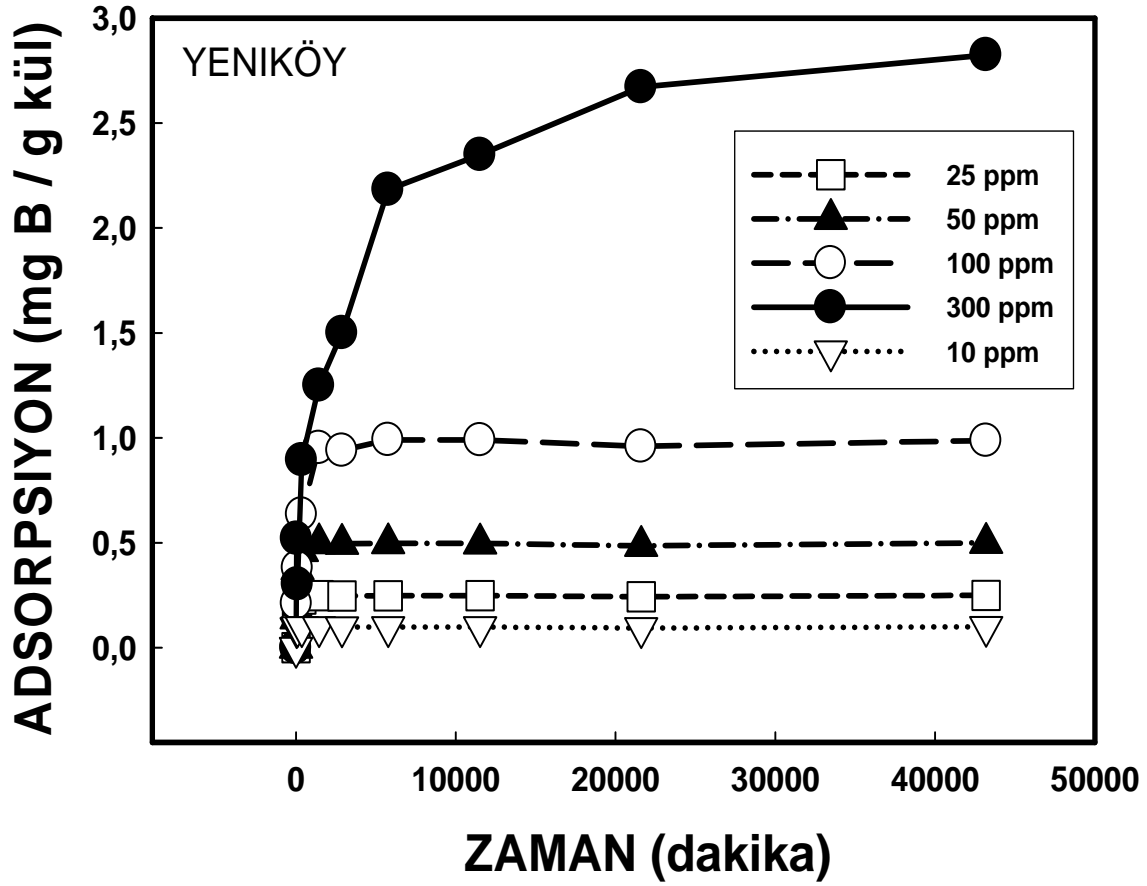


Şekil 26. Yeniköy külünde sabit sıcaklıkta (25 °C) bor konsantrasyonu etkisi (mg Bor / kg Su) (Kinetik çalışma, Natürel pH, katı/sıvı oranı : 1/10)

Şekil 27’de sunulan çalışmada değişik katı / sıvı oranlarında başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Buna göre başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır.



Şekil 27. Borun uzaklaştırılmasında başlangıç bor konsantrasyonunun etkisi
(C₀ = 10, 25, 50, 100 ve 300 ppm, Natürel pH, 25°C, zaman: 8 gün)



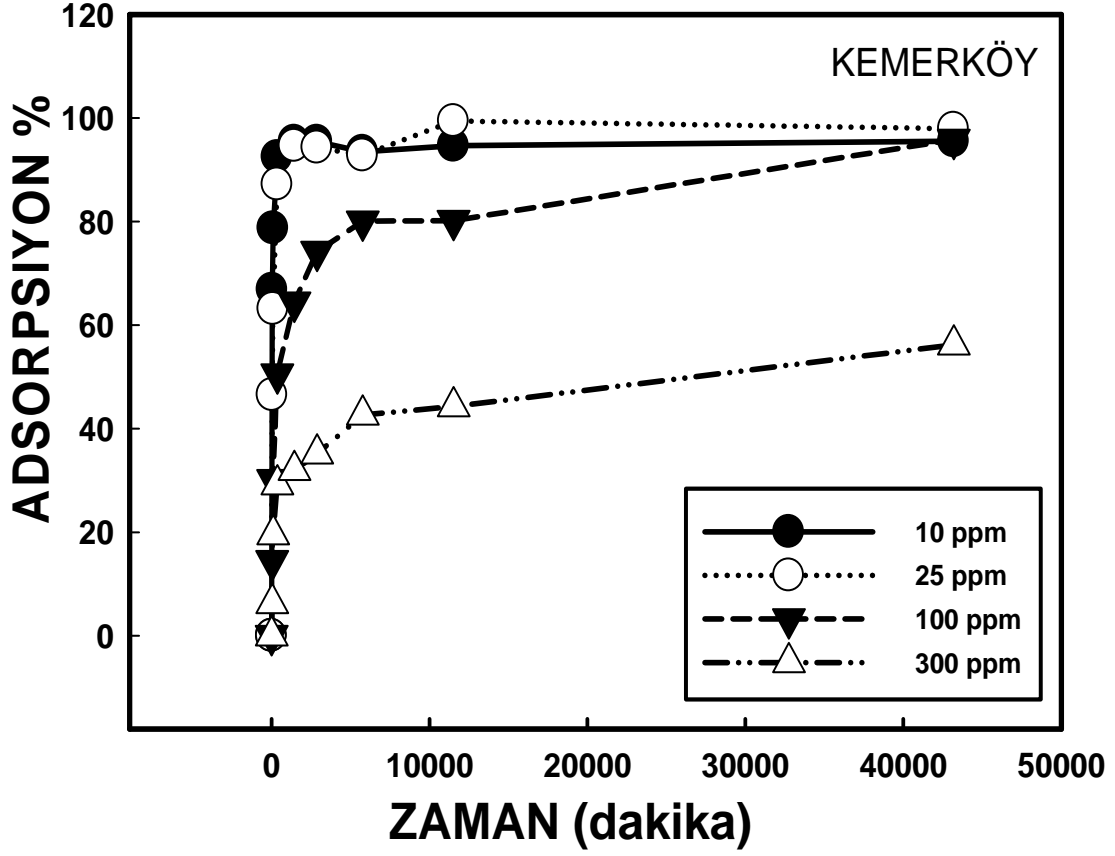
Şekil 28. Yeniköy külünde bor konsantrasyonu artışının adsorplanan miktara etkisi
(Co = 10,25,50,100 ve 300 ppm, Natürel pH, 25°C, Katı/Sıvı:1/10)

Yukarıda verilen grafiğe göre, Yeniköy külünün adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermektedir, katı sıvı oranı sabit iken, başlangıçtaki bor konsantrasyonu arttırıldığında gram kül başına tutulan miligram bor miktarı artmaktadır. Yüksek olan konsantrasyonlar Yeniköy Külünün Bor tutma kapasitesinin yüksek olduğunu ispat etmektedir. Bu deney sonucunda 1 gram Yeniköy külünün yaklaşık olarak 2,8 miligram bor tutabileceği belirlenmiştir.

3.4.3. KEMERKÖY UÇUCU KÜLÜ

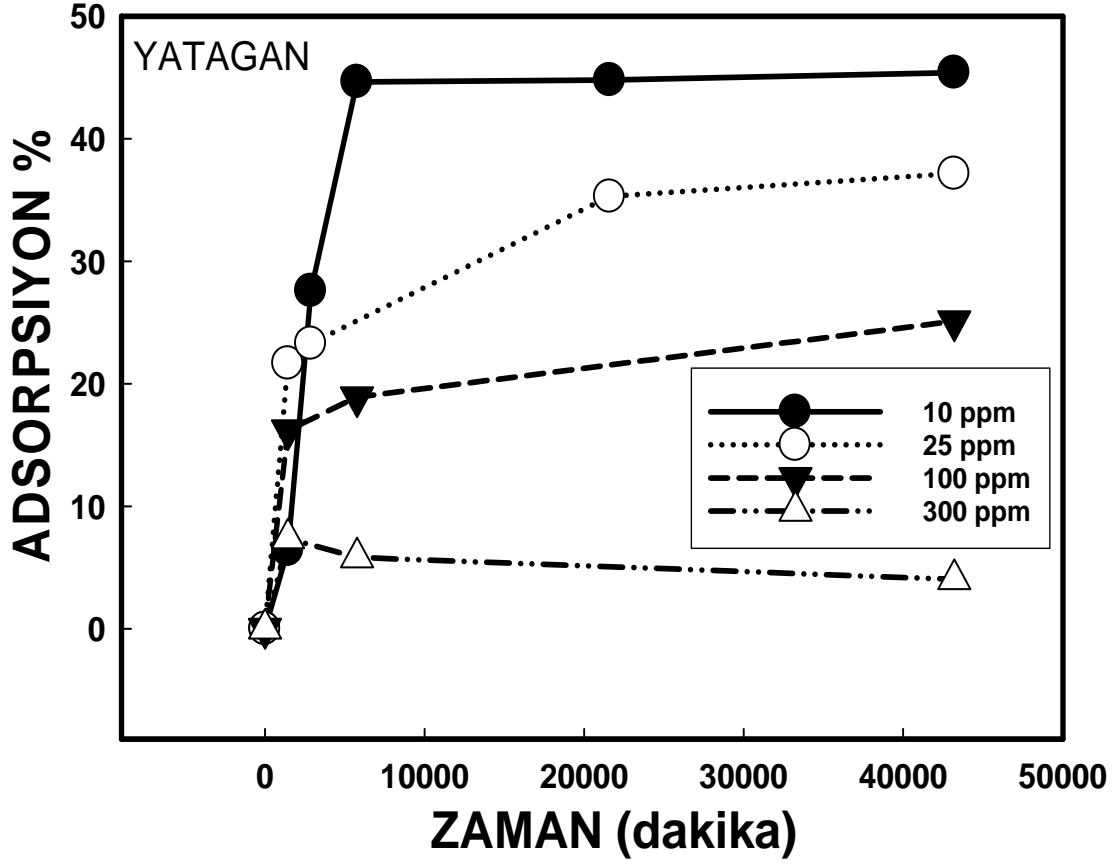
Şekil 29’da sunulan çalışma 1/10 katı sıvı oranı, 25 °C sabit sıcaklık ve 4 değişik konsantrasyonda yapılmıştır. Düşük konsantrasyonlu deneylerde (10 ve 25 ppm) %95’ in üzerinde uzaklaştırma miktarlarına ulaşılmıştır. Aynı konsantrasyonlarda Yeniköy külünün daha iyi sonuç verebilmesi, yüzey alanının daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır.

Ayrıca Kemerköy külü, 100 ppm’de yeterli zaman verildiği takdirde %95 ve 300 ppm gibi yüksek konsantrasyonda da % 56’ ya varan uzaklaştırma etkisi göstermiştir.



Şekil 29. Kemerköy külünde sabit sıcaklıkta (25 °C) bor konsantrasyonu etkisi (mg Bor / kg Su) (Kinetik çalışma, Natürel pH, katı/sıvı oranı : 1/10)

3.4.4. YATAĞAN UÇUCU KÜLÜ



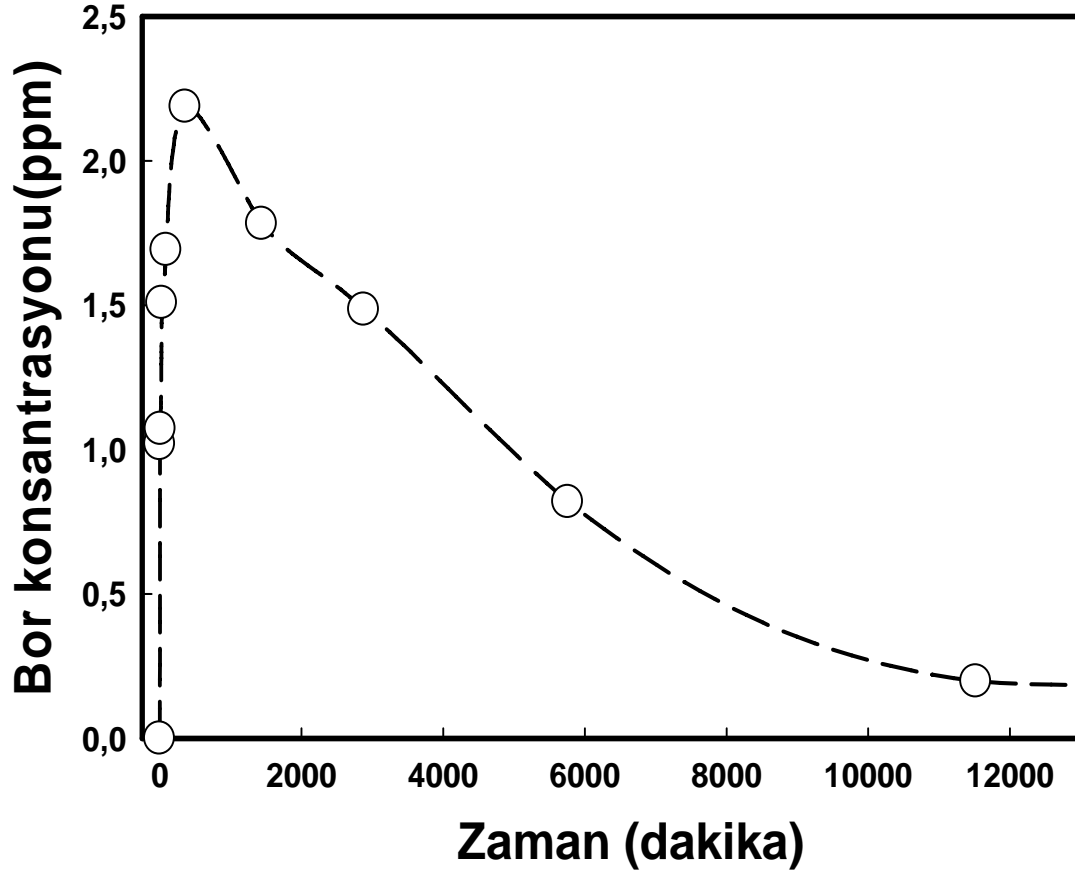
Şekil 30 . Yatağan külünde sabit sıcaklıkta (25 °C) bor konsantrasyonu etkisi (mg Bor / kg Su) (Kinetik çalışma, Natürel pH, katı/sıvı oranı : 1/10)

Şekil 30’da sunulan çalışma 1/10 katı sıvı oranı, 25 °C sıcaklıkta ve 4 değişik konsantrasyonda yapılmıştır. Tüm konsantrasyonlarda grafikte görülen adsorpsiyon yüzdelere ulaşılmıştır. Yatağan külü yüksek konsantrasyonlarda etkili olmamakla beraber, daha düşük konsantrasyonlar (10,5,3 ppm vb.) için kullanılabilirliği düşünülebilir. Bu durum yüzey alanının diğer küllere göre düşük olmasına bağlıdır.

