İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YANMA SENTEZİ ATIK ÇÖZELTİLERİNİN GERİ KAZANIM KOŞULLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru KORKMAZ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cevat Bora DERİN

ARALIK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YANMA SENTEZİ ATIK ÇÖZELTİLERİNİN GERİ KAZANIM KOŞULLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru KORKMAZ
(521091020)

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cevat Bora DERİN

ARALIK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521091020 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ebru KORKMAZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"YANMA SENTEZİ ATIK ÇÖZELTİLERİNİN GERİ KAZANIM KOŞULLARININ İNCELENMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Doç. Dr. Cevat Bora DERİN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Onuralp YÜCEL** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Cevat Bora DERİN İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Yrd. Doç. Dr. Seval GENÇ Marmara Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **16 Aralık 2013**
Savunma Tarihi : **13 Ocak 2014**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez yönetimimi üstlenen değerli hocam Doç. Dr. C. Bora DERİN'e yardımları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.
Yüksek lisans eğitimimiz boyunca tüm imkan ve olanaklarıyla bize destek veren, saygıdeğer hocamız Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e ve deneylerdeki yardımları ve tezin oluşturulmasındaki önerileri ve yönlendirmeleri için Yrd. Doç. Dr. Şeref SÖNMEZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.
Deneysel çalışmalarım boyunca kimyasal analizlerdeki yardımları ve yorumları için Kimyager İnci KOL'a, XRD analizlerindeki yardımları nedeniyle Met. Yük. Müh. Mehmet Buğdaycı'ya, tez çalısmam boyunca desteğini gördüğüm, Araş. Gör. Murat ALKAN'a teşekkürü bir borç bilirim.
.
Yüksek lisans dönemi boyunca birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarım ve meslektaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana destek olan, en iyi eğitim olanaklarına ulaşmamı ve en iyi şekilde yetişmemi sağlamak amacıyla her türlü fedakarlıkta bulunan, annem Mümine KORKMAZ ile babam Ahmet KORKMAZ ve yaşamım boyunca bana destek veren ve zorlu dönemlerde yanımda olan kızkardeşlerim Esra ve Nehir KORKMAZ'a teşekkür ederim.

Aralık 2013

Ebru Korkmaz
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK İNCELEME **3**
2.1 Metal Borürler 3
2.2 Tungsten Borür Bileşikleri Ve Kullanım Alanları 4
2.3 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Yöntemi (SHS) 5
2.3.1 SHS yöntemiyle tungsten borür üretimi 6
2.4 Kimyasal Çöktürme 10
2.4.1 Çözünürlük dengesi 10
2.4.2 Denge sabiti bağıntısı 14
2.4.3 Çözünme ve çökelme kinetiği 15
2.4.3.1 Çekirdek oluşumu 17
2.4.3.2 Kristal gelişmesi 18
2.4.3.3 Olgunlaşma (kristal yapının çökmesi) 19
2.5 Kimyasal Çöktürme İle Metallerin Giderilmesi 19
2.6 Eh –pH Diyagramları (Pourbaix Diyagramları) 23
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **25**
3.1 Hammadde ve Teçhizatlar 26
3.2 Deneylerin Yapılışı 28
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER **37**
4.1 Hazırlanan Suni Çözeltilerle Yapılan Deneylerin Sonuçları Ve İrdelemeler 37
4.2 Orijinal Çözeltilerde Yapilan Deneylerde Elde Edilen Filtratlarda Kimyasal Analiz Sonuçlari 41
4.2.1 Kimyasal reaktif olarak 1 M Na_2CO_3 çözeltisinin ilave edildiği deneylerde XRD analiz sonuçları 43
4.2.2 Kimyasal reaktif olarak 1 M NaOH çözeltisinin ilave edildiği deneylerde XRD analiz sonuçları 45
5. GENEL SONUÇLAR **49**
KAYNAKLAR **53**
EKLER **55**
ÖZGEÇMİŞ **59**

KISALTMALAR

SHS	**:** Self Propagating High Temperature Synthesis
AAS	**:** Atomic Absorption Spectrophotometry
XRD	**:** X-Ray Diffraction
ppm	**:** Parts per million
rpm	**:** Revolutions per minute

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : SHS deneylerinde çözümlendirme sonucunda elde edilen atık çözeltilerin kimyasal analizi 26
Çizelge 4.1 : Atık Çözelti (I) ve (II)'de nihai parametre ve aşamalarda yapılan deneylerde kimyasal analiz sonuçları 41
Çizelge A.1 : Suni Çözeltilerde Yapılan Deney Bilgileri 56
Çizelge A.2 : Suni Çözeltilerde Yapılan Deney Bilgileri 57

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Kendiliğinden ilerleyen biçimin şematik gösterimi 6
Şekil 2.2: Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile tungsten borür üretimi proses akış şeması 7
Şekil 2.3: SHS deney setinin şematik görünümü 8
Şekil 2.4: Deney düzeneğinin gerçek görünümü 8
Şekil 2.5: Aşamalı SHS deneylerinin akış diyagramı 9
Şekil 2.6: İleri ve geriye doğru yürüyen reaksiyonların reaksiyon hızlarının zamana göre değişimi 11
Şekil 2.7: Reaktantı az miktarda ürünler veren bir reaksiyonun bileşenlerinin zamana göre değişimi 12
Şekil 2.8: Tamamlanmaya giden bir reaksiyonun bileşen derişimlerinin zamana göre değişimi 13
Şekil 2.9: Metal hidroksitlerin kompleks oluşma durumuna göre teorik çözünürlüğü 21
Şekil 2.10: pH'a bağlı olarak saf metal hidroksitlerin çözünürlüleri..... 22
Şekil 2.11: FactSage veri tabanında Eh – pH diyagramı çizimi. 24
Şekil 3.1: Sahip olduğu içeriği ve düşük pH değeri sebebiyle atık çözeltiler çevre dostu değil..... 26
Şekil 3.2: SHS çözümlendirme işlemi sırasında, atık çözelti I için ilave edilen HCI asit miktarına karşılık pH değerinin FactSage 6.4 programında simülasyonu..... 27
Şekil 3.3: SHS çözümlendirme işlemi sırasında, atık çözelti II için ilave edilen HCI asit miktarına karşılık pH değerinin FactSage 6.4 programında simülasyonu..... 27
Şekil 3.4: Sodyum karbonat (Na_2CO_3) ilavesinin mevcut atık çözelti içerisindeki komponentlerin çökelme etkisi üzerine yapılan sümülasyon..... 30
Şekil 3.5: Sodyum karbonat (NaOH) ilavesinin mevcut atık çözelti içerisindeki komponentlerin çökelme etkisi üzerine yapılan simülasyon..... 31
Şekil 3.6: Deney setinin şematik görünümü..... 32
Şekil 3.7: Deney setinin görünümü 32
Şekil 3.8: Santrifüj Cihazı (Sigma, 2 – 16PK)..... 33
Şekil 3.9: Akış Diyagramı 34
Şekil 3.10: Akış Diyagramı Şematik Gösterim 35
Şekil 4.1: Suni çözeltilerde yapılan deneylerde pH değerine bağlı olarak çözeltiye geçen iyon miktarı için yapılan kimyasal analizlerin sonuçları 38

Şekil 4.2: Suni çözeltilerde yapılan deneylerde pH değerine bağlı olarak çözeltiye geçen iyon miktarı için yapılan kimyasal analizlerin sonuçları 39
Şekil 4.3: 25^0C'de Mg – Ca – B için sulu ortamda Eh – pH grafiği 40
Şekil 4.4: 25^0C'de Mg – Ca – Cl için sulu ortamda Eh – pH grafiği 40
Şekil 4.5: Atık çözelti (I)'de kimyasal reaktif tipi ve miktarına göre çalışılan pH aralıklarında filtratta kalan iyon miktarı 42
Şekil 4.6: Atık çözelti (II)'de kimyasal reaktif tipi ve miktarına göre çalışılan pH aralıklarında filtratta kalan iyon miktarı 42
Şekil 4.7: 1 M Na_2CO_3 ilavesiyle pH 11 değerindeki karışımın 400 °C'de kalsine edilen filtre kekinin XRD analizi..... 43
Şekil 4.8: 1 M Na_2CO_3 ilavesiyle pH 11 değerindeki karışımın 1000 °C'de kalsine edilen filtre kekinin XRD analizi 44
Şekil 4.9: 1 M Na_2CO_3 ilavesiyle pH 11 değerindeki karışımın katı sıvı ayrımından sonra filtratının buharlaştırılması sonucu elde edilen katı fazın XRD analizi 45
Şekil 4.10: 1 M NaOH ilavesiyle pH 11 değerindeki karışımın 400 °C'de kalsine edilen filtre kekinin XRD analizi..... 46
Şekil 4.11: 1 M NaOH ilavesiyle pH 11 değerindeki karışımın 1000 °C'de kalsine edilen filtre kekinin XRD analizi..... 47

YANMA SENTEZİ ATIK ÇÖZELTİLERİNİN GERİ KAZANIM KOŞULLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, yanma sentezi sonucu oluşan istenmeyen safsızlıkların filtrasyonu neticesinde elde edilen atık çözeltilerde, geri kazanım koşullarının irdelenmesi ve etkinliğinin arttırılması amaçlanmaktadır. Atık çözelti içerisinde geri kazanılmayan yan ürünlerin insan sağlığına ve çevreye çok zararlı olduğu bilinmekte ve kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır. Ayrıca, çeşitli üretim proseslerinde (yarı iletken, seramik, kaplama vb.) oldukça geniş yeniden kullanım alanına sahiptirler. Bu durum, gün be gün oluşan sanayi atık sularında birkaç yüz ppm mertebesinden bin ppm mertebesine değişkenlik gösteren bileşiklerin, atık sulardan etkin biçimde geri kazanımını şiddetli biçimde gerektirmektedir.

Magnezyum veya alüminyum metalinin redükleyici olarak kullanıldığı ve Tungsten(III) oksit (WO_3), Şelit ($CaWO_3$) bileşiklerinin, Bor trioksit (B_2O_3) ile kendiliğinden ilerleyen yanma sentezi sonucu elde edilen yan ürünleri, uzaklaştırılmak istenmektedir. Yıkama suyu ve hidroklorik asit (HCI) ilavesiyle yapılan ayırma işleminde, kullanılan girdilere bağlı olarak, geriye element (Mg, B, Ca… vb.) ve bileşik çökelti (MgO, NaCI, Borat çökeltisi… vb.) içeriğine sahip atık su kalmaktadır.

Çalışmada, öncelikle, laboratuvardaki mevcut çözeltilerin etiket verileri dikkate alınarak elde edildiği reaksiyon girdileri ve koşulları tanımlanacaktır.

Yıkama suyu varlığı sebebiyle çözelti konsantrasyonunun düşük olduğu numunlerde ısıtma işlemi uygulanarak su buharlaştırılacaktır, ancak bu işlemde çözelti ortamında sıcaklığın artışıyla uçucu özellik gösterebilecek ve içerik kaybına sebep olabilecek şartlar kontrol altına alınacaktır.

Kullanılacak çözeltilerin içindeki element bileşenleri için “Factsage 6.4 Termodinamik Veritabanı Yazılımı” kullanılarak Eh-pH diyagramları temin edilecektir.

Tercihli çökeltme sıralamasının baz alınacağı başlangıç deneylerinde, diyagramlar kullanılarak uygun pH aralıkları çalışmak üzere seçilebilecektir. Bu aşamada pH etkisinin incelenmesi ve çözelti içeriğinin tam geri kazanımı için en etkin pH aralığı tespiti amaçlanmaktadır.

Çözelti pH’ı sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum hidroksit (NaOH) vb. ilaveleri ile ayarlanacaktır. Solüsyon sabit bir hızda ve belirli bir sürede karıştırıldıktan sonra

yeniden filtre edilecek ve sabit bir sıcaklıkta belirlenen zaman diliminde kurutulacaktır.

Yapılan bu işlemlerde, sıcaklık, karıştırma hızı& süresi, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu ve pH değişimine bağlı olarak görülecek sonuçlar incelenecektir.

Çalışmanın sonunda kimyasal analiz, XRD, teknikleri uygulanarak detaylı nitel ve nicel incelemeler gerçekleştirilecektir.

TREATMENT OF ASIDIC WASTE SOLUTIONS OBTAINED FROM COMBUSTTION SYNTHESIS

SUMMARY

In this study, the recycling conditions of spent liquor obtained after the production of tungsten boride powder from calcium tungstate by self – propagating high temperature synthesis (SHS) and the following hydrochloric acid leaching were investigated. 1 M Sodium hydroxide and sodium carbonate solutions were chosen as adsorbent in order to remove boron, calcium and magnesium from the waste liquor.