3.5. KÜLDEN SUYA GEÇEN BOR MİKTARI

Şekil 31, Soma uçucu külden suya geçen Bor miktarını göstermektedir. Bu deneme ultra saf suya hiç Bor eklenmeden yapılmıştır. Görüldüğü gibi, ilk zamanlarda suya bir miktar bor geçişi olmaktadır, fakat geçen bor daha ilerideki zamanlarda küle geri adsorplanmaktadır.

Bu geçişten çok az bir miktar suda kalsada toplam adsorplanma miktarını %90 'ın altına düşürmediği için, Soma külünün suyu Bor bakımından kirletmediğini söyleyebiliriz.

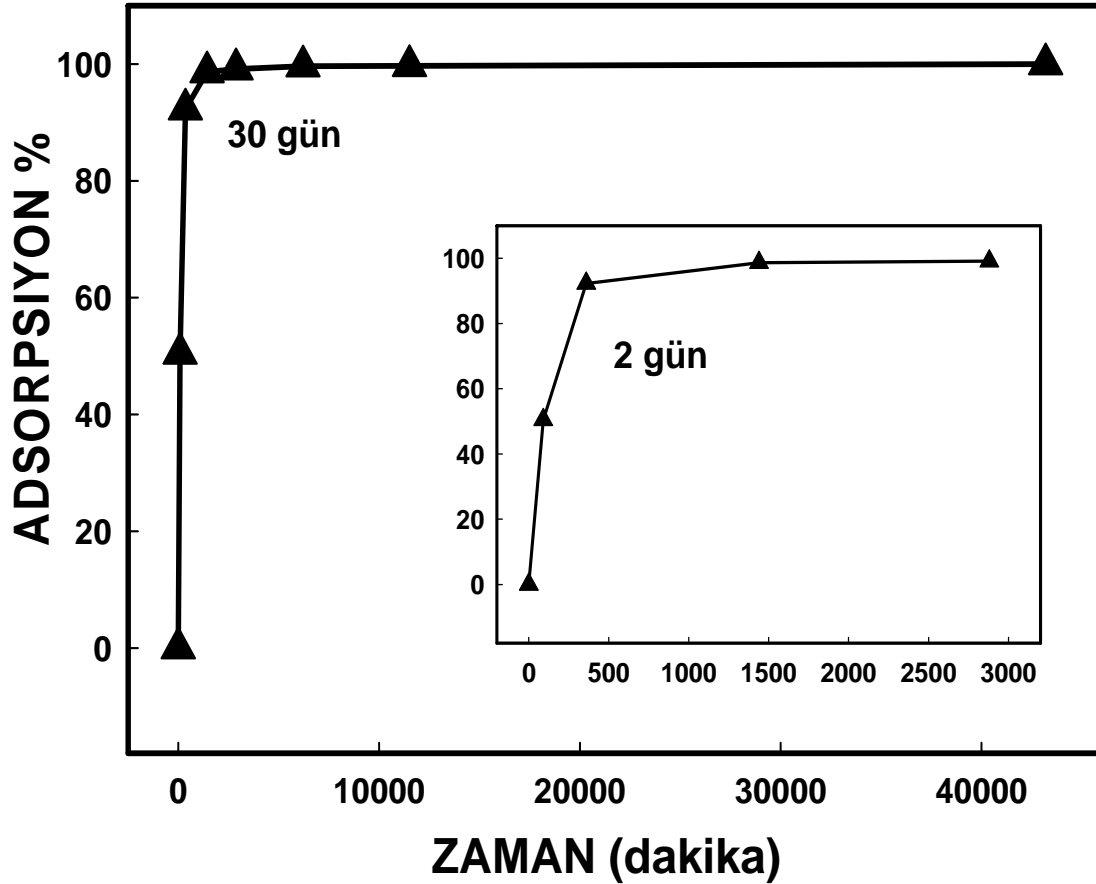


Şekil 31. Soma külünden suya geöen Bor ve geri adsorpsiyon oluşması
(Kinetik alıŐma, Sıcaklık: 30 °C, Natürel pH, katı/sıvı oranı : 1/40)

3.6. GERÇEK ATIK SULARLA ADSORPSİYON DENEYLERİ

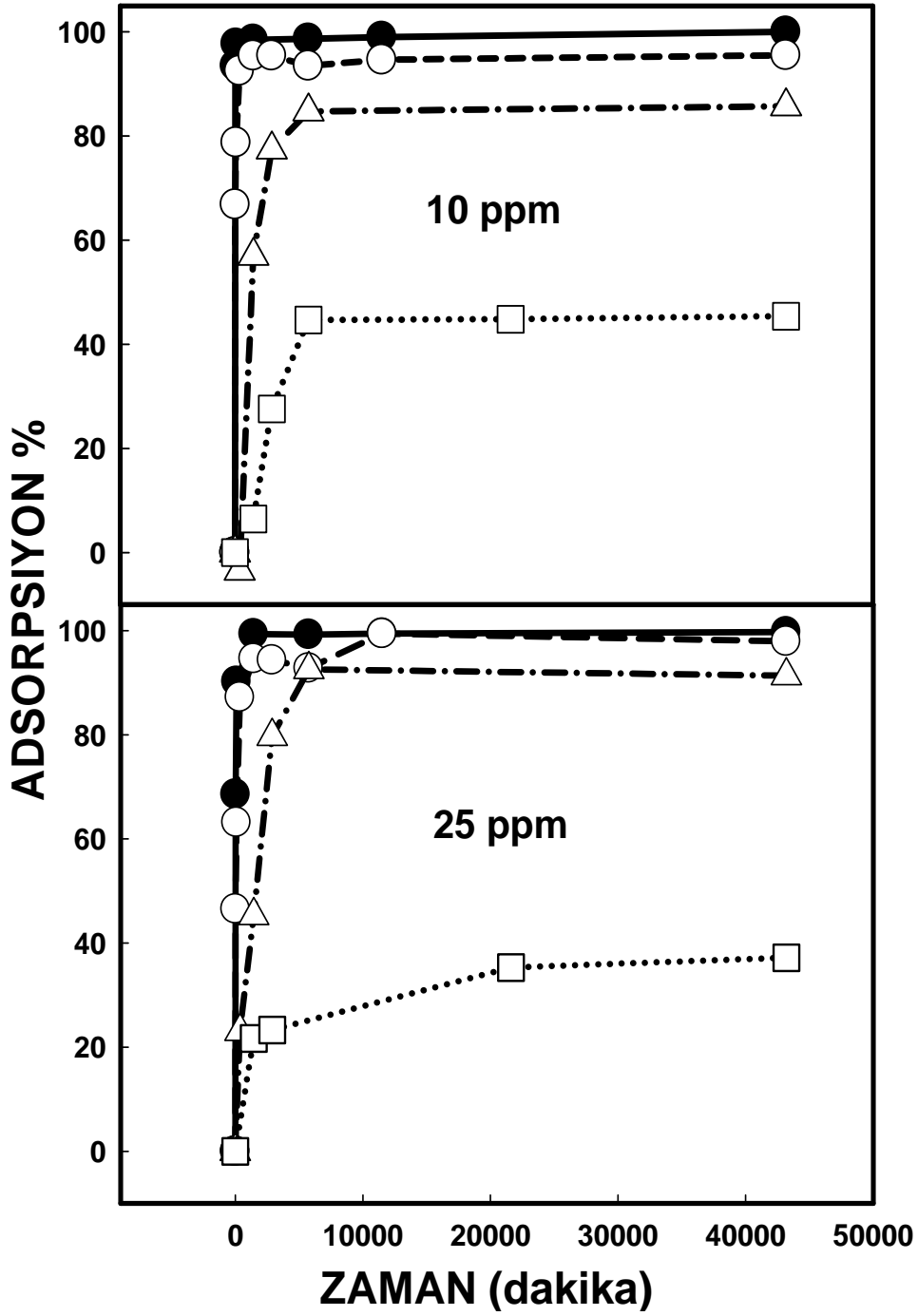
Kızıldere jeotermal alanından temin edilen gerçek atık su örnekleri ile yapılan deneyler natürel pH ve oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde Yeniköy külü 1/20 oranında kullanılmıştır. Önceki analizlerde Jeotermal alanından alınan atık suda (~20) ppm bor olduğu tespit edilmişti. fakat bu deneyler için tekrar su örnekleri alındı ve analizleri yapıldı. Bor miktarının (~27) ppm olduğu tespit edildi.

Şekil 32’deki grafiklerde nehir suyunda bulunan borun Yeniköy külü ile uzaklaştırılması gösterilmiştir. Belirtilen koşullarda, 2 gün sonunda suda bulunan borun %99,11’i uzaklaştırılmıştır. Grafiği verilen deney, 30 gün süresince devam ettirilmiş ve alınan sonuca göre bu süre sonunda suda hiç bor kalmadığı görülmüştür.

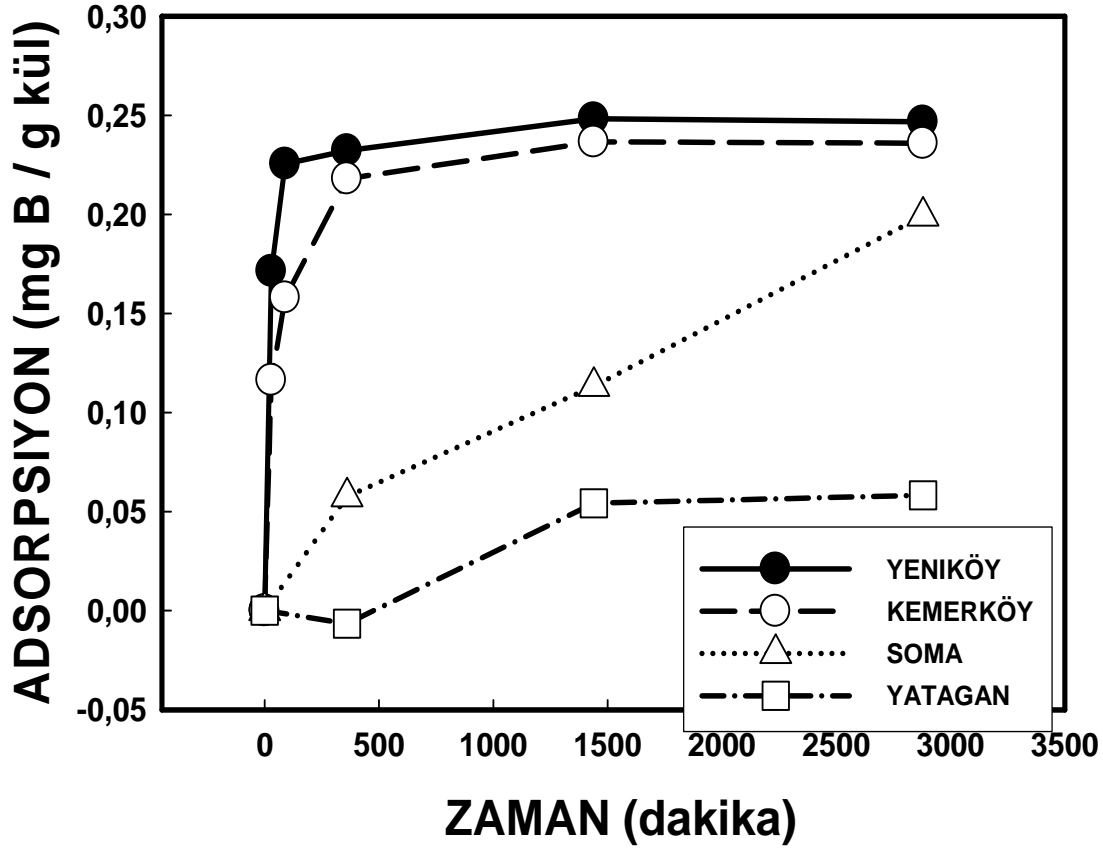


Şekil 32. Atık su içeriğindeki borun Yeniköy külüne tutunması
(~27 ppm bor konsantrasyonu, Natürel pH, 30 ve 2 gün, 25 °C)

3.7. KÜLLERİN BORU SUDAN UZAKLAŞTIRMA ve YÜZEYLERİNE TUTMA KAPASİTELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI



Şekil 33 . Tüm küllerin sabit sıcaklıkta 10 ve 25 ppm Boru uzaklaştırma durumları (mg Bor / kg Su) (Kinetik çalışma, Natürel pH, katı/sıvı oranı:1/10, 25 °C)

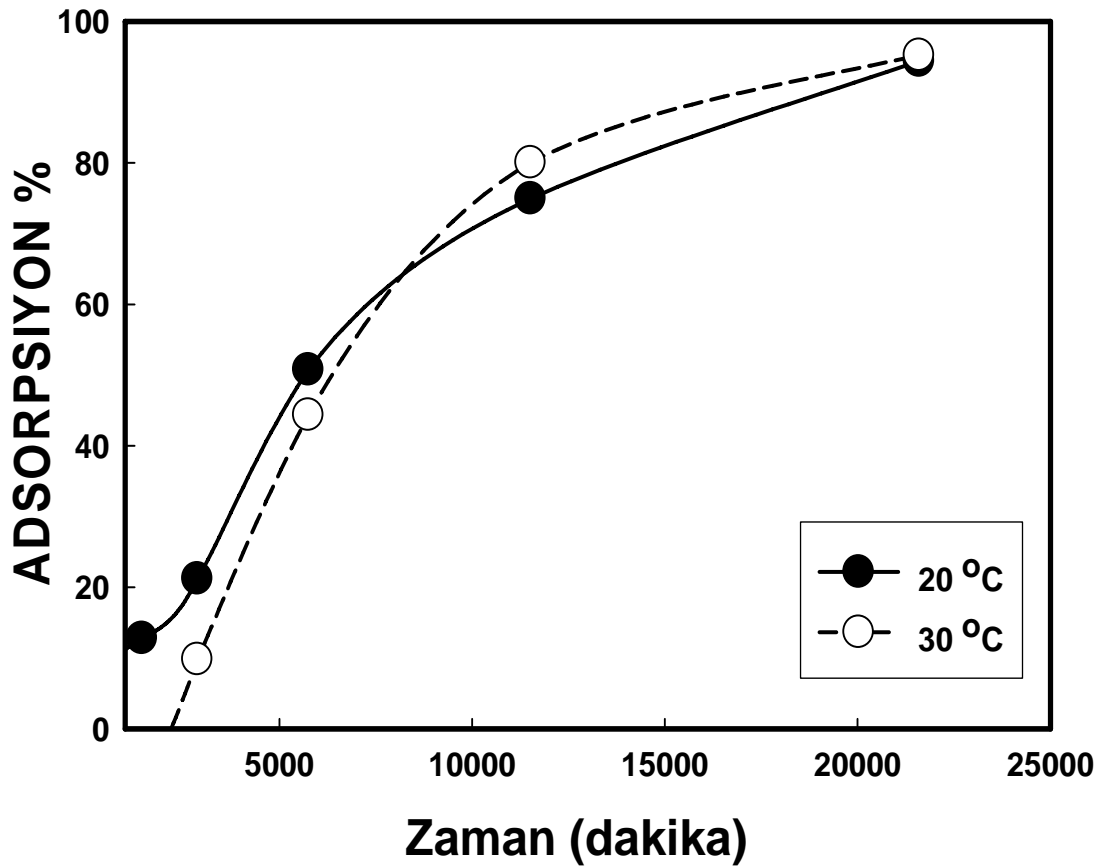


Şekil 34. Tüm küllerin sabit sıcaklıkta 25 ppm Boru tutma miktarları (mg B / g küll)
(Kinetik çalışma, Natürel pH, katı/sıvı oranı:1/10, 25 °C, Zaman : 2 Gün)

Şekil 33 ve 34' te sunulan sonuçlara göre Yeniköy külünün efektif olarak boru uzaklaştırdığı görülmektedir. Yeniköy külünü sırasıyla Kemerköy, Soma ve Yatağan izlemektedir.

3.8. SICAKLIK FARKININ BOR ADSORPSİYONUNA ETKİSİ

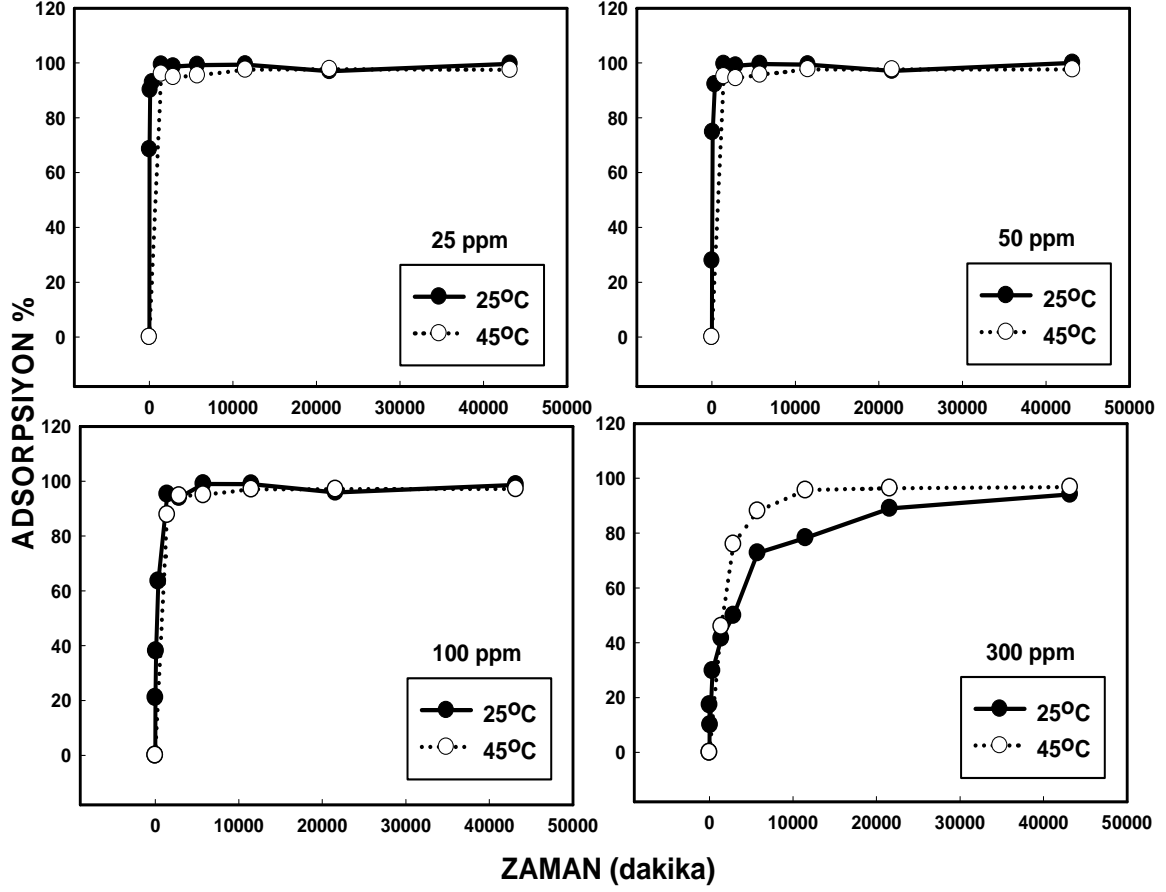
Soma külü için kinetik çalışma 25 ppm için değişik sıcaklıklarda yapılmış ve Şekil 35 te sunulmuştur. Buna göre ilk zamanlarda 20 °C sıcaklıktaki adsorpsiyonun biraz daha hızlı görünmesine rağmen, belli bir zamandan sonra bu fark ortadan kalkmıştır. Bu da çalışmaların daha yüksek sıcaklıklarda tekrarlanması gerektiğini göstermiştir. Ayrıca sıcaklıkla yapılan adsorpsiyon deneyleri, adsorpsiyonun entalpisi (ΔH), Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ve entropi (ΔS) değerlerinin hesaplanmasında da kullanılacaktır. Belirtilen bu hesaplamalar bu raporun sonuç bölümünde sunulmuştur.



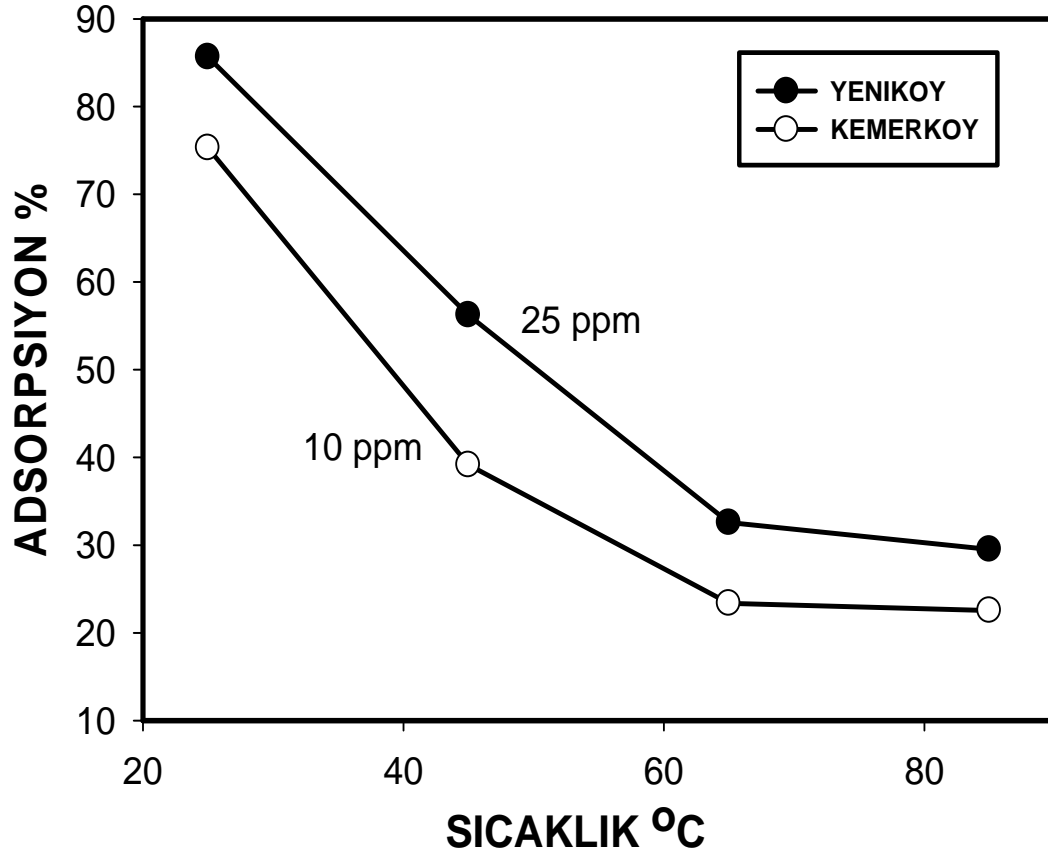
Şekil 35. Soma külünde sabit Bor (25 ppm) konsantrasyonunda sıcaklık etkisi
(Kinetik çalışma, Natürel pH, katı/sıvı oranı : 1/40)

Şekil 36 da sunulan Yeniköy külünün sonuçlara göre, 25, 50 ve 100 ppm bor konsantrasyonu ile yapılan deneylerde, 25 ve 45 °C arasında büyük bir fark görülmemiştir. Her iki sıcaklıkta da ulaşılan adsorpsiyon miktarı % 95'in üzerindedir. 300 ppm bor

konsantrasyonu ile yapılan deneyde ise 45 °C'lik kısım diğerine göre daha hızlı uzaklaştırma eğilimi göstermiştir fakat yeterli zaman verildiğinde iki sıcaklığında yaklaşık olarak aynı miktarda boru uzaklaştırdığı belirlenmiştir.



Şekil 36. 25 °C ve 45 °C 'de su içeriğindeki borun Yeniköy külüne tutunması
(25,50,100 ve 300 ppm bor konsantrasyonu, Natürel pH, S/L : 1/10)



Şekil37. 25-45-65-85 °C 'de su içeriğindeki borun Yeniköy ve Kemerköy külüne tutunması
(Yeniköy için 25 ppm, Kemerköy için 10 ppm, Natürel pH, S/L : 1/10)

Sıcaklık farkının etkisini daha iyi görebilmek için 4 değişik sıcaklıkta adsorpsiyon deneyleri sadece 24 saat süreyle Yeniköy ve Kemerköy için tekrarlanmıştır. Yeniköy külünün adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek olduğu için 25 ppm, Kemerköy içinde 10 ppm seçilmiştir.

Şekil37 de görüldüğü gibi, 25 °C den başlayarak 85 °C ye kadar 4 ayrı sıcaklıkta deney yapılmıştır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon miktarı azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalma, varolan adsorpsiyon mekanizmasının ekzotermik olduğunu belirtmektedir.

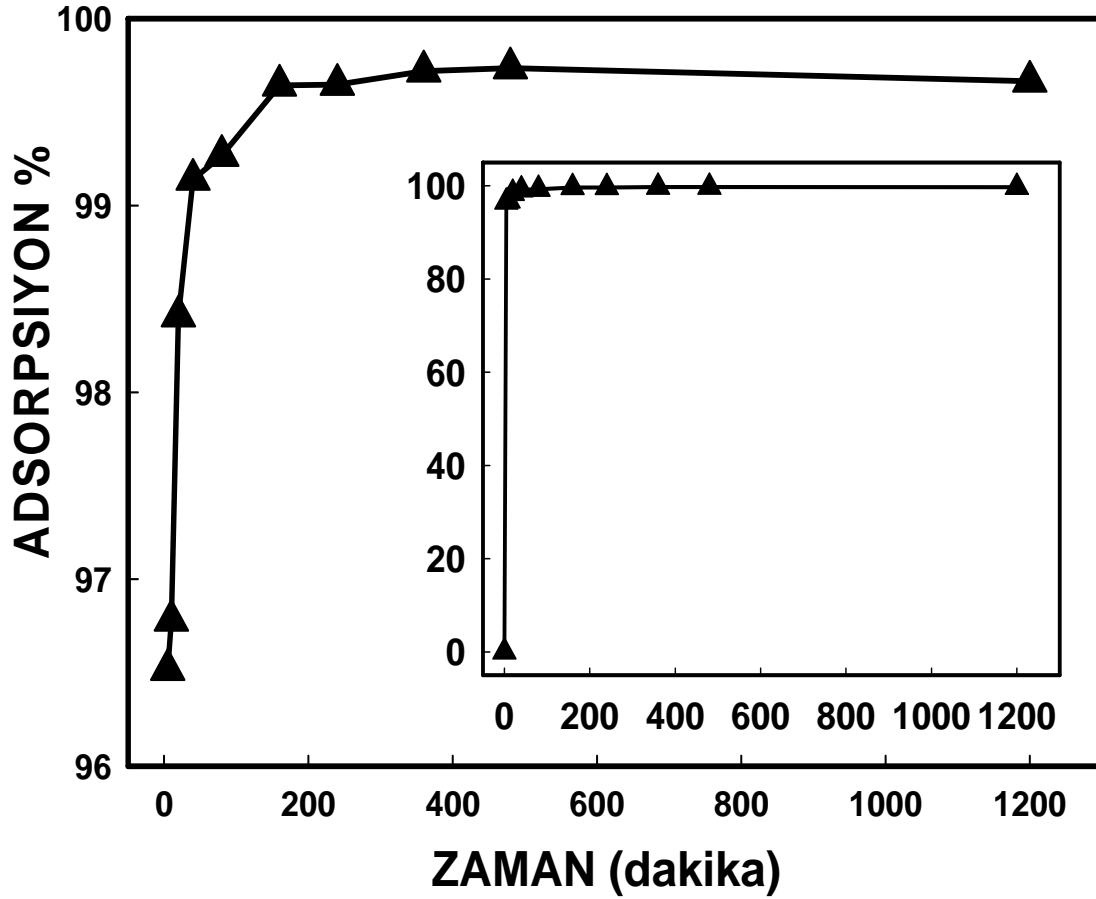
Türkiye'de bulunan jeotermal suların bor konsantrasyonları en yüksek 25-30 ppm civarındadır. Bu miktar göze alındığı takdirde, yapılacak olan çalışmaların oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmeleri uygundur. 45 °C veya daha yüksek sıcaklıkta çalışmaya gerek olmaması da arıtma tesisi aşamasında maliyet açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır.

4. “SÜREKLİ” KOLON DENEYLERİ

4.1. ÖN DENEMELER

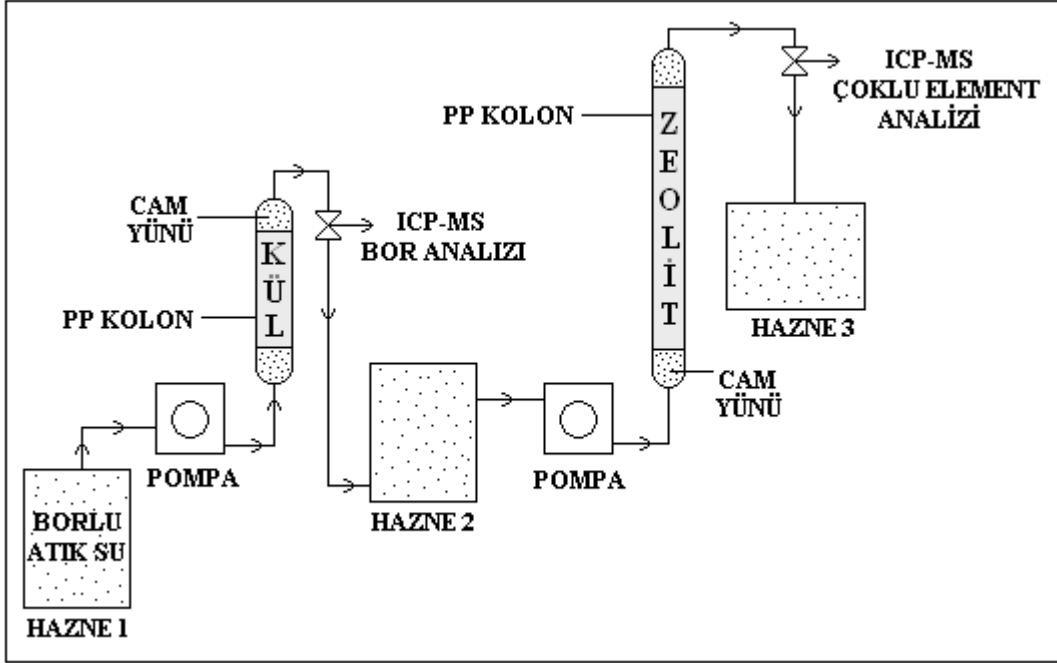
Bu çalışmadaki deneyler, 200 mm uzunluğunda, 20 mm eninde(dış çap) ve 2 mm et kalınlığında olan Polipropilen kolonlarda gerçekleştirilmiştir. Kolonun içine gereken miktarda koyulan kül (15 mm yatak uzunluğu), alttan ve üstten cam pamuğu ile sabitlenmiş olup bu sayede sabit dolgulu yatak (fixed bed) elde edilmiştir. Bor konsantrasyonu 25 ppm olan 100 ml solüsyon, 10 g kül ile doldurulmuş kolondan geçirilmiştir, böylece deney boyunca sabit olarak 1/10 katı sıvı oranında çalışılmıştır.