Due to the several unwanted compounds and elements contamination is observed at SHS product. So, leaching process is needed to purify the target product as a following process step. For the environmental acceptable disposal, after the leaching, filtrate solution consisting of different amounts of magnesium, calcium and boron, this include is needed to additional treatment.

The dependence of solution purification processes on solution composition was treated in terms of Eh-pH aqueous phase diagrams. In order to remove precious products, the effects of chemical reagents, pH, stirring speed & contact time and temperature were investigated. The obtained products were characterized by using X-ray Diffraction and Atomic Absorption Spectroscopy.

While the optimum pH range was being investigated for the higher efficiency it was indicated that the process is strongly influenced by the contact time between reagent and solution. The contact time was defined with using of two parameters as stirring time and repose time. Especially for the elements in low concentration the interaction, repose time takes on a significant meaning. Based on Eh-pH aqueous phase diagrams by using FactSage 6.4 thermochemical software, the influence of pH was studied at pH values between 8.7 and 13.0.

It could be said that the higher the pH values, the less quantity of components remains in solution.

On the other hand, during the trials to see the effect of temperature, the results showed that, the optimum temperature is room temperature to carry out the trials. Beside this, there were no significant temperature changes observed during the trials.

Based on chemical analyses, it has been shown that the removal process with both reagents considerably decrease the concentration of the products in aqueous solutions.

1. GİRİŞ

Metalotermik yöntemle magnezyum kullanılarak bor karbür üretiminde son aşama magnezyum oksit ve magnezyum boratlar gibi çeşitli safsızlıkların hidrometalurjik yöntemle giderilmesi işlemidir. Derişik hidroklorik asit çözeltileriyle gerçekleştirilen çözümlendirme sonucunda saf bor karbür bileşiği toz halinde elde edilirken yüksek oranda magnezyum, kalsiyum ve bor içeren asidik çözeltiler oluşmaktadır. Bu atık çözeltilerin deşarj edilebilmesi için bu iyonların uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu çalışmada ilgili klorürlü atık çözeltilerden magnezyum, kalsiyum ve bor bileşiklerinin çöktürülmesi ve satılabilir kalitede ürünlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasal reaktiflerin, çözelti pH değerinin, magnezyum ve bor bileşiklerinin çöktürülme verimlerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen katı fazların kimyasal analizi ve x-ışını difraksiyonu vb. teknikler kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Metal Borürler

Borürler, bor elementinin metal ve yarı metallerle oluşturduğu bileşiklerdir. Özellikle geçiş metallerinin diborürleri olmak üzere birçok borür yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Bu nedenle yüksek sıcaklık malzemeleri olarak karbürler, nitrürler ve silikatlar ile birlikte refrakter sert metal bileşikleri olarak sınıflandırılmaktadırlar [15].

Metal borürler, formüllerindeki metal:bor oranına göre tanımlandırılmaktadırlar. Metal:bor oranı 5:1 ile 1:66 arasında değişen en az 24 farklı metal borür bileşiği bilinmektedir. En yaygın olanları monoborürler (MB), diborürler (MB_2), tetraborürler (MB_4), hegzaborürler (MB_6), dodekaborürler (MB_{12}) ve hektoborürler (MB_{66})'dir. Metal:bor oranının artması ile bor-bor bağlarının oluşma eğiliminin de artış gösterdiği gözlenmiştir [15]. Metal borürlerin dikkate değer en önemli özellikleri yüksek ergime sıcaklıkları, yüksek sertlik değerleri, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, iyi korozyon ve aşınma direnci ve termal şok direncidir. Ergime sıcaklıkları 2800 ile 3250 °C arasında değişmektedir. Yüksek sıcaklık değerlerinde en kararlı diborürler 3000 °C üzerindeki ergime sıcaklıkları ile titanyum, zirkonyum ve hafniyum diborürlerdir. Borca zengin metal borürler (MBx, $x \geq 2$) en yüksek ergime sıcaklığına sahip olanlardır. Metalce zengin olan metal borürlerin ergime sıcaklığı ise yapısında bulunan metalin ergime sıcaklığından daha düşüktür [15,16].

Diborürler 1100-2600, hegzaborürler 1650-2100, dodeka ve hektaborürler ise 2300-2600 aralığında sertlik değerlerine sahiptirler (Knoop Sertliği - 0,1 kg). Bu nedenle çoğu borür yapıları, kesme ve öğütme aletlerinde malzeme olarak kullanılan WC ve α-Al_2O_3'den daha serttirler [15].

Elektriksel özelliklerine bakıldığında metal borürler çeşitli iletkenlik özellikleri sergilemektedirler. TiB_2, ZrB_2 ve geçiş metali içeren borürlerin çoğu metalik iletkenliğe sahiptirler. NbB_2, YB_6 ve ZrB_{12} süper iletkenlik; Be, Ca, Mg, Eu, Al ve Si'nin, MB_6, MB_{12} ve MB_{66} yapıları yarı iletkenlik özellikleri sergilemektedirler.

LaB_6 başta olmak üzere diğer lantanit ve YB_6, ThB_6, GdB_6 gibi radyoaktif özellikteki borürler yüksek sıcaklıkta, bilinen en iyi elektron yayıcılarıdır. Metal borürlerin çoğunluğu renklidir. Örnek olarak ZrB_{12} pembe, GdB_6 mavi, LaB_6 mor, ThB_6 ise kırmızıdır [15].

Toprak alkali ve alkali metaller dışındaki metal borürler açık atmosferde yüksek sıcaklıklarda oksidasyona karşı dirençlidirler. Birçoğu 1000 °C'ye kadar ve ergimiş metal, bazik curuf ve ergimis tuzlara karşı oksidasyon direnci göstermektedir. Geçiş metallerinin diborürlerinin oksidasyon direnci yüksek olmakla beraber bor oranının artmasıyla direnç azalmaktadır. Oksidasyona karşı direnci sağlayan, bor ve geçiş metalinin yüzeyde oluşturduğu oksit tabakasıdır. Çoğu metal borür, yüksek sıcaklıklara rağmen hidrojen, nitrojen ve karbon ortamlarında inerttirler. Klor ve flor ise metal borürlerin hepsiyle kolayca reaksiyona girebilmektedir. Atmosferde bulunan nitratlar, karbonatlar ve hidroksitler gibi oksitleyici nitelikteki ergimiş tuzlar borürlerin tüm çeşitleri ile hızlıca reaksiyona girmektedirler. Kimyasal analizde elementlerin ayrıştırılması için bu özellikten faydalanılmaktadır [15].

Çoğu geçiş metali borürlerde yüksek ergime sıcaklıkları, yüksek sertlik değerleri, yüksek mukavemet ve kimyasallara karşı özelikleri var olan kuvvetli kovalent bağlardan ileri gelmektedir [15].

2.2 Tungsten Borür Bileşikleri Ve Kullanım Alanları

Yüksek sertlik, kimyasallara karşı yüksek direnç ve elektrik iletkenliği özellikleri tungsten borürleri abrazif, korozyona dirençli ve elektrot malzemeleri için ilgi çekici adaylar haline getirmiştir [3].

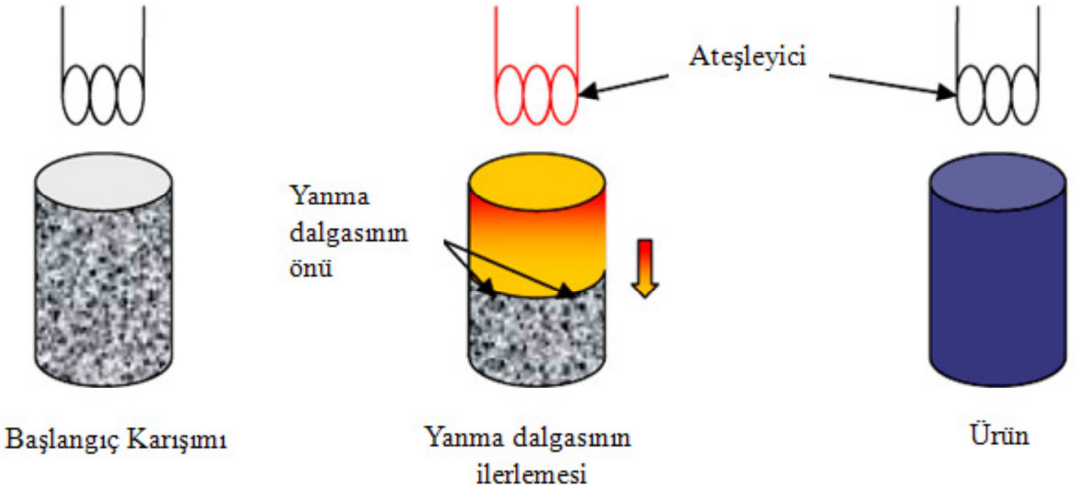
W-B sisteminde W_2B, WB, W_2B_{5-x} ve $W_{1-x}B_3$ olmak üzere dört ana fazın varlığı tespit edilmiştir. WB fazının, yüksek sıcaklık (β-WB) ve düşük sıcaklık (α-WB) olmak üzere iki ayrı formu bulunmaktadır. W_2B, α-WB ve W_2B_5 fazlarının kristal yapıları Kissling tarafından belirlenmiş, Post ve Glaser ise WB fazının yüksek sıcaklık şekli olan β-WB'nin yapısını tespit etmişlerdir. WB_{12} fazı ise Rudy ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Ayrıca Kuzma tarafından W_2B_5 yapısının düşük sıcaklık modifikasyonu tanımlanmıştır. 1300-1500 ºC sıcaklıkları altında oluşan bu W_2B_5 yapısı rhombohedral yapıya sahiptir [3].

Sahip oldukları yüksek sertlik değerleri, termal şok dayanımı, kimyasallara karşı yüksek direnç ve elektronik iletkenliği sayesinde tungsten borür bileşikleri aşınmaya dirençli kaplama veya yarı iletken film üretimi için kaplama hedef malzemesi, filaman ve elektrot malzemesi olarak kullanılabilmektedirler. Ayrıca hassas döküm metalurjisinde pota ve ingot kalıp malzemesi olarak kendilerine kullanım alanı bulmaktadırlar.

2.3 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Yöntemi (SHS)

Yanma sentezi yöntemlerinden biri olan Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (Self-Propagating High-Temperature Synthesis: SHS) tekniği; borürler, karbürler, nitrürler, hidrürler, silisitler, karbonitrürler ve intermetalik bileşikler gibi ileri teknoloji malzemelerin sentezinde kullanılan ve hızla gelişen teknolojilerden birisidir. İlk ısının verilmesiyle başlangıç karışımının, reaksiyonun ekzotermik ısısıyla, ürüne dönüşmesi prensibine dayanmaktadır. Başlıca avantajları, reaksiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ve kendiliğinden ilerleme özelliğinden dolayı yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmamasıdır. Uygulanabilirliğinin basit olması ve ince taneli yapıda ürünler elde edilebilmesi diğer önemli avantajlarıdır. Ancak reaksiyonun tamamlanamaması, kontrolünün zor olması ve patlayıcı niteliği gibi kısıtlayıcı dezavantajları da mevcuttur. Temel problemlerden birisi de elde edilen ürünün yüksek porozite içermesidir [3].