Şekil 38 de görüldüğü gibi kolon deneyinde borun %99,5’i küle tutunmuştur.



Şekil 38. Kolon deneyinde su içeriğindeki borun Yeniköy külüne tutunması
(25 ppm bor konsantrasyonu, Natürel pH, 20 saat, 25 °C)

4.2. “SÜREKLİ” KOLON DENEYLERİ



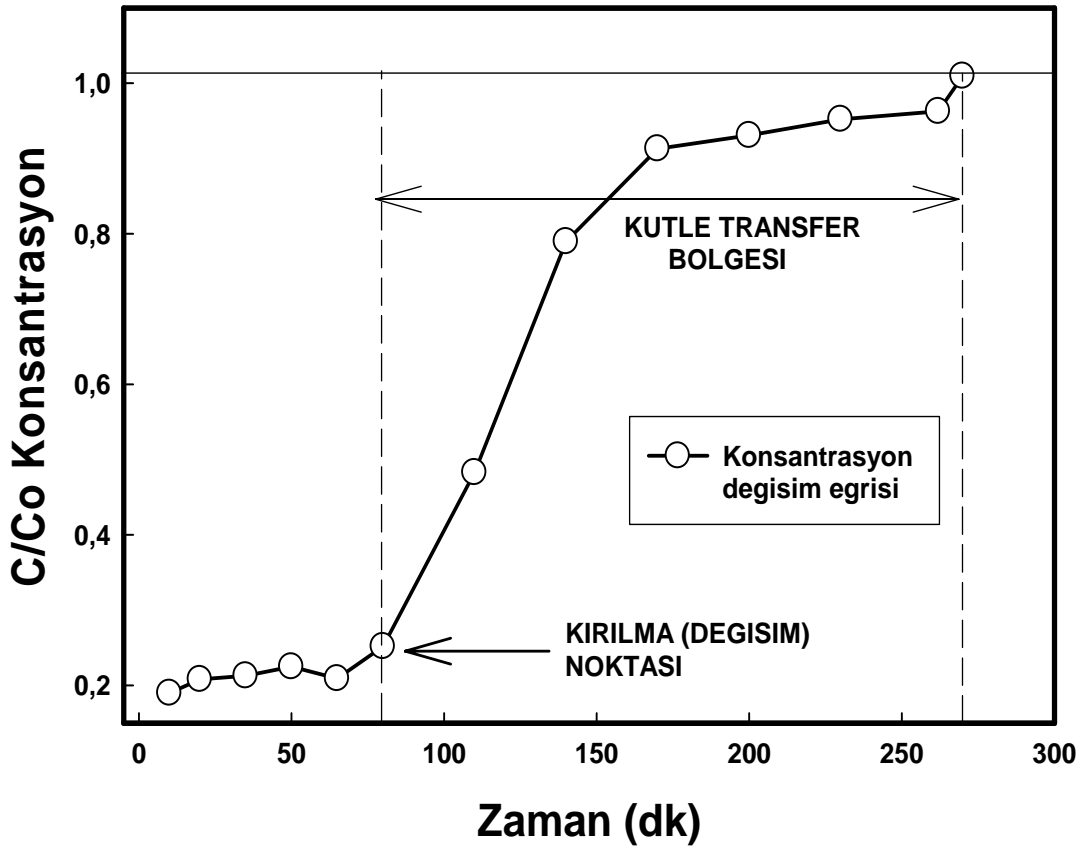
Şekil 39. Kül ve zeolit kolonları, laboratuvar çapında deney düzeneği

Şekil 39, sürekli kolon deneyleri için hazırlanan düzeneği temsil etmektedir. Borlu atık su ilk etapta Atto marka peristaltik pompa yardımı ile kül kolonuna aktarılmaktadır. Kül ve zeolit için aynı çaplarda ve et kalınlığında kolonlar kullanılmıştır, dış çap, iç çap ve et kalınlığı sırasıyla 11 mm, 8 mm ve 1,5 mm dir. Kullanılan kül miktarı ile zeolit miktarı oranı $\frac{1}{2}$ olduğu için toplam kolon boyları oranı da $\frac{1}{2}$ olarak seçilmiştir. Kolon içinde düzenli bir akış elde etmek için giriş ve çıkışlara cam yünü koyulmuştur. Ayrıca cam yünü çok küçük boyutlu partiküllerinde kolondan dışarıya çıkmasını engellemektedir. Kolonlardan ön işlem olarak önce 5 dk süre ile hava geçirilip basınç kontrolü yapılmıştır. Kül kolonundan çıkan su örneği ICP-MS ile tayin edilmiştir. Kül kolonundan çıkan su pompa ile zeolit kolonundan geçirilerek suyun çıkış kalitesindeki değişme analiz edilmiştir. Şekil 1 de kullanılan tüm kolon, pompa hortumları, su hazneleri ve aksesuarlar Polipropilen malzemedir ve camla borun etkileşimi önlenmiştir. Zeolit kolonu çıkışına da aynı şekilde ICP-MS ile çoklu element analizi yapılmıştır.

4.3. UÇUCU KÜL KOLONUNDA BORUN ADSORPSİYONU

Kül kolonu için 2 gram Yeniköy külü kullanılmıştır, kolon yüksekliği 60 mm'dir, ön işlem olarak uçucu kül 107 °C de 18 saat kurutulmuştur. Kolonun alt kısmından giren atık suyun konsantrasyonu 11,5 ppm dir. 425 ml atık su, kül kolonundan 270 dk da geçmiştir. Deneysel boyunca başlangıçta 1,6 ml/dk olan akış hızı sonlara doğru 1,5 ml/dk ya düşmüştür. Bu düşüş deney boyunca gözlemlenen külün katılaşma eğiliminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, genel anlamda uçucu külün partikül boyutu küçük olduğu için basınç kaybı ve giriş-çıkış basınçları arasında oluşan farkı önlemek amacıyla bir önceki raporda belirtilen kolondan daha küçük çapta bir kolon kullanılmış ve akış hızı düşük tutulmuştur. Basınç farkını engellemek için küller pellet haline getirilebilir, fakat temas alanı küçüleceği için miktar olarak daha fazla kül kullanmak gerekecektir.

(Kül kolonundan çıkışta bor tayini için örnek alındığından dolayı zeolit kolonu için geriye kalan 350 ml atık su kullanılmıştır.)



Şekil 40. Kül kolonu çıkışı, Bor konsantrasyonu değişimi

Şekil 40 da görüldüğü gibi kül kolonunun çıkışında ölçülen değerlerin tümü başlangıç konsantrasyonuna (11,5 ppm) bölünmüştür. Teorik olarak son ölçülen değerlerin 1'i

geçmemesi gerekir. Kırılma (değişim) noktası sabit yataklı kolonlar için varsayılan değerler arasındadır. ($0,01 < t_B < 0,5$). Grafikte ilk 80 dk ya kadar borun tutunma miktarı yüksektir, daha sonrasında ise tutunma miktarı azalmış ve 200. dk dan sonra kül kolonu bor bakımından doygunluğa ulaşmıştır. Deney sonunda hazne 2 deki bor konsantrasyonu 7 ppm'dir. Buna göre kolondaki külün hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak 0,75 mg Bor / gr kül'dür.

4.4. ZEOLİT KOLONUNDA ATIK SU KALİTESİNİN YÜKSELTİLMESİ

Yeniköy uçucu külü ile doldurulmuş kolondan çıkan atık su örneği, zeolit ile doldurulmuş kolondan geçirilmiştir. Bu kolonda bulunan zeolit Gördes'te bulunan Enli madencilikten alınan %60 Klinoptilolite Doğal Zeolittir. 4 gram zeolit örneği ile çalışılmıştır ve kolon yüksekliği 100 mm dir. Kolonda oluşabilecek basınç kaybını ortadan kaldırmak için zeolitın 300–600 µm aralığındaki partikül boyutu kullanılmıştır. Atık su, peristaltik pompa yardımı ile düzgün bir akış sağlamak amacıyla kolonun alt girişinden beslenmiştir. Zeolit kullanılmadan önce kurutma vb. herhangi bir işlemde geçirilmemiştir. Kül kolonundan çıkan 350 ml atık su örneği, zeolit kolonundan 180 dakikada geçmiştir. Herhangi bir basınç kaybı olmadığından deney süresince akış hızı değişiklik göstermemiştir ve 1,7 ml/dk' da sabit kalmıştır.

Tablo 15. Çıkış konsantrasyonunun artması beklenen elementler

Element	GİRİŞ KONS. ppm	ÇIKIŞ KONS. ppm
Li	0,021	0,032
K	8,46	20,19
Mg	0,052	0,065
Na	2,96	21,03
Ca	252,55	183,15

Tablo 16. Çıkış konsantrasyonunun azalması beklenen elementler

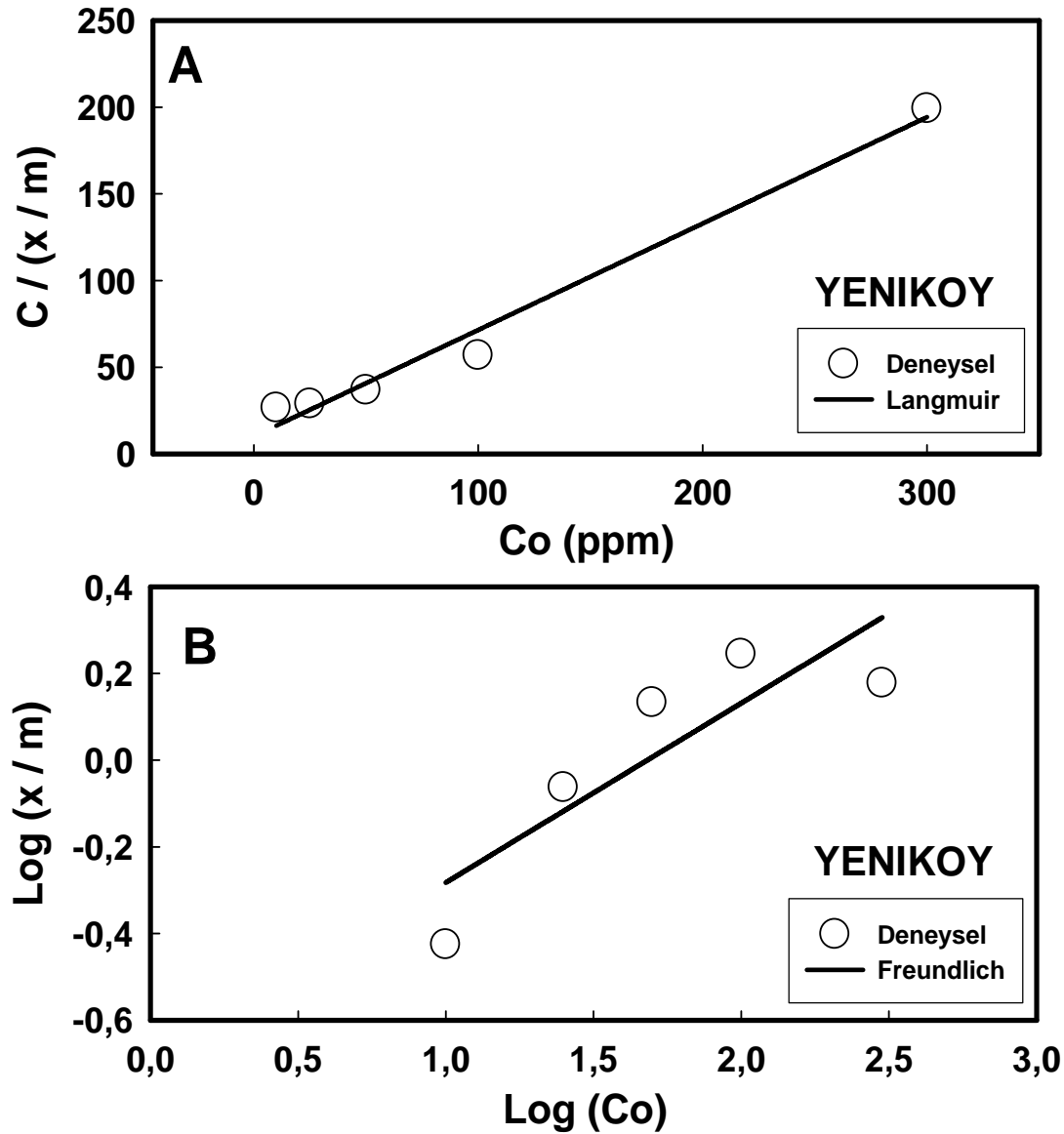
Element	GİRİŞ KONS.	ÇIKIŞ KONS.
1. Kısım	ppm	ppm
Fe	5,250	3,704
Sr	1,289	0,864
Al	0,405	0,291
Ba	0,179	0,009
Ni	0,014	0,005
Zn	0,059	0,049
2. Kısım		
Ag	0,0092	0,0076
Cu	0,0075	0,0012
Co	0,0045	0,0012
Pb	0,0076	0,0046
Cr	0,0669	0,0626
3. Kısım		
Mn	0,0022	0
Cd	0,0021	0
In	0,0024	0
Tl	0,0027	0
Bi	0,0026	0
Ga	0,0127	0

Yukarıdaki tablolardaki elementler, atık suda iyon halinde iken zeolit kolonu boyunca birbirleriyle yer değiştirmişlerdir (Ion-exchange). Tablo 1 deki elementler; Li, K, Mg ve Na iyonları, zeolit üzerinden suya geçmiştir. Bu sayede zeolit üzerinde boş kalan adsorpsiyona uygun yüzeylere ise Tablo2 de görülen elementlerin iyonları tutunmuştur. Sonuç olarak suyun çıkışındaki ağır metal iyonları azalmıştır ve suyun çıkış kalitesi yükselmiştir. Ayrıca Tablo2 nin 3. kısmında bulunan metallerin çıkış değerleri “sıfır” ppm olarak kaydedilmiştir.

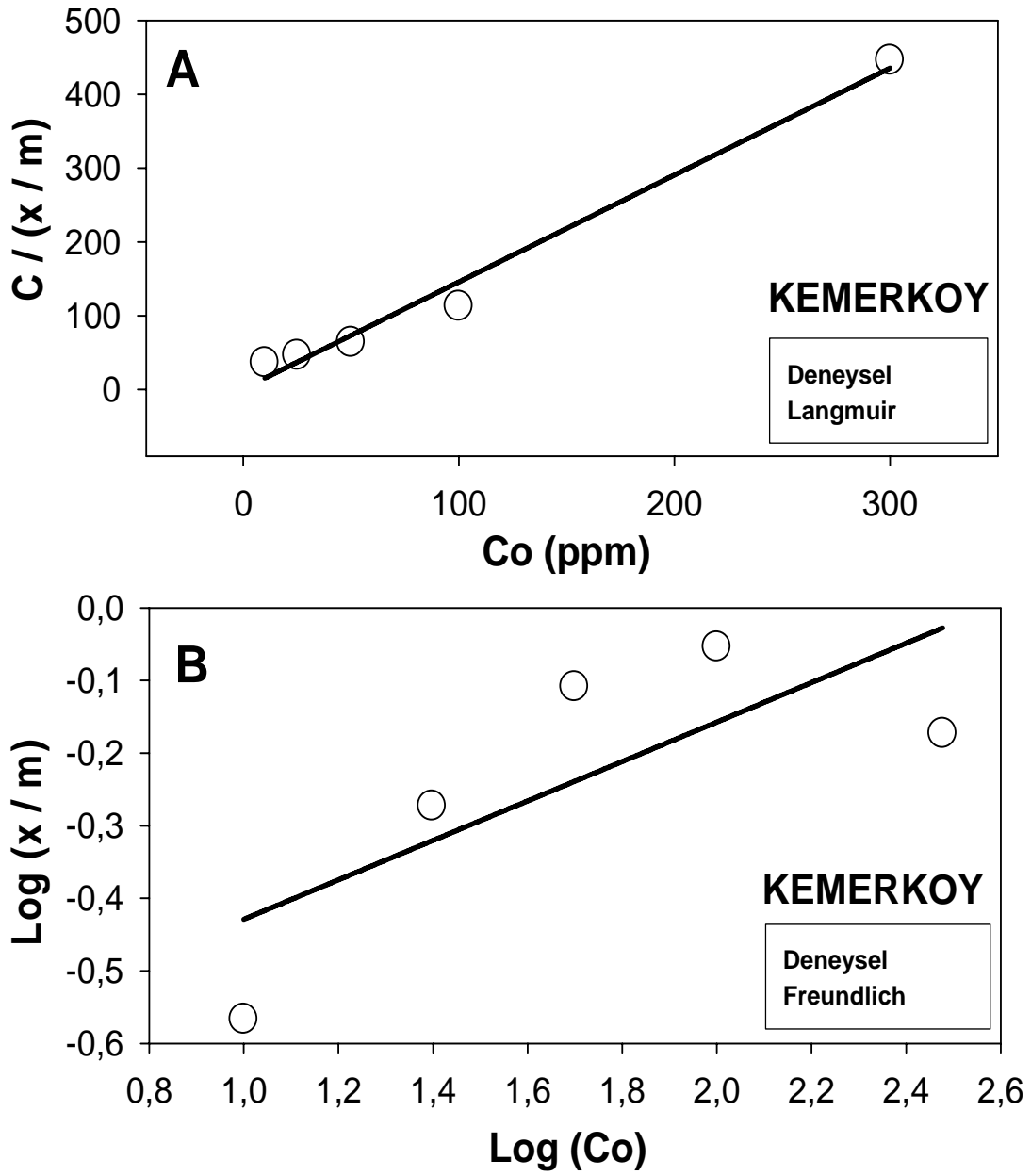
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

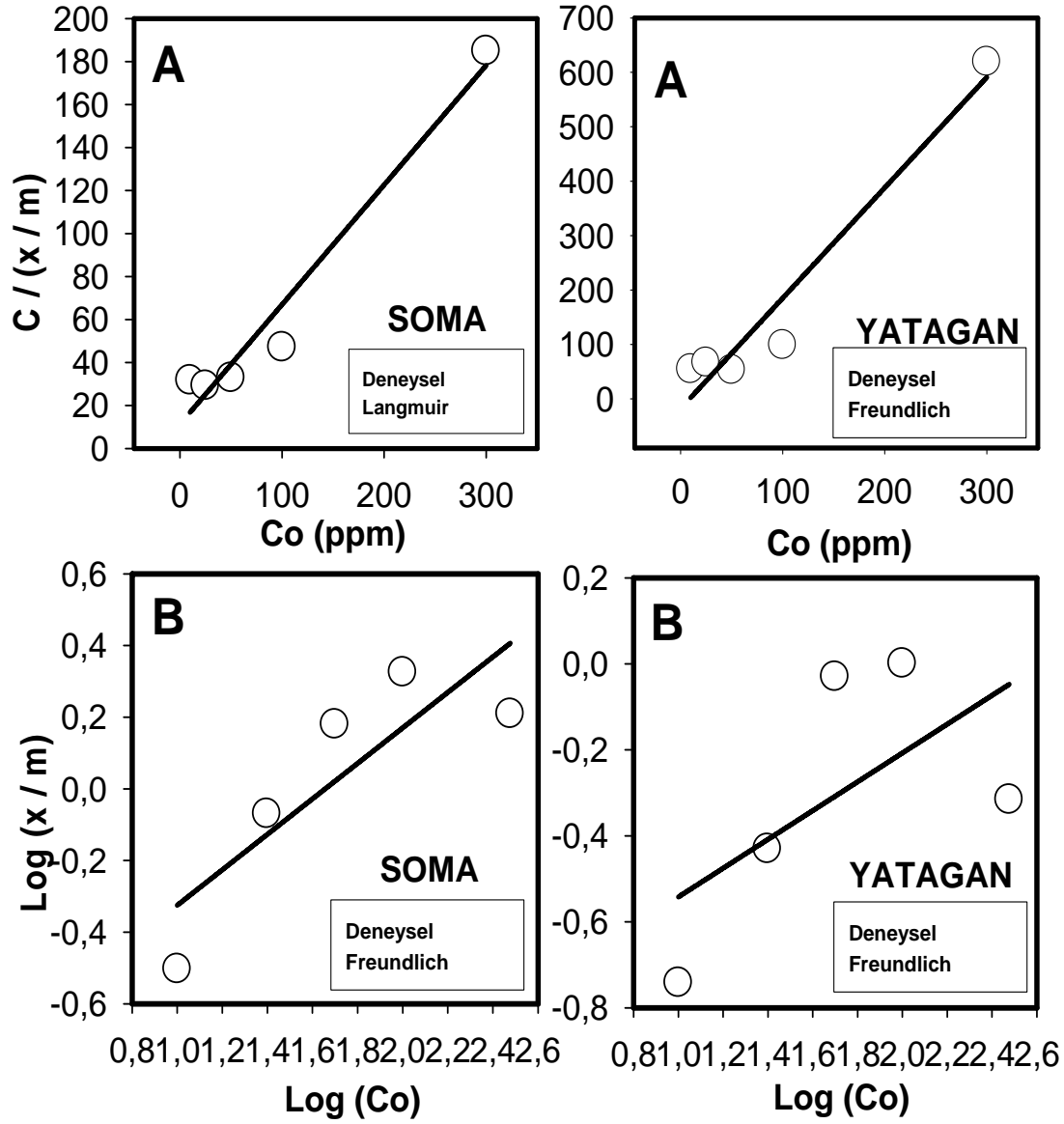
Uçucu küllerin adsorpsiyon karakteristiklerinin ve mekanizmalarının anlaşılmasında **Langmuir** ve **Freundlich** izotermi kullanılmıştır. Bu izotermi, deneyler boyunca elde edilen kinetik denge noktalarında çizilmiştir. Aşağıdaki grafiklerde Langmuir ve Freundlich modellerin uygulanabilirliği incelenmiştir.



Şekil 41. (A) Langmuir ve (B) Freundlich izotermiinin Yeniköy külüne uygulanabilirliği
(Kati / Sıvı: 1/40, Natürel pH, 2 gün, 25 °C)



Şekil 42. (A) Langmuir ve (B) Freundlich izotermelerinin Kemerköy külüne uygulanabilirliği
(Kati / Sıvı: 1/40, Natürel pH, 2 gün, 25 °C)



Şekil 43. (A) Langmuir ve (B) Freundlich izotermelerinin Soma (Katı / Sıvı: 1/20, Natürel pH, 5 gün, 25 °C) ve Yatağan (Katı / Sıvı: 1/10, Natürel pH, 30 gün, 25 °C) küllerine uygulanabilirliği

Tablo 17. Langmuir izotermi parametreleri

UÇUCU KÜL	DENKLEM	a	k_L	R^2
YENİKÖY	$y = 0,6138x + 10,149$	1,63	0,060	0,9826
KEMERKÖY	$y = 1,4484x + 0,9866$	0,69	1,448	0,9848
SOMA	$y = 0,5565x + 11,268$	1,79	0,049	0,9607
YATAĞAN	$y = 2,0288x - 17,735$	0,49	- 0,173	0,9468

Tablo 18. Freundlich izotermi parametreleri

UÇUCU KÜL	DENKLEM	n (eğim)	k_F (kesişim)	R^2
YENİKÖY	$y = 0,414x - 0,6964$	0,414	-0,69	0,744
KEMERKÖY	$y = 0,2717x - 0,7006$	0,271	-0,70	0,573
SOMA	$y = 0,4953x - 0,8202$	0,495	-0,82	0,7173
YATAĞAN	$y = 0,3348x - 0,8768$	0,334	-0,87	0,38

Şekil 3, 4 ve 5 te görüldüğü gibi Langmuir modeli Freundlich modeline göre tüm küller için alınmış (adsorpsiyon dengeleri) deney sonuçlarıyla daha çok örtüşmektedir. Aynı zamanda Tablo3 ve 4 te bulunan R^2 değerleri Langmuir için çok daha yüksektir ve 0,99 a çok yakındır. Bu verilere göre tüm küllerin Langmuir modeline uygun olduğu saptanmıştır. Langmuir izoterminin kabullerine göre gerçekleşen bor adsorpsiyonun uçucu küllerin yüzeyinde tekkatmanlı bir kapsama meydana getirdiği belirlenmiştir.

5.2. ADSORPSİYON KİNETİKLERİ

Uçucu küller üzerinde gerçekleşen adsorpsiyonun kontrol mekanizmasını anlamak için “Pseudo First Order” (Kaydırılmış Birinci Mertebe) ve “Pseudo Second Order” (Kaydırılmış İkinci Mertebe) kinetik modelleri deney verileri üzerine uygulanmıştır.

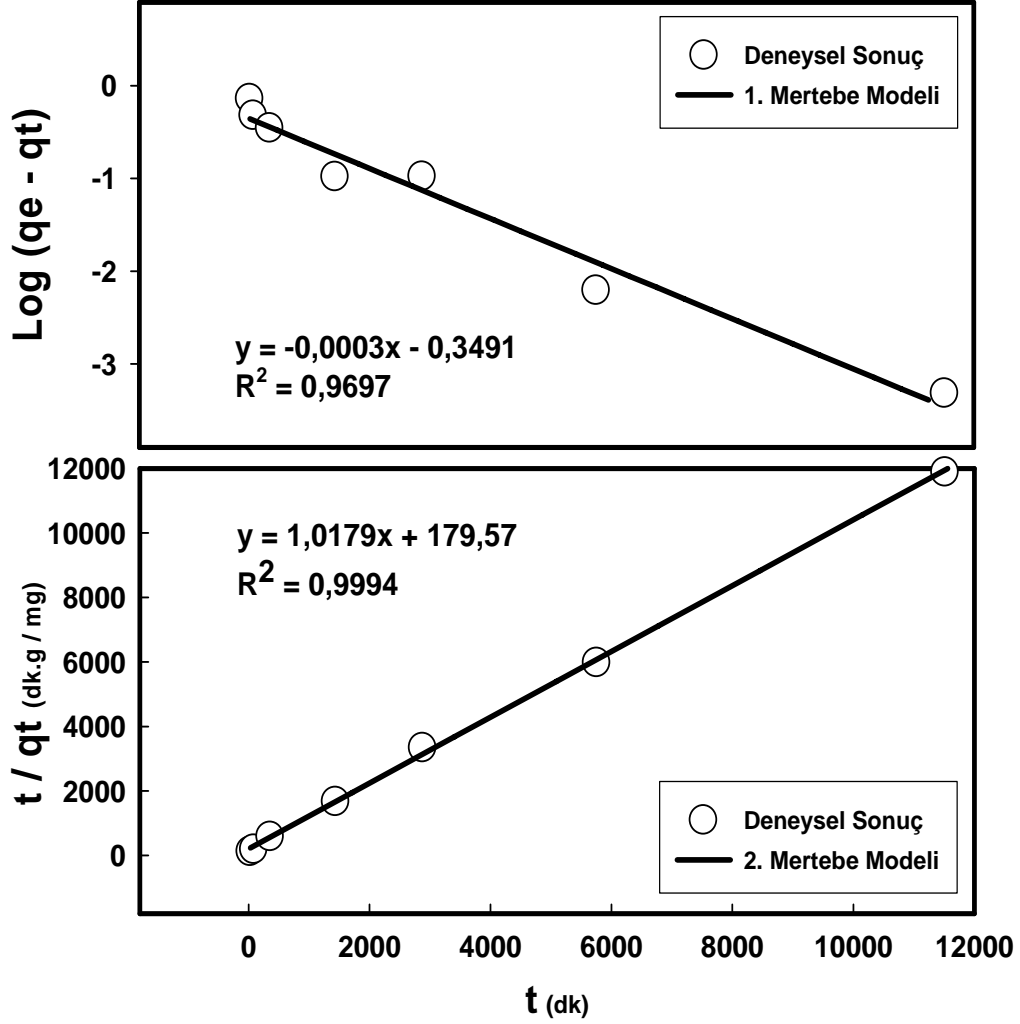
Tablo 19. Kinetik Model Denklemleri (Öztürk, 2007)

Kaydırılmış Birinci Mertebe	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 \cdot t) / 2.303$
Kaydırılmış İkinci Mertebe	$t / q_t = 1 / (k_2 \cdot q_e^2) + 1 / q_e$
q_e	Dengedeki zamanda tutulmuş bor miktarı (mg/g)
q_t	t zamandaki tutulmuş bor miktarı (mg/g)
k₁	Kaydırılmış Birinci Mertebe hız sabiti (min ⁻¹)
k₂	Kaydırılmış İkinci Mertebe hız sabiti (g / (mg.dk))

Kinetik deneylerde elde edilen veriler, birinci mertebe modeli için $\log(q_e - q_t)$ ve ikinci mertebe modeli için t / q_t terimlerini kullanılarak zamana (**t**) karşılık grafikler çizilmiştir (Şekil44). Bu grafiklerdeki noktalar üzerinden geçen doğrunun denklemi bulunmuştur. Doğru denklemindeki eğimi ve kesişimi ifade eden rakamlardan ise k sabit değerleri hesaplanmıştır.

Şekil 44 te belirtilen grafiklerde görüldüğü gibi, deneysel veriler Kaydırılmış İkinci Mertebe modeline daha uygundur ve korelasyon katsayısı (R^2) 0,9994 tür. İkinci Mertebe modelindeki denklemden **k₂** sabiti $5,77 \cdot 10^{-3}$ (g / (mg.dk)) olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak elde edilen **q_e** değeri 0,97 iken hesaplanan **q_e** değeri 0,9824 tür. Bu iki değerinde birbirine çok yakın olması bor adsorpsiyonun Kaydırılmış İkinci Mertebe modeline uygunluğunu göstermektedir. Diğer küller için aynı işlemler tekrar edilmiştir ve hepsinin

Kaydırılmış İkinci Mertebe modeline uygunluğu tespit edilmiştir. Tüm sonuçlar toplu olarak Tablo 20 de verilmektedir.