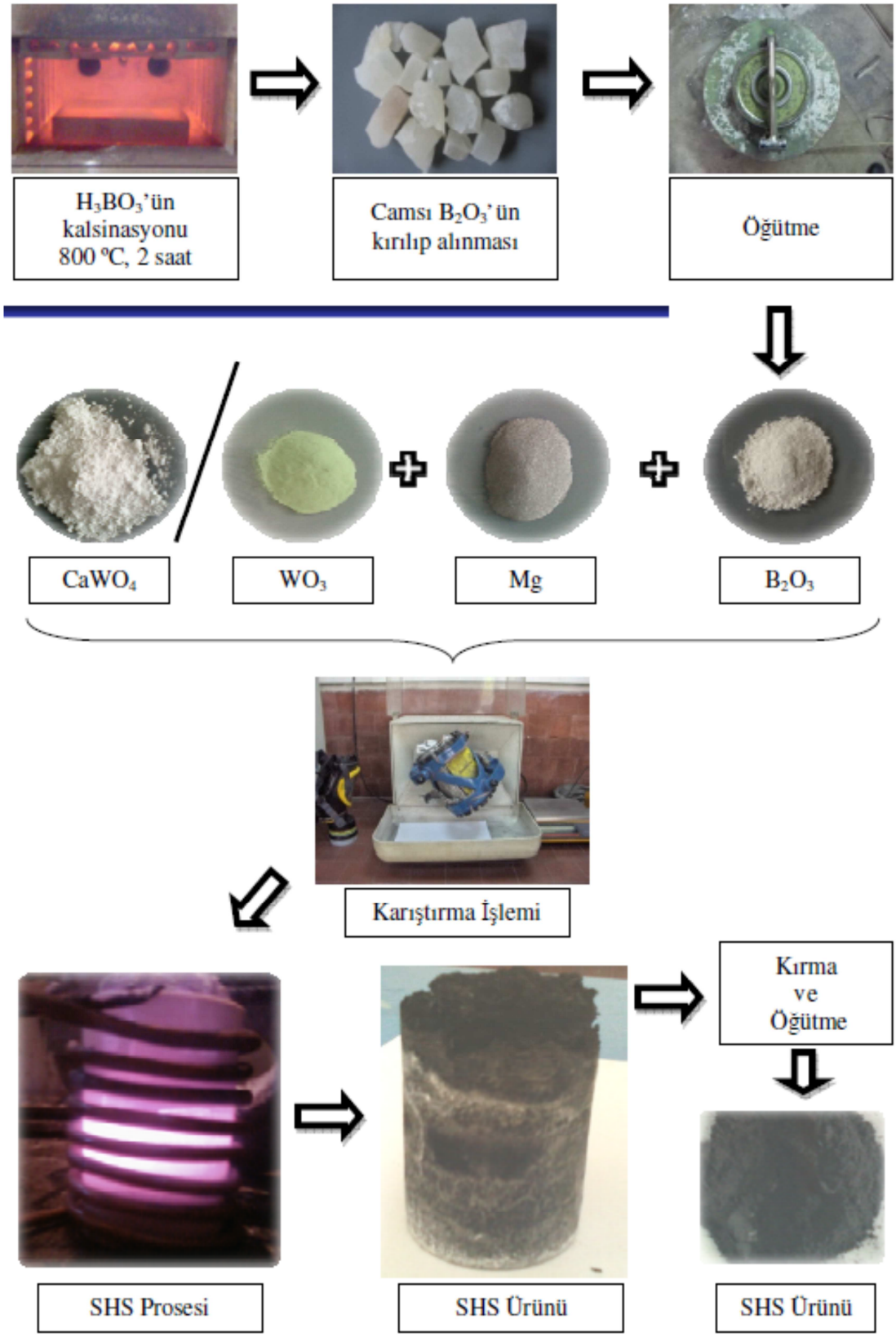
Şematik gösterimi Şekil 2.1'de görülen SHS prosesinde, düşük ancak yeterli miktarda uygulanan enerji girdisiyle karışımın tutuşma sıcaklığına ulaşması ile reaksiyon ilave bir enerji girdisine ihtiyaç duymadan kendiliğinden ilerlemektedir. Üretilen ısı, reaksiyona girmemiş bir sonraki karışım tabakasına geçmekte ve bölgenin tutuşması sağlanana dek sıcaklığı arttırmaktadır. SHS reaksiyonun ön cephesi yanma ürünlerini arkasında bırakırken reaksiyona girmemiş karışıma doğru ilerlemekte ve ısıdan etkilenmiş bölge ile reaksiyon bölgesini birbirinden ayırmaktadır. Proses içerisinde ortaya çıkan yüksek miktardaki ısı enerjisi, reaksiyon hızını arttırmakta; böylece farklı ölçeklere uygulanabilir, oldukça verimli ve ekonomik bir üretim olanağı sağlamaktadır [3].



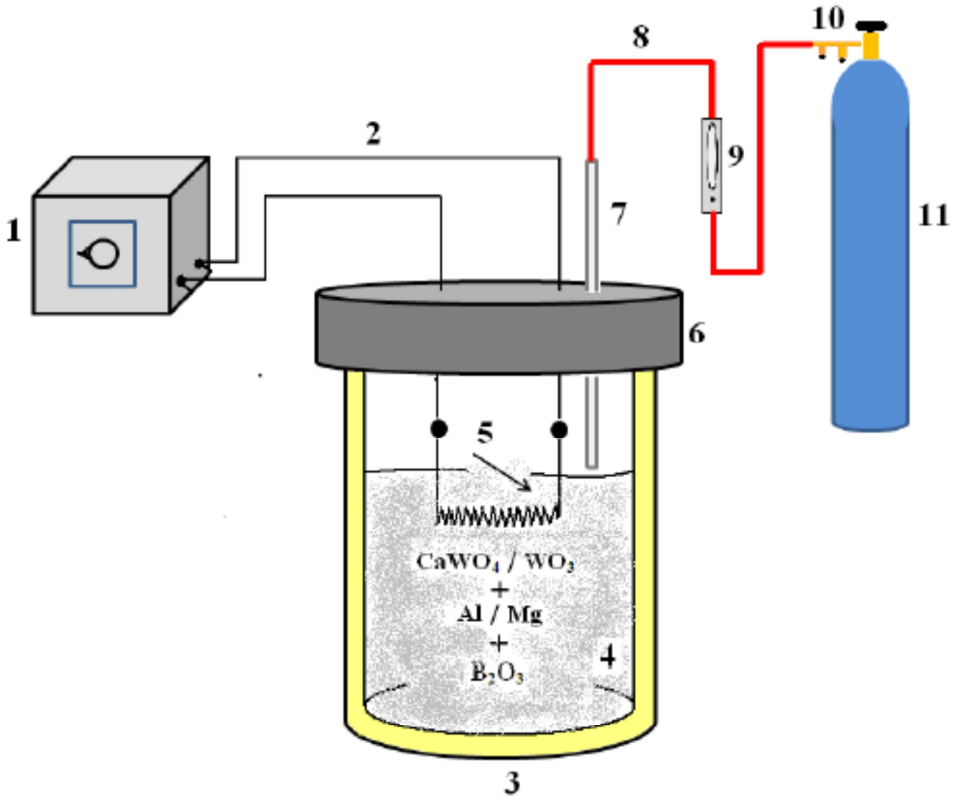
Şekil 2.1 : Kendiliğinden ilerleyen biçimin şematik gösterimi [3].

2.3.1 SHS yöntemiyle tungsten borür üretimi

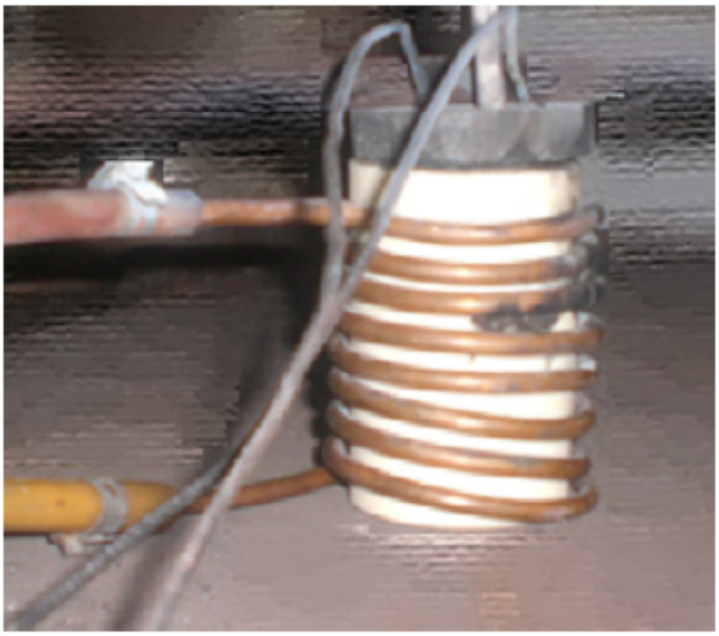
Hammaddeler ($CaWO_4$ veya WO_3, Mg), deney öncesi 105 ºC'de 4 saat boyunca kurutulmuştur. Yaklaşık 30 dakika süreli karıştırma işleminden sonra hammadde karışımı, redükleyicinin magnezyum seçildiği deneylerde MgO pota (diç:55 mm, ddıs:66 mm, yük:100 mm) içerisine yerleştirilerek bir tokmak yardımıyla sıkıştırılmıştır. Tozun üst kısmında açılan oyuğa tungsten (W) direnç telinden yapılan sarım yerleştirilerek üstü aynı harmanla kapatılmıştır. Proses enerjisinin arttırılması amacıyla tungsten kaynağı olarak WO_3 kullanılan deneylerde direnç telinin olduğu bölgeye $KClO_3$+Mg karışımı ilave edilmiştir. W direnç teli ile güç kaynağı arasındaki elektrik bağlantısı bakır bir kablo ile sağlanmıştır. Direnç teli yerleştirildikten sonra ağzı grafit bir kapak ile kapatılan pota, proses sonrası hızlı soğutma amacıyla içerisinden su geçen bakır bir spiralin içine yerleştirilmiştir. Güç kaynağını çalıştırıp deneye başlamadan önce kapağın üzerindeki deliğe monte edilen seramik boru yardımıyla pota ortamına 2 L/dak debide 2-5 dakika boyunca argon gazı üflenmiştir. Reaksiyon gerçekleştikten sonra da pota içerisine 20-30 dakika boyunca argon gazı üflenmesine devam edilmiştir. Reaksiyonun gerçekleşmesinin hemen ardından güç kaynağı kapatılıp soğutma suyu açılarak pota soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan potadan çıkartılan siyah renkteki süngerimsi yapıya sahip SHS ürünü halkalı değirmende üç dakika boyunca öğütülmüştür. SHS prosesinin akış şeması, şematik ve gerçek görünümü sırasıyla Şekil 2.2-2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.2 : Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile tungsten borür üretimi proses akış şeması [3].



Şekil 2.3 : SHS deney setinin şematik görünümü (1. Güç kaynağı, 2.Bakır elektrik kablosu, 3.MgO reaksiyon potası, 4.Şarj karışımı, 5.W direnç teli, 6.Grafit kapak,7.Seramik boru, 8. Plastik gaz hortumu, 9. Flometre, 10. Regülatör, 11. Argon gazı tüpü [3].

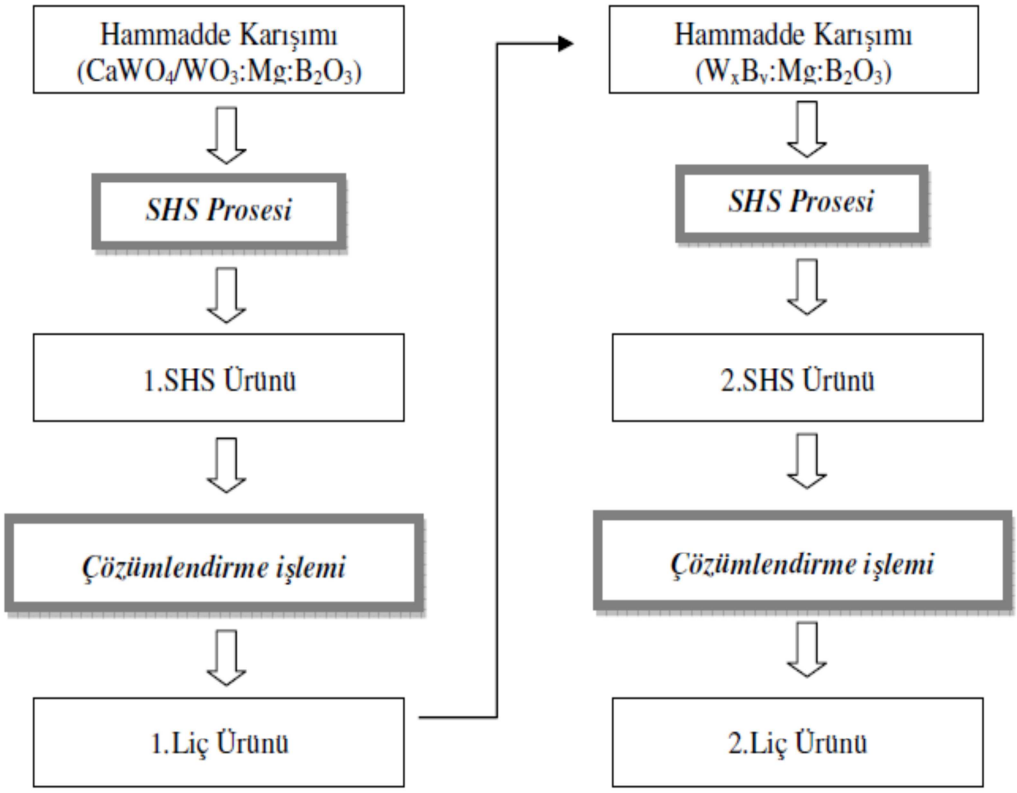


Şekil 2.4 : Deney düzeneğinin gerçek görünümü [3].