Şekil 44. Yeniköy külü, Kaydırılmış 1. ve 2. mertebe modellerinin uyumluluğu
(Co: 25 ppm bor, T: 25°C, 1g kül, Natürel pH, 8 gün)

Tablo 20. Tüm küllerin 1. ve 2. Mertebe model parametreleri (Natürel pH, 25°C)

	1. Mertebe		2. Mertebe		2. Mertebe		
	Denklem	R ²	Denklem	R ²	k ₂	qe (deneysel)	qe (hesaplanan)
Yeniköy 25 ppm Bor 8 gün, 1g kül	y = -0,0003x - 0,3491	0,9697	y = 1,0179x + 179,57	0,9994	5,77.10 ⁻³	0,97	0,9824
Kemerköy 25 ppm Bor 8 gün, 1g kül	y = -0,0001x - 0,7433	0,6261	y = 1,7859x + 256,74	0,9992	12,4.10 ⁻³	0,57	0,559
Soma 25 ppm Bor 30 gün, 1g kül	y = -7E-05x - 0,248	0,8342	y = 1,2222x + 5005,8	0,9886	2,98.10 ⁻⁴	0,749	0,8181
Yatağan 10 ppm Bor 30 gün, 4g kül	y = -5E-05x - 1,897	0,7374	y = 19,584x + 84766	0,9614	4,53.10 ⁻³	0,0455	0,051

Tablo 20 de görüldüğü gibi diğer küllerin de 2. Mertebe modele uygun oldukları korelasyon katsayısı (R²) ile anlaşılmaktadır. Ayrıca qe deneysel ve qe hesaplanan değerlerin yakınlığı modele uygunluğu desteklemektedir.

5.3. SICAKLIK ETKİSİ VE TERMODİNAMİK PARAMETRELER

Sıcaklık farkının bor adsorpsiyonuna etkisi Şekil 36 ve 37 de daha önce ifade edilmiştir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin düştüğü saptanmıştır. Buna göre düşük sıcaklıkta (25 °C) yapılan denemelerin bor adsorpsiyonu için daha uygun bir ortam oluşturduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin azalması gerçekleşen reaksiyonun **Ekzothermik** bir süreç olduğunu belirtmektedir.

$$\text{Ads.}\% (25^\circ\text{C}) > \text{Ads.}\% (45^\circ\text{C}) > \text{Ads.}\% (65^\circ\text{C})$$

Sıcaklık farkı deneylerinden elde edilen verilerle Termodinamik parametreler elde edilmiştir. Bu parametler elde edilirken aşağıda belirtilen denklemler ve terimler kullanılmıştır.

K: Denge Sabiti (Adsorplanan Bor Konsantrasyonu / Suda Kalan Bor Konsantrasyonu)

R: Gaz Sabiti (8,314 J / mol. K)

T: Sıcaklık (Kelvin)

ΔG° : Gibbs Serbest Enerji (kcal/mol)

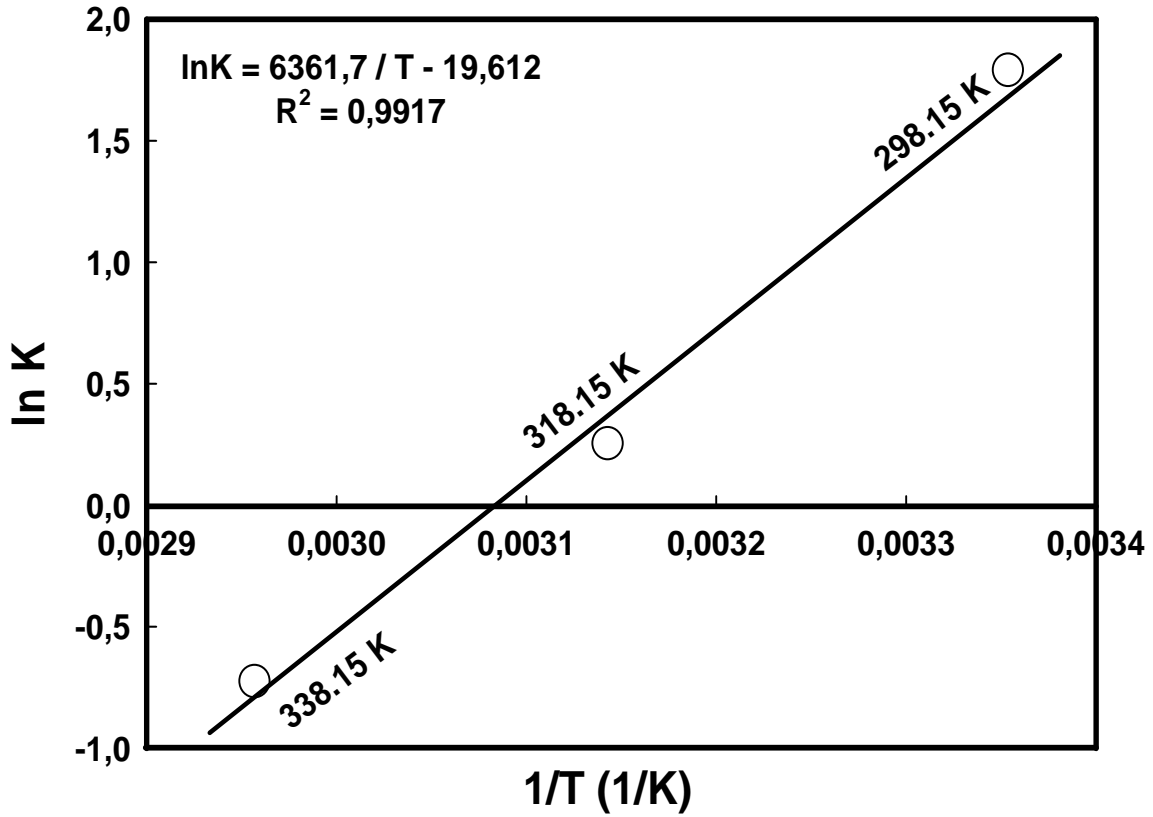
ΔH° : Adsorpsiyon Entalpisi Değişimi

ΔS° : Adsorpsiyon Entropisi Değişimi

$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$ (Gibbs Serbest Enerji denklemi)

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \text{ (Van't Hoff Denklemi)}$$

Gibbs Serbest Enerji denklemi için yukarıda belirtilen 3 değişik sıcaklık kullanılmıştır. Şekil 45 te verilen Van't Hoff grafiğinin eğimi ve kesişimi kullanılarak Van't Hoff denkleminde bulunan entalpi ve entropi değerleri hesaplanmıştır. Tüm değerle toplu olarak Tablo 21 de verilmiştir.



Şekil 45. Yenicöy külü, Van't Hoff Grafiği, 25-45-65 °C
(1g kül, Natürel pH, 1 gün)

Tablo 21. Yeniköy Külü Termodinamik Parametreleri

Sıcaklık	K	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
25 ° C	5,974	-4,431	-52,89	-0,163
45 ° C	1,285	-0,664		
65 ° C	0,483	2,047		

Tablo22. Kemerköy Külü Termodinamik Parametreleri

Sıcaklık	K	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
25 ° C	3,048	-2,762	-48,55	-0,154
45 ° C	0,643	1,167		
65 ° C	0,305	3,342		

Tablo 21 ve 22 de belirtilen negatif entalpi (ΔH°) değerleri adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu onaylamaktadır. Aynı zamanda negatif entropi ΔS° değerleri ise sistemde olan adsorpsiyonun kendiliğinden ve rasgele meydana geldiğini belirtmektedir. Yeniköy külü için 65 ° C ve üstünde, Kemerköy için de 45 ° C ve üstünde ΔG° değerleri negatiftir, buna göre bu sıcaklıklarda ve üstünde **spontane** (kendiliğindenlik) özelliği gerçekleşmemektedir, bu sıcaklıklar ve üstünde çalışmaması gerektiği ön plana çıkmaktadır.

6. SONUÇLAR

Yeniköy, Kemerköy, Soma ve Yatağan küllerinin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için sıcaklık, katı / sıvı oranı, başlangıç konsantrasyonu ve zaman parametrelerinde “batch ve sürekli kolon” adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar kullanılarak, kinetik modeller uygulanmış ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Gerçekleşen adsorpsiyonu açıklamak için Langmuir ve Freundlich modelleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Uçucu küllerin içinde bulunan Ca buffer etkisi göstererek, adsorpsiyon çalışma pH'ını daima 9 ve üstü olarak tutmuş ve tüm deneyler bazik ortamda yapılmıştır.
- Uçucu kül bor adsorpsiyonu için etkili bir adsorbanttır. Yeterli yüzey alanı ve zaman verildiğinde % 99'a varan adsorpsiyonlar elde edilebilir. Projede kullanılan 4 uçucu kül arasında Yeniköy külü en iyi bor adsorbant özelliği göstermiştir. Yeniköy külü batch adsorpsiyon deneylerinde yeterli süre verildiğinde 1 gram kül başına 2,5 mg bor tutma kapasitesine kadar çıktığı görülmüştür.
- Yeniköy ve Kemerköy küllerinde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır ve entalpi (ΔH°) değerleri negatiftir, buna göre gerçekleşen adsorpsiyon ekzotermiktir. Aynı zamanda maksimum bor uzaklaştırma miktarı 25 °C de gerçekleşmiştir.
- Yeniköy ve Kemerköy küllerinin entalpi (ΔH°) değerleri sırasıyla -52,89 ve -48,55 kJ / mol'dür. Bu değerler gerçekleşen adsorpsiyonu kimyasal olduğunu belirtmektedir. Soma ve Yatağan külleri için de Langmuir izotermelerinin uygun olması kimyasal bir adsorpsiyon olduğunu önermektedir.
- Yeniköy ve Kemerköy küllerinin Gibbs serbest enerji (ΔG°) değerlerinin pozitif olduğu noktalar ise o sıcaklıklarda ve üstünde çalışılmaması gerektiğini belirtmektedir.
- Tüm küller için dengedeki adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine uygun bulunmuştur. Buna göre, gerçekleşen bor adsorpsiyonun uçucu küllerin yüzeyinde tek katmanlı bir kapsama meydana getirdiği belirlenmiştir.

- Tüm küllerden elde edilen denge verileri en iyi (pseudo second order) kaydırılmış ikinci mertebe denklemine uymuştur.
- Yeniköy külünün kolon çalışmalarında bor adsorpsiyonunda etkili olduğu gözlenmiştir (şekil 40), 2 gr Yeniköy külü 11,5 ppm bor içeren suyu 7 ppm e kadar indirmiştir. Buna göre kolondaki külün adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak 0,75 mg Bor / gr kl'e kadar çıkmıştır.
- Yeniköy külünden salınabilecek ağır metallerin çok az miktarda olabileceği ve bu miktarda hiç bir ön işleme tabi tutulmamış doğal zeolit kullanılarak suyun çıkış kalitesinin yükseltilebileceği görülmüştür (Tablo 15).
- Bu projede yapılan çalışmalar sonucu, uçucu küllerin ve özellikle Yeniköy külünün bor arıtma da etkili olabileceği, çok bulunan ve atık malzeme olduğundan maliyeti düşüreceği ve bor ön arıtma sistemleri için kullanılabileceği kanısı ortaya konulmuştur.

7. KAYNAKÇA

- Amberlite** IRA743 , Technical Bulletin, Rohm ve Haas, Philadelphia, PA, (1980).
- Badruk**,M., Kabay,N.,Demircioğlu., Mordoğan, H; İpekoğlu,U., Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion exchange resins. I. Batch sorption-elution studies, Sep.Sci.Tech, 34(13), 2553-2569, (1999).
- ÇOB** (Çevre ve Orman Bakanlığı), Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği, (76/464/ AB), sf : 17.
- Hingston**, F.J., Reactions between boron and clays. Aust. J. Soil Res. 2:83-95, (1964).
- Keren**, R. ve Bingham, F.T.. Boron in water, soil, and plants. P.229-276, In B.A. Stewart (ed.) Advances in soil science. Springer-Verlag, New York, (1985).
- Keren**, R. ve Mezman, U.. Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation. Clays clay miner. 29: 198-204, (1981).
- Kunin**,R. ve Preuss, A.F.. Characterization of a boron-specific ion-exchange resin. Industrial and Engineering chemistry: Product, R&D 3(4), 304-306, (1964).
- Linder**, R.E., Strader, L.F., Rehnberg, J.T..Environ. Health, 31, 136, (1990).
- Lyman**, W.R., Preuss, A.F., Boron adsorbing resin and process for removing boron compounds from liquids, US patent No: 2813838 (Rohm&Hass company), (1957).
- Magara**,Y., Aizawa, T., Kunikane, S., Itoh, M., Kohki, M., Kawasaki, M., Taut, H., The behavior of inorganic constituents and disinfection by products in reverse osmosis water desalination process, Water science tech., 34, 141-148, (1996).
- Magara**, Y., Tabata, A., Kohki, M., Kawasaki, M., Hirose, M.. Development of boron reduction system for sea water desalination. Desalination, 118, 25-34, (1998).
- Melnik**, L., Vysotskaja, O., Kornilovich, B., Boron behavior during desalination of sea and underground water by electro dialysis, Desalination, 124, 125-130, (1999).
- Murray**,F.J., Issues in boron risk assessment:pivotal study, uncertainty factors and ADIs, Journal of trace elements in experimental medicine 9, 231-243, (1996).

- Nadav**, N. Boron removal from seawater reverse osmosis permeates utilizing selective ion exchange resin, *Desalination*, 124, 131-135, (1999).
- Na**, J.W. ve **Lee**, K.J. Characteristic of boron adsorption on strong-base and ion exchange resin. *Ann. Nucl. Energy*, Vol.20, No.7, 455-462, (1993).
- Okay**, O., **Guclu**, H., **Soner**, E., **Balkas**, T. Boron pollution in the Simav river, Turkey and various method for boron removal. *Water research* 19(7), 857-862, (1985).
- Öztürk**, N., **Kavak**, D., Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials B127*, 81-88, (2005).
- Prats**, D., **Chillon-Arias**, M.F., **Rodríguez-Pastor**, M. Analysis of the influence of pH and pressure on the elimination of boron in reverse osmosis. *Desalination*, 128, 269-273, (2000).
- Recepoglu**, O. ve **Beker**, Ü.. A preliminary study of boron removal from Kızıldere/Turkey geothermal waste water, *Geothermics* 20(1/2), 83-89, (1991).
- Rohm & Hass**, Amberlite IRA743, Product Data Sheet PDS 0576A, (1997).
- Simonnot**, M-O., **Castel**, C., **Nicola**, M., **Rosin**, C., **Sardin**, M., **Jauffret**, H. Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is the treatment really selective? *Water research*, 34, 109-116, (2000).
- Sims**, J.R., ve **Bingham**, F.T. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials: II. Sesquioxides. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 32: 364-369, (1968).
- WHO** Guidelines for Drinking Water Quality, 2nd ed., Geneva. (1993)

Panel raporundaki sorulara cevaplar;

Soru:

“Sonuç raporu Tübitak Proje Sonuç Raporu Yazım Kurallarına uygun formatta hazırlanmalıdır”

Cevap:

Rapor “Tübitak Proje Sonuç Raporu Yazım Kurallarına” uygun formatta yeniden düzenlenmiştir.

Soru:

“Proje Özet Bilgi Formu Doldurulmalıdır”

Cevap:

“Proje Özet Bilgi Formu” doldurulmuştur.

Soru:

“Sadece laboratuvar düzeyindeki bilgilerle, tonlarca atık sudan bor iyonlarının giderilmesi mümkün değildir. Çoğu deneyler simule edilmiş (ppm seviyesinde bor iyonu eklenmiş saf su) su ile yapılmıştır. Gerçek bir atık sudaki başka iyonların uçucu kül üzerindeki adsorpsiyon etkisi ve diğer iyonların da adsorplanması ile bor giderme kapasitelerinde düşme olasılığı beklenmektedir.”

Cevap:

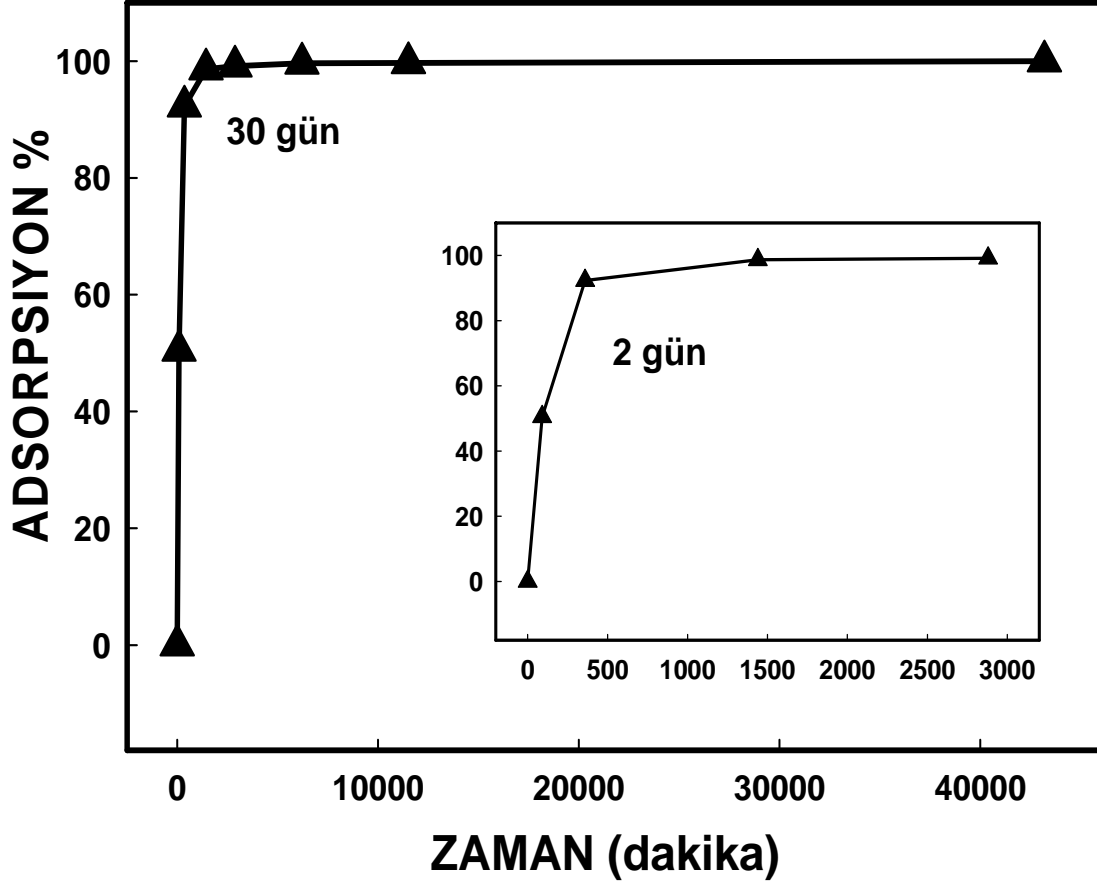
Bu projenin “adı”, “kapsam ve yöntem”i açıkca ne yapmayı, ne tür bir çalışma gerçekleştirmeyi vaat ettiğini ifade etmektedir. Bu da 24 aylık proje süresince, ülkemizde bol miktarda bulunan linyit kömürlerinin termik santrallerde yakılması sonucu ortaya çıkan ve çevrede katı atık olarak yer kaplayan uçucu küllerin sulardan bor uzaklaştırma kapasitesinin araştırılmasıdır. Böylece, ülkemiz için özellikle önemli olan bor kirliliğine yönelik, teknolojik ve ekonomik açıdan uygulanabilir yeni bir bor uzaklaştırma yöntemi geliştirilebilmesi için başlatılacak çalışmalara gerekli

verileri sağlamaktır. Bu proje bir pilot tesis çalışması niteliğinde değil laboratuvar çalışmasıdır. Tübitak'dan başka destekleyicisi yoktur. Çünkü öncelikle külün boru tutup tutamayacağı, ne şekilde tutacağı ve sonuçta elde edilen suyun kalitesinin ne olacağı araştırılmalıdır. Bu nedenle bu proje çalışması olduğu şekliyle önerilmiş, kabul edilmiş ve süresi ona göre belirlenmiştir. Bir pilot tesis çalışması olacağı ifade edilmemiş ve vaat edilmemiştir. Zaten pilot tesis çalışması bu tür bir çalışmanın sonucuna kurulur ve denemelerine başlar. Bu da bir atık su üreten firma ile birlikte çalışmaktır ve hatta o tesisin bünyesinde bu çalışmaları gerçekleştirmektir. Gerçek tesiste uygulaması ise bu aşamadan sonra gelmelidir.

Raportörün bir diğer sorusunda borun kül tarafından tutunma kapasitesinin suda başka iyonlar olduğunda etkilenip etkilenmediğidir. Yukarıda ifade edildiği gibi bu çalışma bir laboratuvar çalışması olduğu için doğal olarak saf su kullanılmış (olası su kalitesi etkisini ortadan kaldırmak için) ancak kontrollü bir şekilde sonuçlar elde edildikten sonra belli koşullar gerçek atık sularla test edilmiştir. Böylelikle Raportörün söz ettiği başka iyonların adsorpsiyona etkisinin (yani kapasite azalması) olup olmadığı incelenmiş ve raporda sunulmuştur. Konu raporda sunulduğu şekli ile aşağıda verilmektedir.

Bu çalışmada Kızıldere jeotermal alanından temin edilen gerçek atık su örnekleri ile yapılan deneyler natürel pH ve oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde Yeniköy külü 1/20 oranında kullanılmıştır. Jeotermal alanından alınan atık suda bor miktarının (~27) ppm olduğu tespit edildi.

Şekil de nehir suyunda bulunan borun Yeniköy külü ile uzaklaştırılması gösterilmiştir. Belirtilen koşullarda, 2 gün sonunda suda bulunan borun %99,11'i uzaklaştırılmıştır. Grafiği verilen deney, 30 gün süresince devam ettirilmiş ve alınan sonuca göre bu süre sonunda suda hiç bor kalmadığı görülmüştür.



*Atık su içeriğindeki borun Yeniköy külüne tutunması
(~27 ppm bor konsantrasyonu, Natürel pH, 30 ve 2 gün, 25 °C)*

Soru:

Kesikli batch yöntemle yapılan bu tür çalışmaların sonuçlarının, sürekli proseslerle yapılması zorunlu olan büyük arıtma işlemleri için bir baz oluşturması mümkün görülmemektedir.

Cevap:

Yukarıda da ifade edildiği gibi bu çalışma külün boru adsorp edip edemeyeceği ve ne şekilde adsorb edeceği üzerinedir ve bir laboratuvar çalışması niteliğindedir. Projenin “Kapsam ve yöntem “ kısmında bu açıkça ifade edilmiştir. Bu hali ile Tübitak tarafından kabul edilmiş ve bu aşamaya

gelmiştir. Şu ana kadar Tübitak'a 3 ara rapor sunulmuş ve hepside vaad edildiği gibi laboratuvarda gerçekleştirilmiş sonuçları içermiştir. Bu raporlar kabul almış ve bu çalışmalarda bu süre boyunca herhangi bir değişiklik önerisi gelmemiştir. Doğal olarak sonuç raporunda benzer sonuçlar içermektedir.

Batch adsorpsiyon deneyleri bu çalışmanın amacı için en iyi yöntemdir. Çünkü amaç adsorpsiyon kapasitesinin ve olayın anlaşılmasıdır. Sürekli deneyler daha sonra pilot tesis çalışmalarında gerçekleştirilmelidir. Buna rağmen, sadece olabileceği hakkında fikir vermek için, bu çalışma bir miktar (sürenin elverdiği ölçüde) kolon testleri de içermektedir. Ancak detaylı olarak bu çalışma içinde yer alması mümkün değildir.

Sonuç olarak bu çalışmanın büyük arıtma tesislerindeki uygulamalar için bir baz oluşturacağı görüşündeyim. Çünkü dünyanın her yerinde olduğu gibi alternatif bir adsorpsiyon malzemesi öncelikle bu çalışmada olduğu gibi laboratuvarda yapılan batch adsorpsiyon deneyleri ile test edilir ve sonucuna göre firmalar gerekli yatırımları yapar.

Appeared in the Proceedings book of the 11th International Mineral Processing Symposium, 21-23 Oct 2008-Belek Antalya

Characterization of Fly Ashes and the Aggregates Produced from Ash-Waste Mixtures

Berna Uzelyalcin Ulku & Mehmet Polat

Izmir Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Gulbahce koyu-35430, Izmir, Turkey

Hurriyet Polat

Izmir Institute of Technology, Department of Chemistry, Gulbahce koyu-35430, Izmir, Turkey

Koray Sekeroglu

Izmir Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Gulbahce koyu-35430, Izmir, Turkey

ABSTRACT: Fly ash may contain many toxic or non-toxic metals in large amounts such as cadmium (Cd), iron (Fe), lead (Pb), aluminium (Al) and zinc (Zn) which can leach out to the surface water and groundwater in the environment. When fly ash is not adequately disposed of, it can contaminate to water by contacting with the aquatic and atmospheric environment. Production of aggregate material by using fly ash and different kinds of acidic wastes is a new challenge to reduce the amount of fly ash and acidic wastes. Produced aggregates can be used as an additive in construction material. Objective of this study was to determine the potential of the Turkish fly ashes to neutralize industrial acidic waste waters and to fix the toxic heavy metals contained in these wastes in the structure of produced aggregate. This study focused on the characterization of fly ashes which were used for the neutralization purposes and the produced aggregates. Physical, mineralogical, morphological and mechanical properties of the ashes and the aggregates were tested with instrumental techniques.

Keywords: Characterization, fly ash, aggregate, SEM, infrared spectra, ICP-MS, compressive strength

1. INTRODUCTION

Fly ash is a pozzolanic material produced from coal burning thermal power plants. The disposal of fly ashes nearby the powerplants requires a great attention because the leaching of heavy metals from the disposal areas is a great risk for the environment [Polat et al, 2002].

Annually 650 million metric tons of fly ash were produced worldwide but only 7 % is being used by the cement and concrete industries. In India, nearly 100

million tons of coal ash is produced per annum [Pandian et al., 2004]. European fly ash production is 37.7 million tons while the USA fly ash production is 56.9 million tons in 1999. Approximately 6.74 million metric tons of coal fly ash is used in the USA in cement and concrete products [Baba, 2004]. The total amount of ash generated by Israil power plants is around 1.0 million tons. 60 % of the fly ash is used as a cement additive to clinker and the rest as construction material for embankments and road basements [Polat et al., 2002]. In Turkey, 15 million tons of ash is produced by the combustion of 40 million tons of lignite yearly. But, no significant fraction of the ash is re-utilized. Only small part is used as a substitute of clinker in cement production. It is known that when low quality lignite is burned, its fly ash contain several toxic elements, such as cadmium (Cd), lead (Pb) and zinc (Zn) which can leach out and contaminate soils as well as surface water and groundwater (Pandian et.al., 2004, Baba et.al., 2004). For this, an in-depth understanding of the physical and chemical properties, and engineering and leaching behavior are required. In literature, many scientists studied the characterization of fly ash from different power stations in the world [Vassilev, 2005, Singh, 2006, Mohapatra, Landman, 2002, Nathan, 1999, Puertas, 2003, Murugendrappa, 2005].

Objective of this study is to determine the potential of the Turkish fly ashes to neutralize industrial acidic waste waters and to fix the toxic heavy metals contained in these wastes in the structure of produced aggregate. This study focuses on the characterization of fly ashes and aggregates. Fly ashes collected from western Turkey (Kemerköy, Yatağan, Yeniköy, Soma power plants) were investigated for the future neutralization and fixation studies.

2. EXPERIMENTAL WORK

2.1. Materials

The fly ashes were directly obtained from Kemerköy, Soma, Yatağan and Yeniköy power stations in Western Turkey. The industrial wastewater was collected from a factory which manufactures light metal constructions and hot-dip galvanized cable trays and produces significant amount of hydrochloric acid containing heavy metals as a result of the acid-washing process. The pH of the waste was -1.57.

2.2. Method

The fly ash samples of each power station were mixed in laboratory conditions by applying “conning and quartering method” to get homogenous samples. They are kept in tightly locked PVC buckets to prevent ingress of CO₂ which leads to loss of alkalinity. The wet ashing procedure was applied for particle size distribution. 75, 53, 38 and 25 μm sieves were used for sieving.

The fly ash was mixed with acidic at a pre-determined liquid / solid and liquid + water / solid ratios within 20 minutes by using a semi-automatic stand mixer (KitchenAid Bowl Lift Stand Mixer, Model Professional 5 Plus) to obtain aggregate mixture. The solid amounts were kept constant in each experiment so that 150 grams of fly ash were added into the mixture. Then the 5 grams of mixture was pressed in twelve ton, manual hydraulic press by 1 ton of force (Carver Standard Press, 3851 Model C) to produce aggregate pellets in 2 cm diameter.

2.3. Analysis

Element concentrations of ashes were detected by using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) (Agilent 7500) after the digestion of samples by using microwave technique. Acidity measurements were done by using Orion 5 star pH meter. Wet sieve analysis was done by using sieves of Retsch. The mineralogy of the samples was determined by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infra-red (FTIR) spectrometry (Shimadzu, 8201). A Phillips XL-30S FEG model SEM and Phillips X'Pert Pro XRD was used to study the morphology, texture and chemistry of the samples. Perkin Elmer Diomand TG/DTA was used to measure the changes in weight of a sample with increasing temperature. Surface measurements were performed with BET by Micromeritics Gemini V. Element concentrations were determined by inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP–MS) (Agilent, 7500).

Briefly, the characterization of fly ash samples was illustrated as a flow sheet in the Figure 1 below;

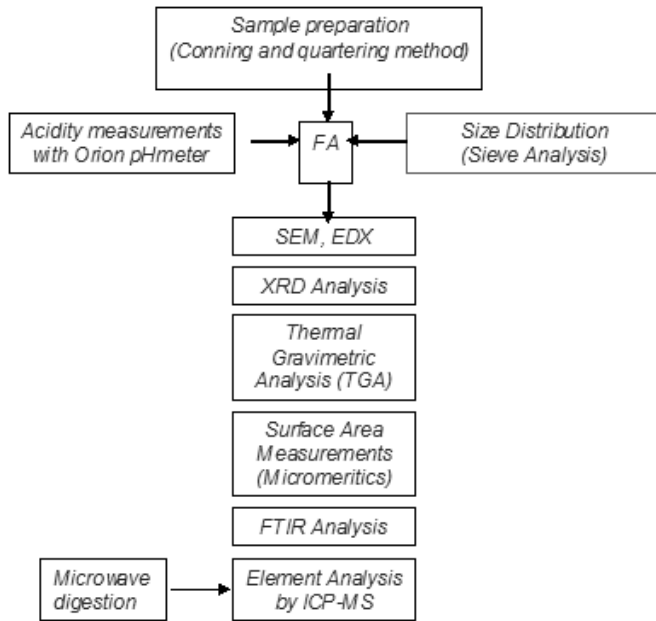


Figure 1. Experimental procedure for the characterization of fly ashes

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Size Distribution

The cumulative percentage of each size for four fly ashes was shown in Table 1. The results showed that almost 90-95 % of Kemerköy and Yeniköy ashes were below 75 μm size, while 60-70 % of Yatağan and Soma ashes were below 75 μm .