Ürün özeliklerinin geliştirilmesi için, devam eden deneylerde, aşamalı SHS (Double SHS) ve ardından çözümlendirme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Aşamalı SHS deneyleri, ilk SHS deneyi ve hemen ardından çözümlendirmeyle elde edilen liç ürününün belirli oranda B_2O_3 ve redükleyici Mg tozu ile tekrardan reaksiyona sokulması prensibine dayanmaktadır. İki aşamadan oluşan SHS deneyi vehemen ardından çözümlendirmeyle, ürün safiyetinin arttırılması, reaksiyona girmeyen tungstenin reaksiyonunun sağlanması ve W_2B_5 içeriğinin arttırılması amaçlanmıştır.

Asit ile çözümlendirme deneylerinde % 37'lik HCl asit kullanılmış olup deney çözeltisinde gerekli seyreltmeler saf su ile yapılmıştır. Deneylerin sonunda, katı-sıvı ayrımı vakum pompalı nuçe-erlen yardımıyla filtre kağıdından süzülerek gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler için akış diyagramı Şekil 2.5'te görülmektedir.



Şekil 2.5 : Aşamalı SHS deneylerinin akış diyagramı [3].

Derişik hidroklorik asit çözeltileriyle gerçekleştirilen çözümlendirme sonucunda saf bor karbür bileşiği toz halinde elde edilirken yüksek oranda magnezyum, kalsiyum ve bor içeren asidik çözeltiler oluşmaktadır. Bu atık çözeltilerin deşarj edilebilmesi için bu iyonların uzaklaştırılması gerekmektedir.

2.4 Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme, atıksu içerisindeki birçok safsızlığı gidermek için kullanılan en genel ve etkili yöntemlerden bir tanesidir. Hala, bu prosesle ilgili kazanılan birçok tecrübe, arıtma tesislerinde artan bir etkinlik sağlamaktadır.

Maddelerin çöktürme yöntemiyle, çözeltiden giderilebilirliği , esasen su içinde oluşan çeşitli komplekslerinin çözünürlüğüne bağlıdır. Örneğin, ağır metaller su içinde katyonlar halinde bulunur ve birçok hidroksid ve karbonat katı formu oluştururlar. Bu katılar, su içinde düşük çözünürlük limitlerine sahiptirler. Böylece, çözünmeyen hidroksit ve karbonat formlarının bir sonucu olaraka, metaller çözeltide çöktürülerek uzaklaştırılabilirler.

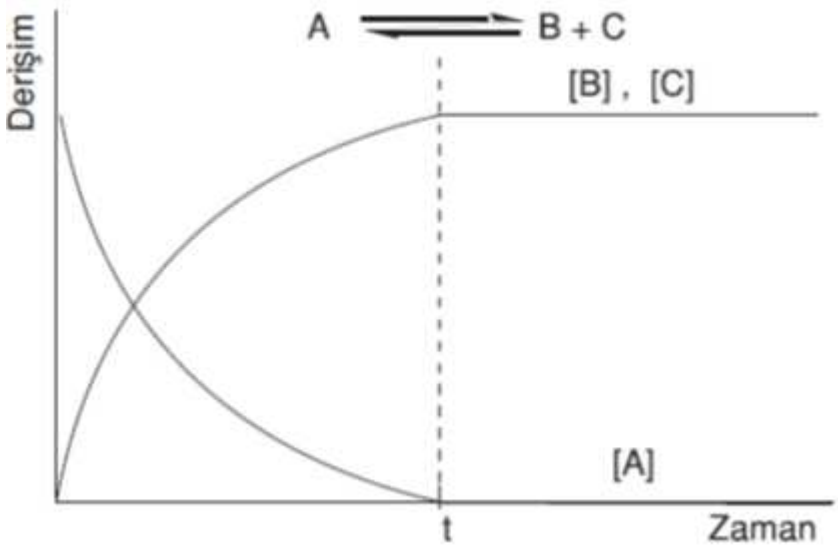
Çözünme çökelme olaylarının tanımı, kimyasal denge kavramından hareketle, çözünürlük, çözünme çökelme kinetiği ve kompleks oluşumu ile ilgili esasların değerlendirilmesiyle gerçekleştirilebilir.

2.4.1 Çözünürlük dengesi

Birbiriyle reaksiyona girebilen maddeler biraraya getirildiğinde ve gerekli koşullar sağlandığında ürün veya ürünler oluşmaya ve reaktant veya reaktantların miktarı azalmaya başlar.

$$\text{Reaktant(lar)} \rightleftharpoons \text{Ürün(ler)} \qquad \textbf{(2.1)}$$

İlk anda yüksek olan ürün oluşum hızı (ileri yöne olan reaksiyonun hızı), reaktantların miktarları ürün oluşturmaları nedeniyle azaldığından, zamanla düşer. Öte yandan bir süre sonra, reaksiyonun başlangıç anından itibaren reaktantlardan ürün oluşumuna neden olan reaksiyonun tersi de (geriye doğru olan reaksiyon) artan bir hızla gerçekleşmeye başlar. Sonuçta,bir kimyasal reaksiyonda, reaktiflerin ve ürünlerin konsantrasyonlarının oranlarının sabit kaldığı duruma kimyasal denge denir.



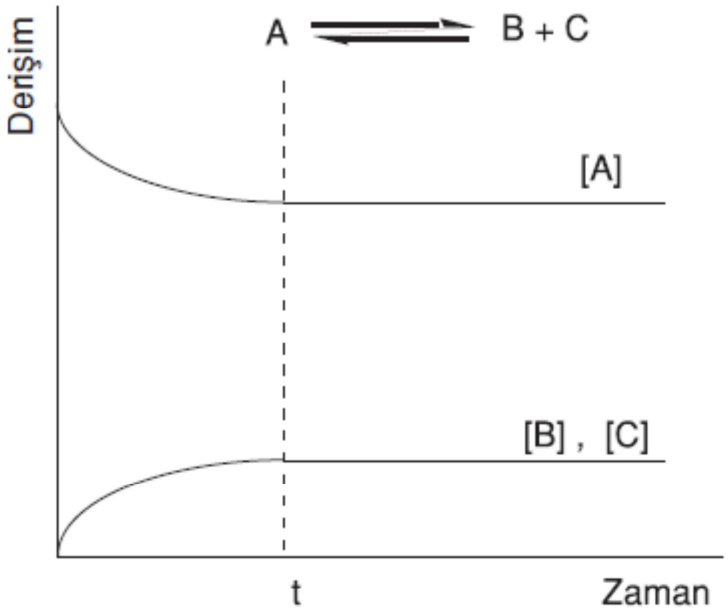
Şekil 2.6 : İleri ve geriye doğru yürüyen reaksiyonların reaksiyon hızlarının zamana göre değişimi [5].

Şekil 2.6'da verilen diyagramda ileri ve geri yöne olan reaksiyonların hızı t süre sonra eşitlenmiş ve reaksiyon dengeye ulaşmıştır.

Kimyasal denge kurulduktan sonra koşullar değiştirilmedikçe (sıcaklık ve basınç sabit tutulduğunda, ortama herhangi bir madde ilave edilmediğinde) maddelerin (ürün ve reaktantların) derişimlerinde ileri ve geri yöne olan reaksiyonlar eşit hızda yürüyüp gittiğinden zamana bağlı olarak bir değişme olmaz. Bu nedenle kurulmuş denge dinamik bir dengedir. Böyle iki yönlü bir reaksiyon tersinir reaksiyondur.

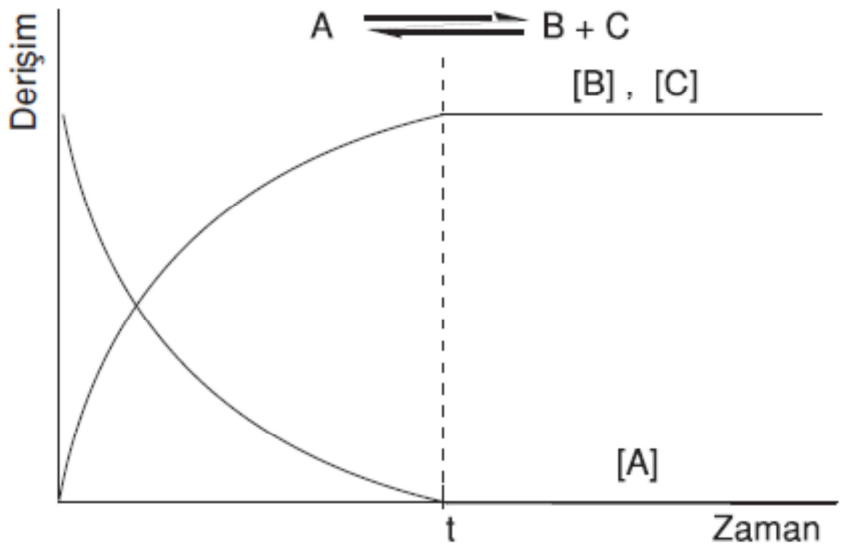
Reaksiyonun dengeye ulaşma süresi reaksiyona giren maddelere bağlı olarak mikrosaniyeden binlerce yıla kadar değişebilir.

Şekil 2.7'de A reaktantının B ve C ürünlerini verdiği bir tersinir reaksiyonda, bileşen derişimlerinin zamana bağlı olarak değişimi görülmektedir. Burada dikkat edilirse belli bir "t" süresinden sonra bileşenlerin derişimleri değişmemekte ve sabit bir değerde kalmaktadır. Bu andan itibaren reaksiyon dengededir.



Şekil 2.7 : Reaktantı az miktarda ürünler veren bir reaksiyonun bileşenlerinin zamana göre değişimi [5].

Bütün kimyasal reaksiyonların bir denge reaksiyonu olduğu düşünülse bile, bazı reaksiyonların "tamamlanmaya giden reaksiyon" olmaları nedeniyle, dengenin pratikte bu tür reaksiyonlar için bir önemi yoktur. Bu tür reaksiyonların bazılarında, reaktantlardan en az birinin tümü tükeninceye kadar ürün oluşumu; bazılarında ise, ortamdan uçarak uzaklaşan "gaz ürün" veya çökerek ayrılan "çözünmeyen madde" oluşumu gözlenir. Tamamlamaya giden reaksiyonlarda, ürünün miktarı (veya derişimi) reaksiyon stokiyometrisinden ve reaktantların başlangıçtaki miktarlarından hesaplanır. Şekil 2.8'de tamamlanmaya giden bir reaksiyonda, bileşen derişimlerinin zamana göre değişimi verilmiştir. Şekil 2.8'deki diyagramda görüldüğü gibi, reaktant A'nın derişimi "t" süre sonra hemen hemen 0'a düşmektedir. Yani reaktant A, tümüyle B ve C ürünlerine dönüşmüş olmaktadır.



Şekil 2.8 : Tamamlanmaya giden bir reaksiyonun bileşen derişimlerinin zamana göre değişimi.

$$2NaHCO_{3(k)} \rightarrow Na_2CO_{3(k)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)} \quad \textbf{(2.2)}$$

$$2K_2CrO_{4(sulu)} + 2AgNO_{3(sulu)} \rightarrow 2KNO_{3(sulu)} + Ag_2CrO_{4(k)} \quad \textbf{(2.3)}$$

Verilen ilk örnek reaksiyonda $NaHCO_3$'ın parçalanmasıyla oluşan gaz ürünler CO_2 ve H_2O, reaksiyonunun açık kapta yürümesi nedeniyle, ortamdan uçarak ayrılmakta ve bu nedenle reaksiyon herhangi bir anda dengeye ulaşmayıp; $NaHCO_3$ tükeninceye kadar sürmektedir. Bu nedenle bu bir tamamlanmaya giden reaksiyondur. İkinci örnek reaksiyon da benzer şekilde irdelenebilir. Ag_2CrO_4 suda çözünürlüğü çok az olan bir bileşik olduğundan, sulu çözeltide Ag^+ ve CrO_4^{2-} iyonlarının dengedeki derişimleri çok küçük olur. Bu nedenle yukarıdaki reaksiyonda Ag^+ ve CrO_4^{2-} iyonlarından stokiyometrik miktardan daha az olanı ortamdan Ag_2CrO_4 bileşiği oluşturarak ayrılır. Yani bu iyonun çözelti fazında kalmadığı kabul edilebilir. Eğer Ag^+ ve CrO_4^{2-} iyonları ortama stokiyometrik miktarda konulmuşlarsa, bütün Ag^+ ve CrO_4^{2-} iyonlarının Ag_2CrO_4 çökeleği oluşturarak ortamdan ayrıldıkları kabul edilebilir. Gerçekte örneğimizdeki reaksiyon sonucu ortamda çok düşük derişimde de olsa Ag^+ ve CrO_4^{2-} iyonları bulunuyor olmasına rağmen, bu reaksiyonu tamamlanmaya giden bir reaksiyon olarak kabul edilip, hesaplamalar denge bağıntılarına ihtiyaç duyulmadan yapılabilmektedir.

2.4.2 Denge sabiti bağıntısı

Dengeye ulaşan genel reaksiyon için aşağıdaki temel denklem örnek olarak verilebilir:

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD \qquad \textbf{(2.4)}$$

Yukarıda verilen gibi bir kimyasal reaksiyonun genel gösterimini göz önüne alırsak; buradaki büyük harfler reaksiyondaki bileşenlerin formüllerini, küçük harfler ise, reaksiyon denklemini denkleştirmeyi sağlayan sayıları (stokiyometrik katsayıları) temsil etmektedir. Böyle bir reaksiyonun denge sabiti bağıntısı molar derişimler cinsinden

$$K_{eq.} = \frac{(C)^c\ (D)^d}{(A)^a (B)^b} \qquad \textbf{(2.5)}$$

şeklinde yazılır [5].

Bazı reaksiyonlarda tüm reaktantlar ve ürünler gaz olabilir. Bu durumda, denge sabiti ifadesinde, gaz fazındaki türler için o sıcaklıktaki atmosfer cinsinden kısmi basınç (P) olarak yer alır. Gaz fazı reaksiyonları için tablolarda birimsiz olarak verilen Kp değerleri, kısmi basınçlar atmosfer olarak alınarak elde edilmişlerdir. Bu nedenle hesaplamalarda, kısmi basınçları atmosfer birimi cinsinden almak gerekir.

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons rR_{(g)} + sS_{(g)} \qquad \textbf{(2.6)}$$

$$K_p = \frac{(P_R)^r\ (P_S)^s}{(P_A)^a (P_B)^b} \qquad \textbf{(2.7)}$$

Denge sabitinin tanımında tanecikler arası çekim kuvvetinin olmadığı (ideal çözelti) kabul edilmiştir. Kuvvetlerin ihmal edilebilecek derecede küçük olduğu çözelti veya gazların, ideal çözelti veya gaz gibi davrandığı kabul edilir. Çözeltiler yeterince seyreltik ise, ideal çözelti gibi davranır ve ideal seyreltik çözelti denir.

Gerçek çözeltilerde; derişimin değişmesi ile tanecikler arasındaki uzaklık ve buna bağlıolarak da tanecikler arasındaki kuvvetler değişir. Bu durumda gerçek çözeltilerde “derişim”yerine “etkin derişim”yani “aktiflik”alınır. Aktiflik; ideal olmayan hallerde maddenin içinde bulunduğu hali tanımlamak için derişim yerine kullanılır.

Denge denkleminde molar konsantrasyonların kullanılması ancak seyreltik çözeltilerde gerçekçi olabilir. Seyreltik çözeltiler için molar konsantrasyonu, sulu türlerin aktivitelerine yaklaşık olarak eşittir. Çözünmüş madde konsantrasyonları yükseldikçe iyonlar arası elektrostatik etkileşim artacağından aktivitelerin kullanılması gerekir.

Bir *i* iyonunun aktivitesi, iyonun konsantrasyonunun bir aktivite katsayısı (γ_i) ile çarpımı şeklinde bulunur. Aktivite katsayısı seyreltik veya yüksek iyonik güce sahip çözeltiler hariç 1'den düşük bir değerdedir.

Denge eşitliği, bir çözeltideki çökelme oluşumuna veya bir katı fazın kısmi çözünmesine sonucu elde edilebilir. İki veya daha fazla çözünen madde biraraya geldiğinde, çökelek adını verdiğimiz çözünmeyen bir ürün oluşturuyorsa bu tür tepkimelere çöktürme tepkimeleri denir. Oluşan AB katısı çözelti ortamında tekrar iyonlarını oluşturmak üzere ayrışır. Çökelek oluşumu, hem fiziksel hem de kimyasal bir prosestir. Prosesin fiziksel kısmı iki (2) aşamadan oluşmaktadır : "çekirdek oluşumu (nucleation)" ve "kristal gelişmesi (crystal growth)". Son aşama ise kristal yapının çökelmesi (olgunlaşma) evresidir.

2.4.3 Çözünme ve çökelme kinetiği

Belirli bir sıcaklıkta 1 litre çözelti içerisinde çözünmüş olan maksimum mol miktarına çözünürlük denir. Fazlardan birinin katı hal olduğu reaksiyonlarda, iyonlar çarpımı olarak karşımıza çıkan denge sabitine "çözünürlük çarpımı" adı verilir. Bir başka ifade ile çözünürlük çarpımı ($K_ç$) değeri, az çözünen iyonlu katıların doygun çözeltisi içinde bulunan iyon derişimlerinin çarpımı olarak ifade edilir.

Hiçbir bileşik tamamen çözünmez değildir. Bu nedenle, her bileşik doygun çözelti oluşturmak için yapılandırılabilir. Az çözünür bir tuzun sulu süspansiyonu içinde çözünme reaksiyonu düşünülürse,

$$AB_k \rightleftharpoons AB \qquad \textbf{(2.8)}$$

Sulu formdaki, ayrışmamış katı katyon ve anyon vermek üzere ayrışır.

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^- \qquad \textbf{(2.9)}$$

Eşitlik 2.8 ve 2.9 için, denge sabiti, ürünler kısmında yer alan iyonlarin aktifliği dikkate alınarak, termodinamik denge sabiti (K_{ap}) olarak aşağıdaki gibi düzenlenebilir.

$$K_{ap} = (A^{+})(B^{-}) \quad \textbf{(2.10)}$$

Su arıtmada, aktivite katsayıları yerine, kimyasal bileşenlerin konsantrasyonu dikate alınır. Seyreltik çözeltiler için genel bir yaklaşım olduğundan, hesaplamalarda belirgin bir hata ile karşılaşılmamaktadır. Bu durumda, eşitlik

$$K_{ap} = [A^{+}][B^{-}] \quad \textbf{(2.11)}$$

halini alır.

Bu eşitlik, aktiflik katsayısının dikkate alınmadığı, köşeli parantezlerle molar derişimin gösterildiği, klasik denge derişiminin yazıldığı formdur. Denge sabiti, denge derişim sabiti olarak adlandırılır. Daha genel bir ifadeyle gösterilecek olursa,

$$A_x B_{y(katı)} \Leftrightarrow xA^{y+} + yB^{x-} \quad \textbf{(2.12)}$$

$$K_{ç} = (A^{y+})^{x}(B^{x-})^{y} \quad \textbf{(2.13)}$$

$K_{ç}$ değeri yalnız sıcaklıkla değişebilmektedir.

Denge sabitinin (K) değerinin büyük veya küçük olması reaksiyon hızının büyüklüğü konusunda hiçbir fikir vermez. Ancak K'nın değerinin büyük olması reaksiyon dengeye ulaştığı zaman ortamda ürün derişimlerinin reaktantların derişimlerine göre çok yüksek olacağını gösterir. K değerinin büyük olması, reaksiyonun dengeye ne kadar sürede ulaşılacağı hakkında bilgi vermez.

Bir reaksiyonda denge sabiti ne kadar yüksekse ürünlerin oluşma potansiyeli de o nispette yüksektir.

Derişim denge sabitleri, bileşiklerin çözünürlüğü ile ilgili birtakım ipuçları verir. Örneğin, yüksek oranda çözünmeyen bir bileşiğin derişim denge sabiti oldukça küçük olacaktır.

Eşitlik 2.13, iyon ve katının denge durumunda uygulanır. Eğer, Bir çözeltideki iyonların gerçek konsantrasyonları, yani iyonların konsantrasyon çarpımı değeri $[A^{y+}]^{x}$. $[B^{x-}]^{y}$ (Ki), çözünürlük çarpımından (Kç) küçük ise, hiçbir çökelme

görülmeyecektir ve eşitlik 2.13 ile hiçbir kantitativ analiz türetilemeyecektir. Yalnızca denge koşulunda uygulanabilir. Bunun yanısıra, eğer iyonların konsantrasyon çarpımı değeri, çözünürlük çarpımından Kçp çözünürlük çarpımı, büyükse; çökelti oluşumu gözlemlenir (çekirdek oluşumu gözlenir).

Az çözünen bir tuz ile çözeltideki iyonları arasındaki denge, çözünürlük çarpımı sabiti (Kçç) kullanılarak tuzun çözünürlüğünün belirlenmesi için kullanılır. Ortak iyon etkisi, az çözünen bir tuzun iyonlarından en az bir tanesini içeren bir maddenin çözelti ortamına ilave edilmesi ile çözünürlükte meydana gelen azalmadır. Bir tuzun bileşenlerinden birisi farklı bir kaynaktan çözelti ortamına eklenirse o tuzun çözünürlüğü azalır.

Denge halindeki bir sisteme dışarıdan müdahale edilirse (sıcaklık, basınç ve derişim değişmesi veya katalizör eklenmesi gibi) *Le Châtelier* ilkesine göre sistem bu etkiyi yok edecek yönde ilerleyerek yeni bir denge oluşturur. Denge karışımının basıncı artırılırsa (veya sistemin hacmi azaltılırsa) sistem basınç etkisini azaltacak yöne kayar. Eğer sistemin sıcaklığı artırılırsa denge ısının soğurulduğu yöne doğru ilerler. Kimyasal analizde daha önemli olan diğer bir etki derişim değişikliğidir. Dengedeki türlerden birinin derişimi artırılırsa, sistem bu maddenin derişimini azaltacak yöne doğru ilerler.

Örneğin, A katyonunu içeren (AC) gibi bir tuzun, doygun AB çözeltisine ilavesi durumunda, $[A^+]$ ve $[B^-]$ iyonlarının konsantrasyon çarpımı değeri, çözünürlük çarpımına eşit eşitleninceye $AB_{(s)}$ katısının çökelmesi beklenir. A^+ iyonunun yeni dengedeki konsantrasyonu, eski dengedeki konsantrasyon değerinden büyük olurken, B^- iyonun oluşan yeni denge durumundaki konsantrasyonu eskiye göre daha düşük olur.

Çökelme olayı çeşitli adımlarla oluşur. Başlıca adımlar; çekirdek oluşumu, kristal gelişmesi ve çekirdeğin olgunlaşmasıdır (çökelmesidir). Çökelme olayı, beklenenin aksine, çözünürlük çarpımı aşıldığında hemen ve kolaylıkla cereyan etmez. Bir çözelti aşırı doygun durumda çökelti oluşumu olmadan uzun süre kararlı halde kalabilir. Bu bakımdan çökelme olayının kinetiğinin incelenmesi yararlı olur.

2.4.3.1 Çekirdek oluşumu

Çekirdek oluşumu, aşırı doygun çözelti (doygun çözelti için gerekenden daha fazla çözünmüş madde içeren) ile başlar. Aşırı doygun çözeltilerde, iyonlar gözle

görülmeyen çok küçük partiküller halinde yoğunlaşarak çökerler. Çekirdek oluşumu için ihtiyaç duyulan aşırı doygunluğun oranı değişmektedir.

Bu süreç, örneğin prosese sürekli geri beslenen bir çökelti çamuru ile, içine katılan önceden oluşmuş çekirdeklerin varlığında geliştirilebilir [5].

Bu çekirdek birkaç molekülden oluşabilir. Çekirdek, çökelen maddenin molekül grupları veya iyon çiftlerinin bir araya gelmesinden oluşabileceği gibi, sudaki kimyasal yapı olarak çökelecek madde ile ilgisi olmayan ancak kristal yapısı olarak çökelecek maddeye benzerlik gösteren yabancı maddelerden de oluşabilir. Çekirdekler çökelmekte olan bileşiğin iyonlarından oluşuyorsa buna homojen çekirdekleşme, farklı iyonlardan oluşmuşsa ise buna da heterojen çekirdekleşme denir.

Genelde bütün sularda özellikle su ve atıksu arıtımında çekirdek oluşumu heterojendir. Çekirdek oluşumu, düzenli bir kristal yapının kurulmasını gerektirdiğinden enerji sarf eden bir işlemdir. Yani çekirdek oluşumu dışarıdan enerji alan bir proses olup ihtiyaç duyduğu enerjiyi çözeltinin aşırı doygun olmasından elde etmektedir. Bu nedenle çökelme başlangıcında çözelti konsantrasyonu genelde kimyasal denge açısından hesaplanan konsantrasyonların üzerindedir. Bu arada heterojen çekirdek oluşumu için gerekli enerji ihtiyacı homojen çekirdekleşmeye göre daha azdır.