Table 1. Particle Size Distribution According to the Sizes

Particle size (μm)	Yatağan Σ (%)	Soma Σ (%)	Yeniköy Σ (%)	Kemerköy Σ (%)
-75	61.23	68.43	89.58	95.94
-53	56.25	56.20	83.81	93.64
-38	42.12	47.06	77.38	91.93
-25	30.52	42.64	71.17	89.56

Σ , passing size

3.3. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis

Topographical three dimensional images of fly ash samples were monitored and the photos in 10 μm size were shown in Figure 2.

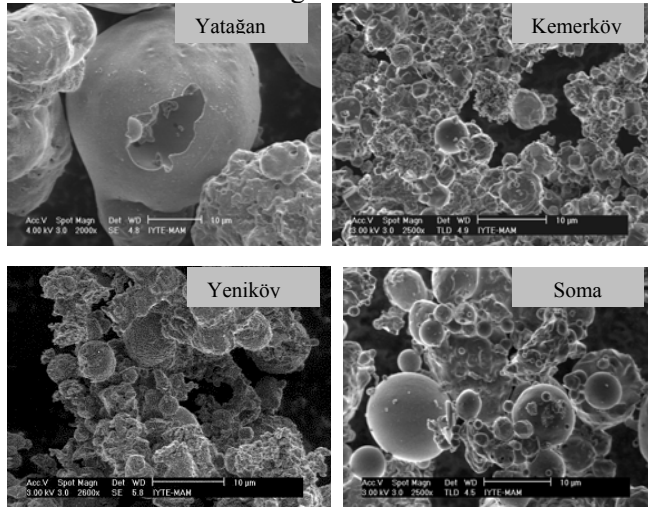


Figure 2. SEM images of ashes

SEM images showed that Yatağan ash consists of many spherical shaped particles, even in nano sizes. The agglomerations on the sphere structure were not too many and surfaces were almost smooth. The microscopic images of Kemerköy and Yeniköy ashes denoted that the irregular sized particles existed in the structure. The amount of spherical particles was quite less than Yatağan ash and agglomeration of rough particles was common. Among different originated ashes, Yatağan was the ash which contained the smoothest surfaces (even in small sizes) and largest sizes. It is considered that these structural properties will affect the surface area and adsorption mechanisms of particles.

3.4. Infrared Spectra

Generally, sulfate and carbonate bands were obtained in their spectra. One of the bands at $590\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ was attributed to SO_4^{2-} and the ionic sulfate was at 1100 cm^{-1} band. The band at 1417 cm^{-1} was assigned to CO_3^{2-} and the symmetric band of carbonate was at 860 and 880 cm^{-1} region. The bands between 950 and 1200 cm^{-1} were assigned to the asymmetric stretching of Si-O-Si and Si-O-Al groups and the band at 677 cm^{-1} to the corresponding symmetric stretching of Si-O-Si and Al-O-Si (Figure 3).

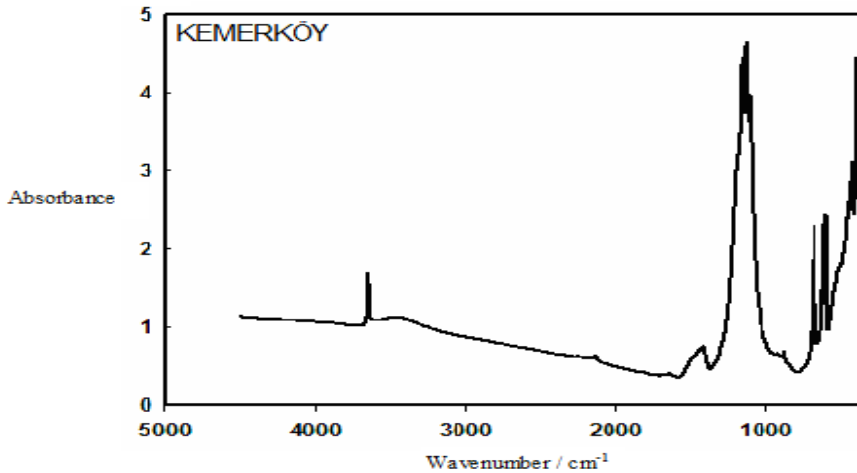


Figure 3. Infrared spectrum of fly ash (Kemerköy)

3.5. X-Ray Diffractometry (XRD)

The identification of minerals were done by XRD analyses. The graphical representations below explain that Kemerköy and Yeniköy ashes are highly rich in CaO; many different peaks were observed related to this compound. Yatağan ash contains high amount of Al, Si compounds which is similar to Soma especially quartz. Table 2 summarizes the mineralogy of fly ashes identified by XRD.

Table 2. The minerals found in ashes by XRD

Kemerköy	Soma	Yatagan	Yeniköy
Lime	Labradorite	Quartz	Portlandite
Anhydrite	Portlandite	Richterite	Anhydrate
Barium	Anhydrate	Albite	Larnite
Chromium	Lime	Mullite	Lime
Flouride	Quartz	Anorthite	Quartz

3.6. Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

The individual mass loss for each fly ash can be seen on the TG curves. H₂O (free water molecules) was removed at a temperature around 200 °C and bound water was removed up to 400 °C point. It was not observed any considerable change after 700 °C in graphics. The total mass losses from the ashes are between 2 to 4 % when they are heated to 1000 °C.

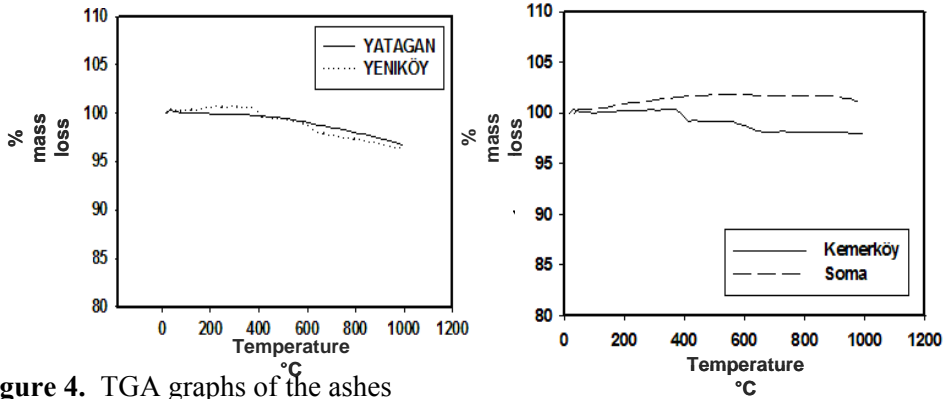


Figure 4. TGA graphs of the ashes

3.7. BET Surface Area Analysis

Results of all the measurements in terms of BET and Langmuir surface area, average pore sizes were shown in Table 3. Surface area measurements showed that Yeniköy ash has the largest surface area than the other ashes.

Table 3. Surface Area Analysis Results of Fly Ashes

	Surface Area (m ² /g)		Average Pore Size (Å), BET
	BET	Langmuir	
Kemerköy	2.87	11.18	30.18
Soma	4.07	16.62	33.21
Yatağan	2.46	9.08	31.73
Yeniköy	12.29	57.75	47.72

3.8. Chemical Analysis

The element determinations obtained by ICP-MS analyses were shown in Table 4 for Soma and Yeniköy ashes.

Table 4. Composition of the Soma and Yeniköy Fly Ashes

Major Components	Soma (wt %)	Yeniköy (wt %)	Trace Elements	Soma (ppm)	Yeniköy (ppm)
CaO ₃	43.6	62.7	Ba	0.43	0.10
SiO ₃	27.2	5.6	Cr	0.03	0.05
Al ₂ O ₃	17.7	4.7	Cu	0.02	0.01
SO ₃	3.1	22.7	Ga	0.02	0.01
MgO	3.0	2.4	Mn	0.12	0.21
Fe ₂ O ₃	2.8	1.8	Ni	0.02	0.03
K ₂ O	2.2	3.2	Pb	13.25	13.67
TiO ₂	0.4	0.1	Sr	0.14	0.38
			Zn	0.05	0.05

3.9. Compressive strength of aggregates

Mechanical results showed that the aggregate materials (diameter: 2 cm) had a compressive strength between 10900 and 16900 kPa (Figure 5). To be classified as a low strength material, the material must have a compressed strength between 450 kPa and 8400 kPa. The produced samples were not low strength material, they were medium strength.

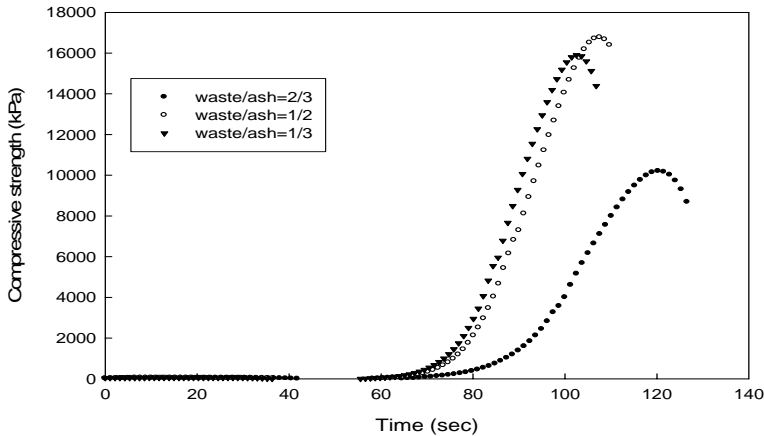


Figure 5. Compressive strength as a function of time for various waste/ash content (14 days aging-Soma aggregates)

4. CONCLUSIONS

SEM images showed that Yatagan ash consists of many spherical shaped particles, even in nano sizes. The agglomerations on the sphere structure were not too many and surfaces were almost smooth.

The microscopic images of Kemerköy and Yeniköy ash denoted that the irregular sized particles existed in the structure. The amount of spherical particles is quite less than Yatagan and Soma ash.

Yatağan was very poor due to Ca oxides than Kemerköy and Yeniköy, but, it contained high Al and Si content.

ACKNOWLEDGEMENT

This study was financially supported by TUBITAK (Project No. 105M366)

REFERENCES

- Baba, A., 2004, *Investigation of leaching characteristics of ash wastes from thermal power plants in western Turkey*, 19th World Energy Congress, Sydney, Australia.
- Landman, A.A., 2002, *PhD Thesis: Aspects of solid state chemistry of fly ash and ultramarine pigments*, University of Pretoria.
- Mohapatra, R., Rao, J.R. *Some aspects of characterisation, utilisation and environmental effects of fly ash*, 2001, J of Chemical Technology and Biotechnology 76: 9-26.
- Murugendrappa, M.V., Khasim, S., Ambika Prasad, M. V. N., 2005, *Synthesis, characterization and conductivity studies of polypyrolle-fly ash composites*, Bull. Mater. Sci., Vol. 28: 6, 565–569.
- Nathan, Y., Dvorachek, M., Pelly, I., Mimran, U., 1999, *Characterization of coal fly ash from Israel*, Fuel 78, 205–213.
- Pandian, N.S., 2004, *Fly ash characterization with reference to geotechnical Application*, J. Indian Inst. Sci., Nov.–Dec. 84, 189–216.
- Polat, M., Güler, E., Akar, G., Mordoğan, H., İpekoğlu, Ü. Cohen, H. J., 2002, *Neutralization of acid mine drainage by Turkish lignitic fly ashes; role of organic additives in the fixation of toxic elements*, Chem. Tech.and Biotech. 77 (3) 372-376.
- Puertas, F., Fernandez-Jimenez, A. , 2003, *Mineralogical and microstructural characterization of alkali-activated fly ash/slag pastes*, Cement & Concrete Composites 25, 287-292.
- Singh, N., Ramachandran, R.D., Sarkar, A.K., 2003. *Quantitative estimation of constituents in fly ash by lithium tetraborate fusion*, Intern. J. Environ. Anal. Chem. Vol. 83, No. 10, 891–896.
- Vassilev, S.V., Vassileva, C.G., 2005, *Methods for Characterization of Composition of Fly Ashes from Coal-Fired Power Stations: A Critical Overview*, Energy & Fuels, 19, 1084-1098.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 105M366
Proje Başlığı: Uçucu Kül ve Doğal Zeolitin Beraber Kullanılarak Borun Atık Sulardan Uzaklaştırılması
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Hürriyet POLAT, Prof. Dr. Mehmet POLAT
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gülbahçe Köyü Urla İzmir, TÜRKİYE 35430
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1 Mart 2006 - 1 Mart 2008
Öz Proje kapsamında, Yeniköy, Kemerköy, Soma ve Yatağan termik santralleri uçucu külleri, sıcaklık, katı / sıvı oranı ve başlangıç konsantrasyonu gibi parametreler kullanılarak bor adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Bor adsorpsiyon deneyleri laboratuvarında hazırlanan simültane sular ve Kızıldere (Denizli) jeotermal tesislerinden (25-30 ppm Bor) alınan borlu sularla yapılmıştır. Yapılan “batch” deneylere dayanarak, uçucu küllerin boru adsorpladığı ve özellikle yüzey alanı en geniş olan Yeniköy külü yeterli zaman ve yüzey alanı sağlandığında %99 ‘a varan adsorpsiyon miktarına ulaştığı gözlenmiştir. Deney sonuçları tek katmanlı adsorpsiyonu belirten “Langmuir” izotermine ve Kaydırılmış İkinci Mertebe parametresine uygunluğu tespit edilmiştir. Sıcaklık çalışmalarında, Yeniköy ve Kemerköy külleriyle 25, 45 ve 65°C koşullarındaki veriler kullanılarak, ΔH^o , ΔG^o , ΔS^o değerleri hesaplanmıştır. Sıcaklıkla azalan adsorpsiyon kapasitesi ve negatif ΔH^o değerleri, ekzotermik adsorpsiyon olduğunu belirtmektedir. Aynı zamanda -40,0 kJ / mol’ün altında çıkan (-52,89 ve -48,55 kJ / mol) entalpi (ΔH^o) değerleri kimyasal adsorpsiyonu belirtmektedir. Soma, Yatağan külleri için de Langmuir izotermlerinin uygun olması kimyasal adsorpsiyonu önermektedir. Yeniköy külü için 45°C üstü, Kemerköy külü içinse 25°C üstünün uygun çalışma sıcaklığı olmadığı pozitif ΔG^o değerlerinden bellidir. Kolon deneylerinde 2 gr Yeniköy külü 11,5 ppm bor içeren suyu 7 ppm e kadar indirmiştir. Buna göre kolondaki külün adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak 0,75 mg Bor / gr kül’e kadar çıkmıştır. Zeolit deneylerinde, Gördes Enli madencilikten alınan (%60 Klinoptilolite, 300-600 mikron) hiç bir ön işleme tabi tutulmamış doğal Zeolit kullanılmıştır. Külden çıkan atık su ise Yeniköy külü kullanılarak kolon denemesinde Zeolit ile muamele edilmiş ve suyun çıkış kalitesi yükseltilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Uçucu Kül, Bor arıtımı, Adsorpsiyon, Zeolit, “Batch” ve Kolon Çalışmaları
Projeden Yapılan Yayınlar: “Characterization of Fly Ashes and the Aggregates Produced from Ash-Waste Mixtures” adlı ve TUBİTAK destekli yayınıımız Antalya’da gerçekleştirilecek olan International Mineral Processing (2008) adlı sempozyumda yayınlanmak üzere kabul edilmiştir. Yayının sempozyuma gönderilmiş hali projenin Ekler bölümünde sunulmuştur.