2.4.3.2 Kristal gelişmesi

Ortamdan katı partiküllerin yüzeyine doğru difüze olan iyonlarla, çekirdek oluşumunu, kristal büyüme takip eder. Bu proses, aşırı doymuşluk durumunun azaldığı duruma kadar devam eder ve denge koşulları oluşur. Denge koşulları sağlandığında, doygun çözelti elde edilecektir. Tanımı gereği, doygun çözelti sabit sıcaklık ve sabit basınçta çözünen maddenin saf haldeki katısı ile dengede olduğu sıvı karışımdır.

Kristal gelişimi, oluşan çekirdek üzerine çökelecek maddenin birikimi ile gerçekleşir. Su ve atıksu arıtma proseslerinde denge haline genellikle erişilmediğinden kristal gelişme hızının belirlenmesi önem taşır. Kristal gelişme hızı;

$$dC/dt = -k \cdot S \cdot (C - C^*) \cdot n \qquad \textbf{(2.14)}$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada;

C* : doygunluk konsantrasyonu, mg/l

C : çözeltideki konsantrasyon, mg/l(t anında)

S : çökelmenin gerçekleşebileceği yüzey alanı,

n : sabit

k : hız sabiti,

Kristal gelişiminde, gelişme hızını kontrol eden faktör difüzyon ile taşınım işlemi ise *n* değeri 1'e eşittir. Eğer gelişimi kontrol eden faktör, kristalin büyüme hızı vb. gibi farklı bir proses ise *n* 1'den farklı bir değer alır. *k* sabiti çökelecek madde yapısına ve çökeltinin özelliklerine bağlı olarak değişir.

2.4.3.3 Olgunlaşma (kristal yapının çökmesi)

Oluşan kristal, ilk safhada, termodinamik olarak en kararlı yapıda olan kristal değildir. Kristal yapısı maddelerin çözünürlüğünü de etkiler. Örneğin belirli bir kristal düzeneğine sahip olmayan amorf yapıların çözünürlüğü daima kristal yapıdaki katıdan fazladır. Kristal yapısı kararlı hale geldikçe çözünürlüğü azalır. Bu nedenle kristal yapısı kararlı hale geldikçe çözeltide çökelme artar. Kristal yapının değişimi yaşlanma olarak tanımlanır. Kristal büyüdükçe olgunlaşma olayı hız kazanır. Olgunlaşma, büyük partikül çapına sahip olan kristallerin yüzey enerjilerinin daha az olması ve çözeltide daha düşük konsantrasyon ile dengede bulunması sonucu oluşur.

Küçük ve büyük danelerin bulunduğu ortamda büyük daneler olgunlaşırken, küçük daneler çözeltide dengede bulunacakları konsantrasyondan düşük konsantrasyona erişildikçe çözünürler. Küçük partiküller ayrıca birbirleriyle birleşerek iri partiküllere dönüşürler.

2.5 Kimyasal Çöktürme İle Metallerin Giderilmesi

Metal çözünürlüğü için aşağıdaki denge eşitliği düşünülebilir:

$$MA_x(k) \rightleftharpoons M^{x+} + xA^- \quad \textbf{(2.15)}$$

$$K^{sp} = [Me^{x+}]\,[A^-]^x \quad \textbf{(2.16)}$$

Eşitlik 2.14, eşitlik 2.15 ‘in çözünürlük çarpımının gösterimi olup; çözelti içindeki metalin denge konstantrasyonunun (çökelme prosesinde, çökelti konsantrasyonu olarak bahsedilir) yalnızca A^- konsantrasyonuna bağlı olduğunu ifade etmektedir. Eğer, A^- bir hidroksit iyonu ise çökelti knsantasonu, pH ‘ın fonksiyonu olarak aşağıdaki şeilde yazılabilir:

$$\log[M^{x+}] = logK_{sp} - x\log K_w - XpH \qquad \textbf{(2.17)}$$

Bu bağlantı, Şekil 2.9 ‘da, Ksp = 10^{-10}, K_w=10^{-14} ve x=2 varsayılarak A çizgisi ile gösterilmektedir. Birçok metal hidroksitin çözünürlüğü, çözelti içinde hidroksit ve diğer iyonların bir dizi komplekslerinin var olması sebebiyle, 2.16 eşitliği ile tam olarak anlatılamamaktadır. Katı fazıyla dengedeki her bir kompleksin toplamı çökelen metal konsantrasyonunu verecektir. Hidroksit bileşenleri ve divalent metaller için, toplam çökelen metal konsantrasyonu Eşitlik 2.17 ile verilmektedir.

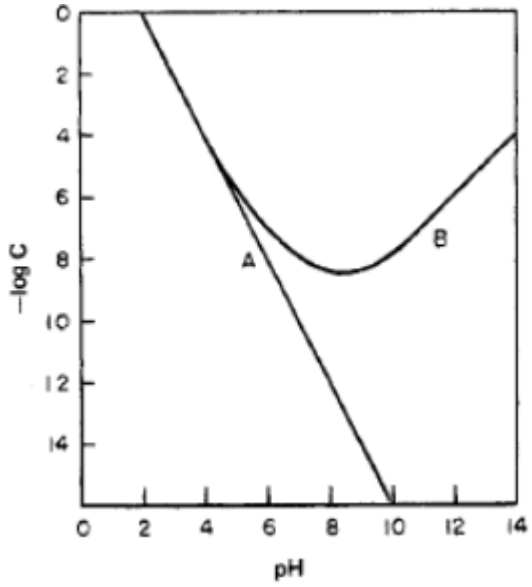
$$M_{T1} = M^{2+} + M(OH)^+ + M(OH)_2^0 + M(OH)_3^- + \cdots \qquad \textbf{(2.18)}$$

Bu durum için, toplam çökelen metal konsantrasyonu Şekil 2.9.’da B çizgisiyle pH’in bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir. B eğrisi , en düşük metal çökelti konsantrasyonunu, optimum bir pH değerinde göstermekte ve çökelek konsantrasyonu pH ‘in optimum değere göre azalması veya artmasına göre büyümektedir.

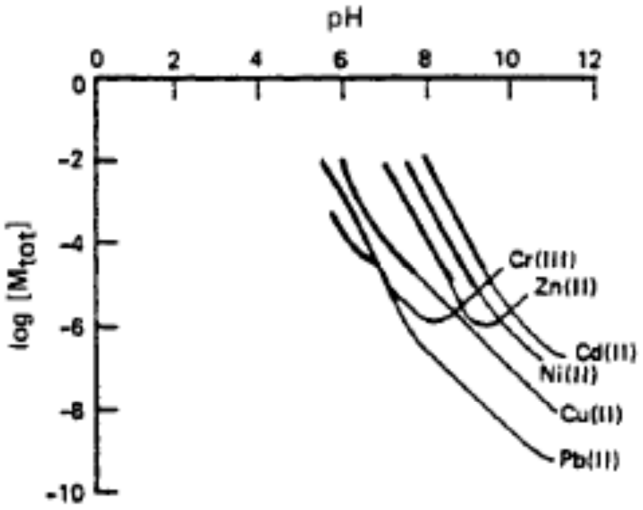
Nilsson (1971), bazı saf metal hidroksitler için, çöken toplam metal konsantrasyonunu pH’ın bir fonksiyonu olarak logoritmasını hesaplamıştır (Şekil 2.10). Kalın eğriler, toplam çöken metal konsantrasyonunun 1 mg/L ‘den büyük olduğu yerleri göstermektedir. NaOH ilavesiyle meydana gelen pH artışında, pH yaklaşık 8 ve 9 ‘un üzerine çıktığında, negatif yüklü olan hidroksit bileşiklerinin konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak toplam çökelen Cr (III) ve Zn (II) artacaktır. Eğer pH artışı kireç ilavesiyle gerçekleşirse, kalsiyum çinko asidi [$CaZn(OH)_4.2H_2O$] ve kalsiyumkromat ($CaCrO_4$) bileşiklerinin çözünürlüğü sebebiyle çökelti konsantrasyonunda bir artış görülmeyecektir.

Çöktürme ile metallerin giderilmesindeki sayısal yaklaşımlarda, metal hidroksitler daima dikkatli seçilmelidir; çünkü teorik çözünürlük datasındaki aşırı basite indirgeme mertebe hesabında hatalara yol açabilir. Bu tür tutarsızlıklar için birçok olası neden bulunmaktadır. Örneğin, hesaplamalarda aktivitelerdense molar

konsantrasyonlar daha çok kullanıldığında suyun iyonik gücündeki değişimler, çöken metal konsantrasyonunda hesaplanan ve gözlenen arasında belirgin farklılıklarla sonuçlanabilir (yüksek iyonik güç beklenen çözünürlükten daha fazlasıyla sonuçlanır). Hidroksitten başka, metal iyonları ile çözülebilir bileşi oluşturma yeteneği olan organik ve inorganik bileşiklerin varlığı, çöken toplam metal konsantrasyonunu arttıracaktır. Yüksek miktarda çökelen metal konsantrasyonuyla sonuçlanan iki inorganik kompleks yapıcı siyanür ve amonyaktır. Az miktardaki karbonat bazı metal hidroksitlerin çökeleklerinin çözünürlik kimyasını belirgin bir şekilde değiştirecektir. Bunun bir sonucu olarak, metal hidroksitlerin pratikte esasen çökelmeleri ortamda karbonatın bulunmaması dışında mümkün olmadığından, teori ile pratik arasındaki sapmalar beklenmelidir.



Şekil 2.9 : Metal hidroksitlerin kompleks oluşma durumuna göre teorik çözünürlüğü, A eğrisi kompleks oluşumu olmadığındaki durumu, B eğrisi kompleks oluştuğundaki ürünü gösterir [5].



Şekil 2.10 : pH'a bağlı olarak saf metal hidroksitlerin çözünürlüleri. Kalın çizgiyle belirtilen alanlar konsantrasyonun 1 mg / L'den büyük olduğu durumları göstermektedir [5].

Hesaplanan ve ölçülen değerler arasındaki sapmayı, eğer gerçekleşen prosesin sıcaklığı, hesaplanan denge sabitinin sıcaklığından belirgin bir şekilde farklıysa, sıcaklık değişimleri açıklayabilir. Ayrıca, kinetik önemli bir rol oynayabilir; çünkü proses şartlarında çözünen ve katı bileşikler arasındaki reaksiyon, öngörülen hidrolik bekletme süresi içinde olması koşuluyla, denge koşuluna ulaşmaya ve sabitlenmeye olanak verecek biçimde çok yavaş olabilir. Dahası, birçok katı başlarda amorf formda çökebilir ancak belirli bir süre geçtiğinde, daha az çözünür ve stabil kristal bir yapıya dönüşür.

Hidroksitlerin dışında çökelti oluşumu toplam çöken metal konsanrasyonunun hesaplanan değerden daha düşük olabilir. Örneğin, kadminyum karbonatın çözünürlüğü yaklaşık iki değerlikli hidroksitinden daha azdır. Çökelmeyi gerçekleştiren ajanların ilavesinde, ortak iyon etkisi çökelen metal konsantrasyonunu belirgin bir biçimde azaltmada rol oynayabilir. Nilsson (1971) , çöktürme için aluminyum sülfat ilavesinde, ortak iyon etkisiyle oluşan alüminyum hidroksitin çökmesine bağlı olarak, çinko, kadminyum ve nikelin çöken gerçek konsantrasyonları toplamının hesaplanan değerlerden daha düşük olduğunu bulmuştur.

Özetle, az çözünür tuzların çözünürlük davranışları, asid-baz dengesindeki rekabetçi(competing) ortamda iyon komplekslerinin oluşumu ve hidrolizine bağlı olarak oldukça komplekstir. Su arıtmada birçok çöktürme prosesi, bu yan reaksiyonları gözardı edildiğinde yeterince açıklanabilir.

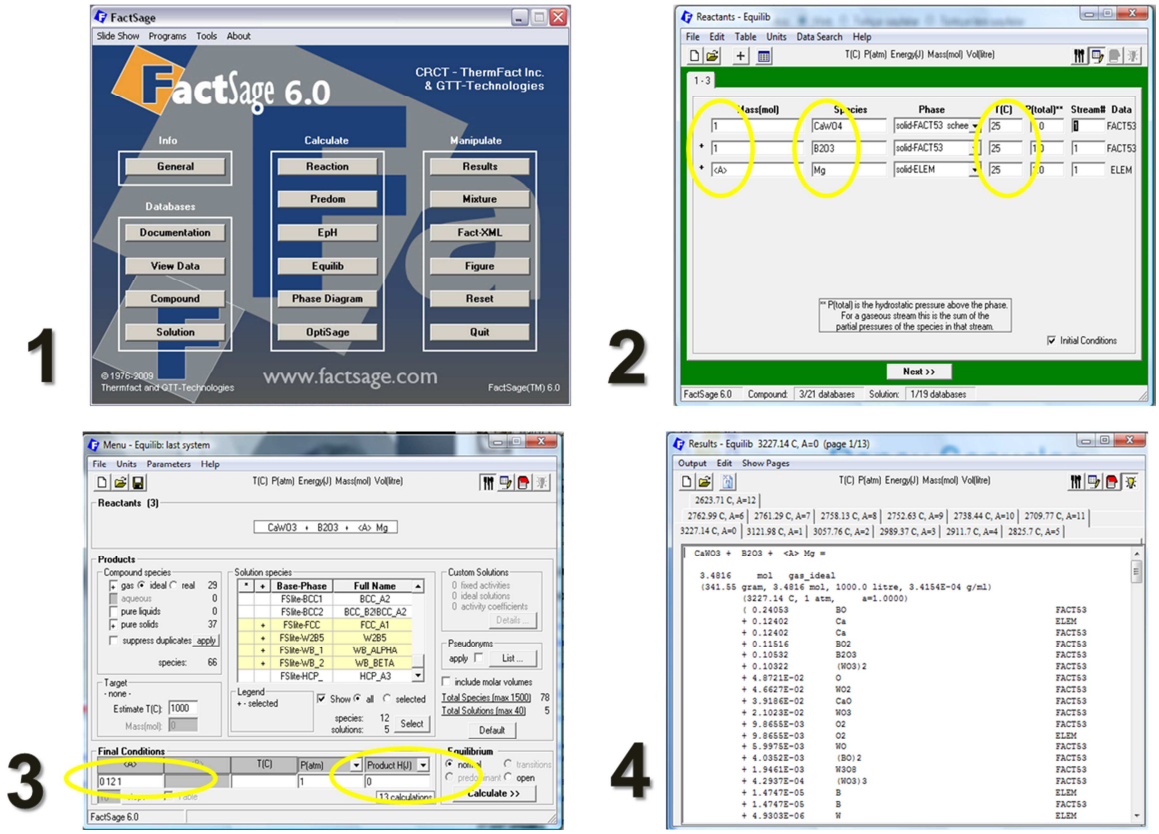
2.6 Eh –pH Diyagramları (Pourbaix Diyagramları)

Çok sayıda metalin sulu ortamda verebilecekleri reaksiyonların termodinamik verilerinden (Pourbaix 1949, Pourbaix 1963), oksit ve hidroksitlerin çözünürlük verileri ve reaksiyonlarının denge sabitleri birleştirilerek Pourbaix diyagramları oluşturulmuştur (Pourbaix 1949). Pourbaix diyagramları, termodinamik olarak kararlı fazların elektrot potansiyeli ve pH fonksiyonuna bağlılığını gösterir.

Diyagramda çizgiler, kimyasal bileşenlerin aktivitelerinin birbirine eşit olduğu denge durumunu gösterir. Çizgilerin dışında herhangi bir alanda, hangi formda hangi bileşenin baskın olacağı söylenebilir.

Nernst denklemi baz alınarak çizilecek hatların konumunu belirlemek için, kimyasal bileşenlerin denge koşulundaki aktiviteleri tanımlanmalıdır. Genellikle, aktivite çözünür bileşikler için yaklaşık olarak konsantrasyon ile gazlar için kısmı basınç değeriyle tanımlanır. Diyagramdaki tüm bileşikler için aynı değerler referans alınmalıdır.

Diyagramların çizimi için çeşitli yazılım programları geliştirilmiştir. Bunlardan biri de FactSage termodinamik veri tabanıdır.



Şekil 2.11 : FactSage veri tabanında Eh – pH diyagramı çizimi.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmaya konu olan atık çözeltiler, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemiyle tungsten borür tozlarının üretimi için yapılan deneylerde, saf tungsten borür bileşiği elde etmek için, derişik hidroklorik asit çözeltileriyle gerçekleştirilen çözümlendirme sonucunda elde edilmiştir.

Önceki çalışmalarda, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) tekniği, reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesi, kendiliğinden ilerleyen özelliğinden dolayı yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaması, uygulanabilirliğinin basit olması ve ince taneli yapıda ürünlerin elde edilebilmesi gibi avantajları nedeniyle, tungsten borür tozlarının üretiminde, yöntem olarak seçilmiştir. Üç aşamalı gerçekleştirilen deneylerin ikinci aşamasında, ilk aşamada oluşan SHS ürünün içeriğindeki MgO, CaO, $Mg_3B_2O_6$ ve $Ca_3(BO_3)_2$ yapılarının çözümlendirme yoluyla uzaklaştırılmasına çalışılmıştır.

Derişik hidroklorik asit çözeltileriyle gerçekleştirilen çözümlendirme sonucunda saf tungsten borür bileşiği toz halinde elde edilirken yüksek oranda magnezyum, kalsiyum ve bor içeren çözeltiler oluşmaktadır. Bu atık çözeltilerin deşarj edilebilmesi için bu iyonların uzaklaştırılması gerekmektedir.

Deneysel çalışmalarda, magnezyum, kalsiyum ve bor iyonları açısından çok yüksek konsantrasyona sahip atık çözeltinin safsızlıklarından arındırılması amacıyla 50 mL'lik çözeltilere, sodyum karbonat veya sodyum hidroksit ilave edilerek çözelti pH değerleri sırasıyla 11 ve üzerinde olacak şekilde ayarlanmıştır. Katı sıvı ayrımı gerçekleştirilerek çözeltiler analiz edilmiştir. Çalışmada kullanılan kimyasal reaktiflerin, çözelti pH değerinin, magnezyum, kalsiyum ve bor bileşiklerini çöktürülme verimlerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen katı fazların kimyasal

analizi ve x-ışını difraksiyonu teknikleri kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır. İzlenen aşamaların, genel akış diyagramı Şekil 3.1'de verilmektedir.

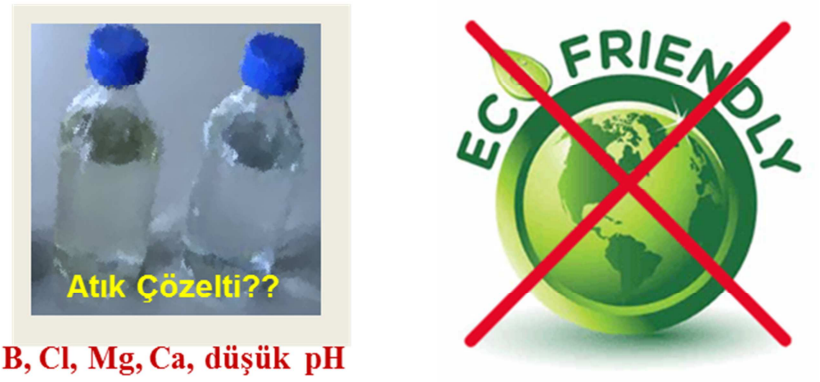
Ayrıca, FactSage 6.4 programı ile yukarıda bahsi geçen çalışmaların termokimyasal simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.1 Hammadde ve Teçhizatlar

Bu çalışmada, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemiyle tungsten borür bileşiklerinin üretimi için yapılan deneysel çalışmalarda, derişik hidroklorik asit çözeltileriyle gerçekleştirilen çözümlendirme sonucunda yüksek oranda magnezyum, kalsiyum ve bor içeren atık çözeltiler kullanılmıştır. Kullanılan atık çözeltilerin kimyasal analizi, Perkin –Elmer 3030 modeli atomik absorbsiyon spektrometri (AAS) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Atık çözeltilerin, kimyasal analiz sonucu saptanan konsantrasyonları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

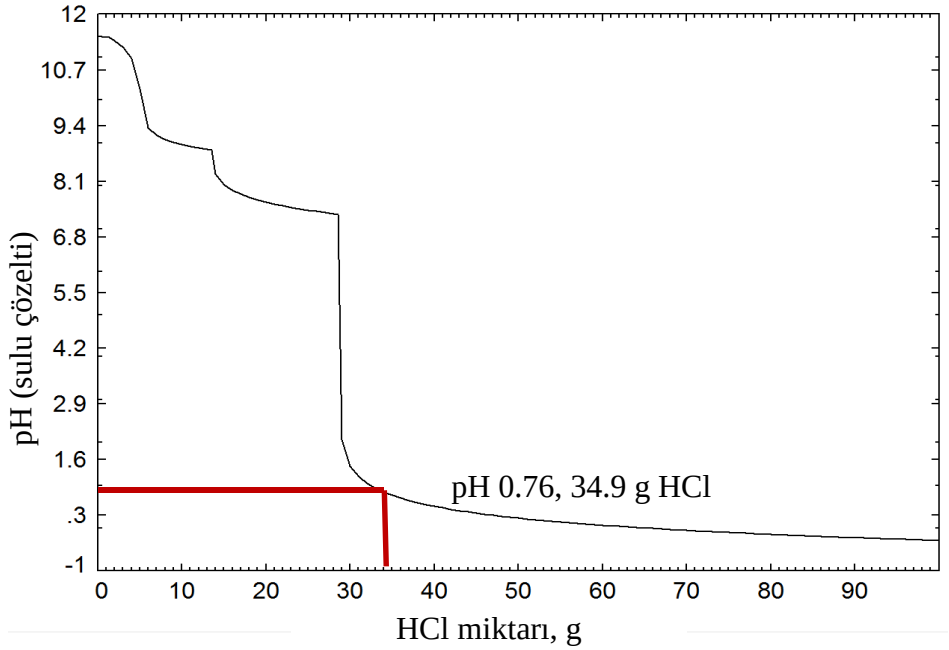
Çizelge 3.1 : SHS deneylerinde çözümlendirme sonucunda elde edilen atık çözeltilerin kimyasal analizi (ppm: particle per million- milyonda bir kısım).

Atık Çözelti Tipi	Başlangıç pH	İyon İçeriği ve Çözeltideki Miktarı (ppm)		
		Ca	Mg	B
Atılk Çözelti $CaWO_3$ (Çözelti I)	0,76	2880	7813	2262
Atılk Çözelti 1.30 $CaWO_3$ (Çözelti II)	1,12	1198	3375	1802

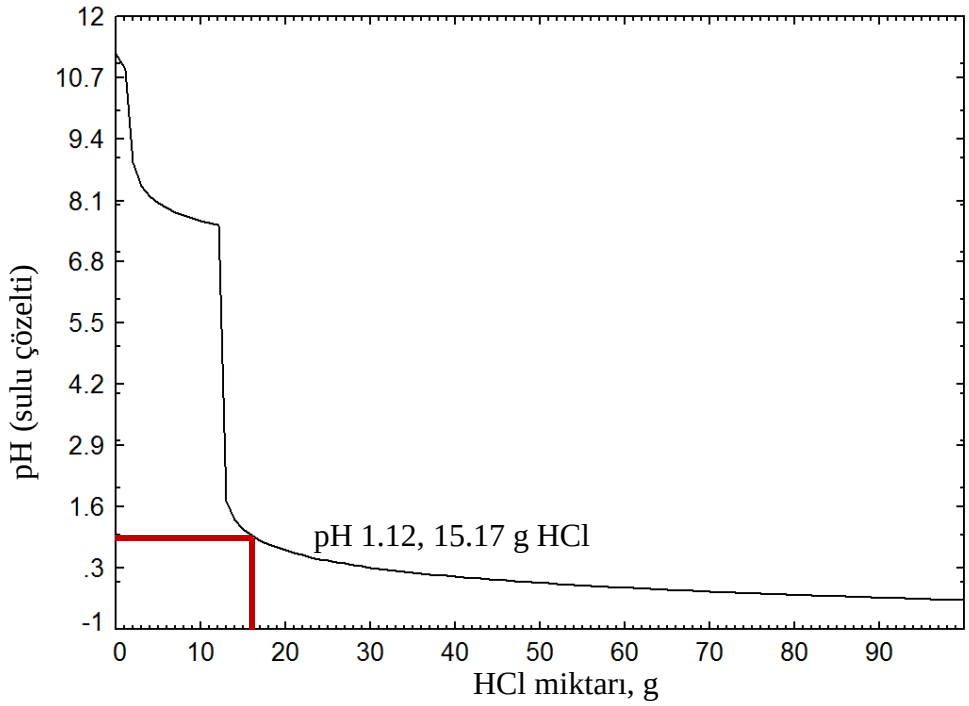


Şekil 3.1 : Sahip olduğu içeriği ve düşük pH değeri sebebiyle atık çözeltiler çevre dostu değildir.

Ayrıca, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te sırasıyla, kullanılan atık çözelti 1 ve atık çözelti 2 karışımları için FactSage 6.4 programında ilave edilen hidroklorik asit (HCI) miktarına karşılık sulu çözeltinin pH değeri gösterilmektedir.



Şekil 3.2 : SHS çözümlendirme işlemi sırasında, atık çözelti I için ilave edilen HCI asit miktarına karşılık pH değerinin FactSage 6.4 programında simülasyonu.



Şekil 3.3 : SHS çözümlendirme işlemi sırasında, atık çözelti II için ilave edilen HCI asit miktarına karşılık pH değerinin FactSage 6.4 programında simülasyonu.

Deneysel çalışmada, atık çözeltinin pH'ını uygun değere getirebilmek için, çözünen madde tipi farklı, aynı derişimde iki farklı bazik çözelti hazırlanmıştır. Eklenecek çözeltilerden biri, oda sıcaklığında saf suyla hazırlanan 1 M sodyum karbonat (Na_2CO_3) , diğeri ise yine oda sıcaklığında saf suyla hazırlanan 1 M sodyumhidroksit (NaOH) çözeltisidir. Reaktif çözelti hazırlamada kullanılan katı haldeki sodyum karbonat ve sodyum hidroksit bileşenleri E.Merck ürünleridir.

Safsızlıkları gidermek için kimyasal çöktürme deneyleri, 250 mm'lik cam beher içinde manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında meydana gelen sıcaklık değişimleri kontak termometreyle gözlemlenmiştir. Kimyasal çökelme koşullarının araştırıldığı tüm deneylerde 50'şer mL' lik atık çözelti karışımı kullanılmıştır. Deneylerin sonunda, katı-sıvı ayrımı Sartorius marka mavi bant filtre kağıdından süzülerek gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözeltilerin asitlik değerleri, Hanna marka pH211 model masaüstü pH metre ile ölçülmüş ve çözeltiler 250 mL'lik balonjojelere stoklanmıştır. Çözeltiler, kimyasal analize verlmeden önce Sigma marka 2-16PK model santrifüj cihazında 4000 devir/dakika hızda 20 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Akabinde, gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra, analizleri Perkin Elmer 3030 model atomik absorbsiyon spektrofotometresinde (AAS) yapılmıştır. Filtre keklerinin kurutulması için ise Binder marka etüv kullanılmıştır. Kurutulan filtre keklerinin kalsinasyonu için ise, Protherm marka kül fırını kullanılmıştır. Filtre keklerine ise Rigaku MiniFlex marka X-ışını difraksiyonu analiz cihazı ile 10°-80° tarama açı aralığında, 1,00 °/dakika tarama hızı ile X-ışını analizi uygulanmıştır.

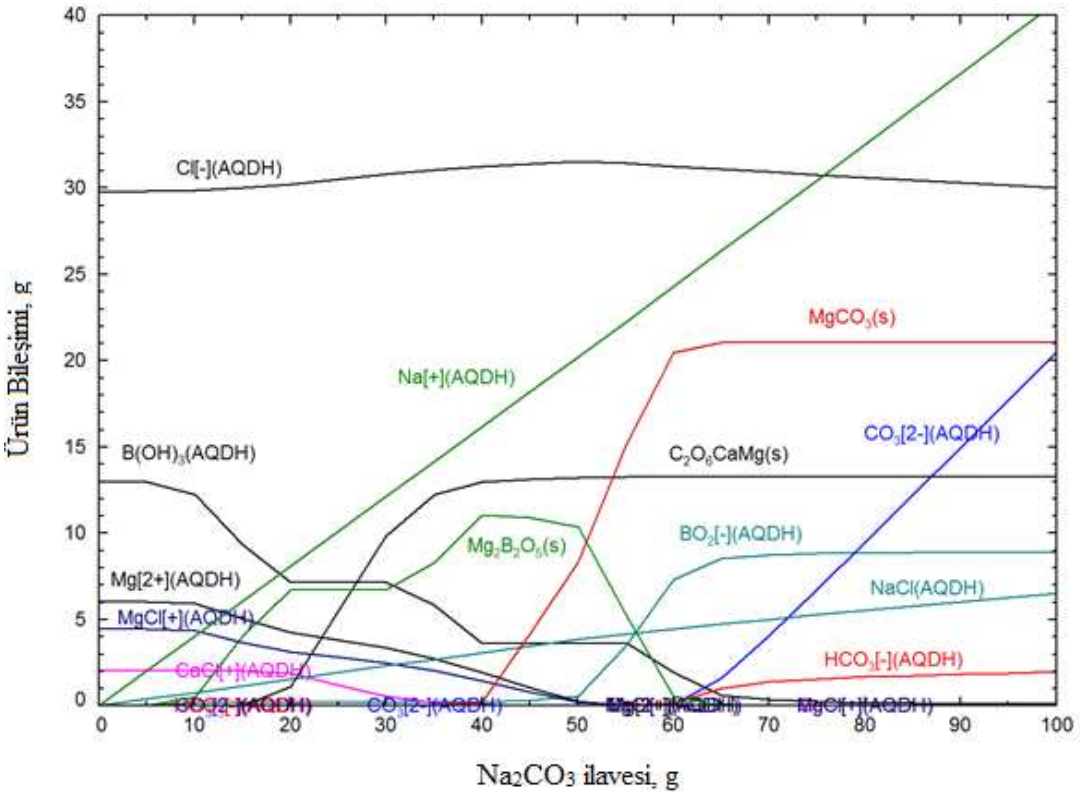
3.2 Deneylerin Yapılışı

SHS prosesini takip eden çözümlendirme deneyleri sonrasında kalan atık çözelti miktarının sınırlı olması sebebiyle, bu çözeltilerin kimyasal bileşimi referans alınarak, çalışılacak nihai parametreleri ve koşulları belirlemek için suni atık çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanılan suni çözeltide, bor kaynağı olarak Merck üretimi borik asit (H_3BO_3), kalsiyum kaynağı olarak Riedel-deHaen üretimi kalsiyumklorür-2hidrat ($CaCI_2.2H_2O$) ve magnezyum kaynağı olarak Merck üretimi magnezyumoksit (MgO) kullanılmıştır. Eser miktardaki tungsten içeriği ihmal edilmiştir. Suni çözeltilerde yapılan, denemeler sonucunda, orijinal atık çözeltilerde safsızlıkları gidermek için çalışılacak optimum parametrelere karar verilmiştir. Öte

yandan çözelti pH'ını ayarlamak için kullanılacak reaktif seçiminde, deneylerin tekrarlanabilirliği ve sonuçlardan alınan performans nedeniyle, sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltilerinin uygun olacağı görülmüştür.

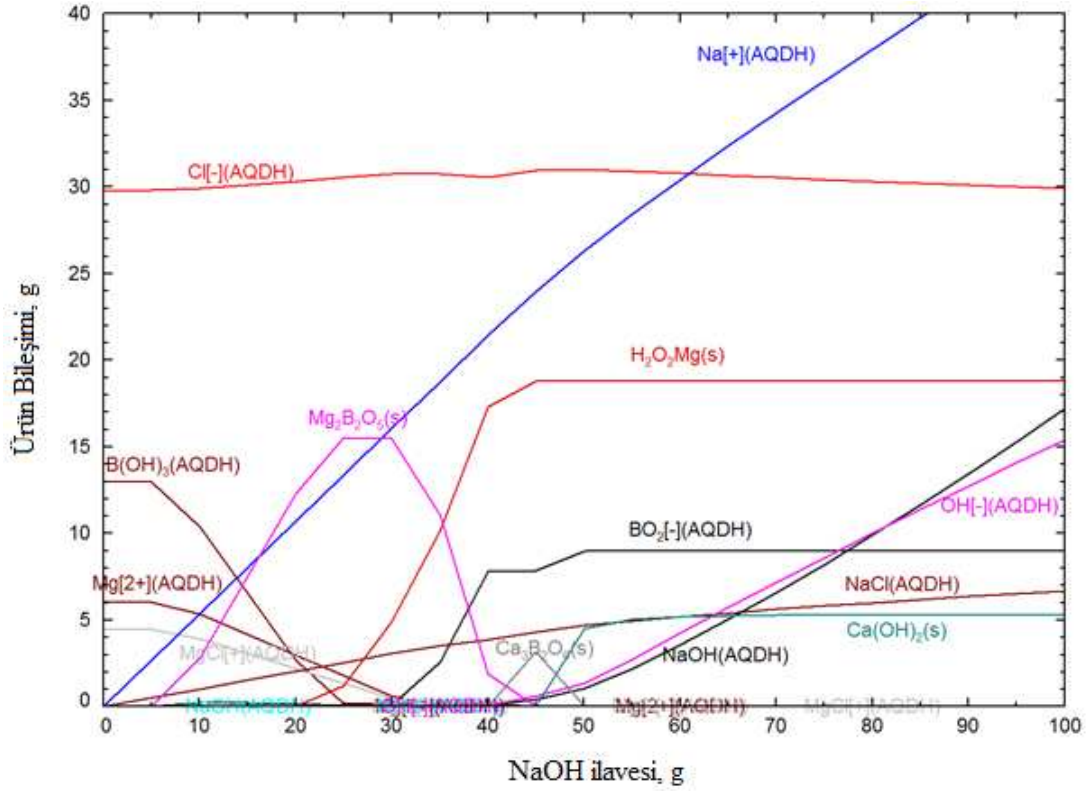
Orijinal atık çözeltilerde deneysel çalışmaya başlamadan önce izlenen diğer bir adım da, mevcut asidik SHS atık çözeltisine, sodyum karbonat (Na_2CO_3) veya sodyum hidroksit (NaOH) ilavelerinin etkisini ve karşılıklı etkileşimini gözlemleyebilmek için, hesaba dayalı termokimyasal bir simülasyon modelinde çalışılması olmuştur. Bunun için FactSage 6.4 programı üzerinde,"Equilib" modülü tercih edilerek, "Fact53" ve "Elem" veri tabanı üzerinde katı ve sulu çözelti fazları seçilmiş, ilave edilen reaktif miktarına bağlı olarak çökelmesi beklenen bileşenlerin türü ve niceliği simüle edilimiştir. Şekil 3.4 ve 3.5'te sırasıyla Na_2CO_3 ve NaOH ilavesine bağlı çökmesi beklenen çeşitli komponentlerin simülasyon çalışmaları görülmektedir.

Şekil 3.4'te, ilave edilen sodyum karbonat (Na_2CO_3) miktarındaki artışa bağlı olarak, Mg^{+2} iyonu, magnezyumklorür ($MgCI_2$) ve $B(OH)_3$ bileşiklerinin miktarlarının azalarak ortamda tükendiği, sırasıyla kalsiyummagnezyumdiborat (C_2O_6CaMg), magnezyumkarbonat ($MgCO_3$), bordioksit (BO_2^-) bileşiklerinin belirli bir miktar Na_2CO_3 ilavesinden sonra hızlı bir artış gösterdiği sonrasında miktarlarının sabitlendiği görülmektedir. Öte yandan magnezyumborat ($Mg_2B_2O_5$) bileşiğinin, Na_2CO_3 çözeltisi ilavesiyle oluşmaya başladığı ancak sonrasında çözünerek ortamda kalmadığı görülmektedir. Atık çözeltininin içeriğinde bulunan CI^- iyonuyla, ilave edilen reaktif miktarıyla orantılı bir şekilde, sodyumklorür (NaCI) oluşumunun sürekliliği görülmektedir.



Şekil 3.4 : Sodyum karbonat (Na_2CO_3) ilavesinin mevcut atık çözelti içerisindeki komponentlerin çökelme etkisi üzerine yapılan simülasyon.

Şekil 3.5'te ise, ilave edilen sodyumhidroksit (NaOH) miktarındaki artışa bağlı olarak, Mg^{+2} iyonu, magnezyumklorür ($MgCI_2$) ve $B(OH)_3$ bileşiklerinin miktarlarının azalarak ortamda tükendiği, sırasıyla magnezyum hidrojenperoksit (H_2O_2Mg), bordioksit (BO_2) ve kalsiyum hidroksit [$Ca(OH)_2$] bileşiklerinin belirli bir miktar Na_2CO_3 ilavesinden sonra hızlı bir artış gösterdiği sonrasında miktarlarının sabitlendiği görülmektedir. Yine, magnezyumborat ($Mg_2B_2O_5$) bileşiğinin, Na_2CO_3 çözeltisi ilavesiyle oluşmaya başladığı ancak sonrasında çözünerek ortamda kalmadığı görülmektedir. İlave edilen reaktif miktarıyla birlikte ortamda sodyum klorür (NaCI) bileşiğinin oluşumu dikkat çekerken, belirli bir miktardan sonra hidroksil OH^- iyonlarının ortamda var olduğu görülmektedir.

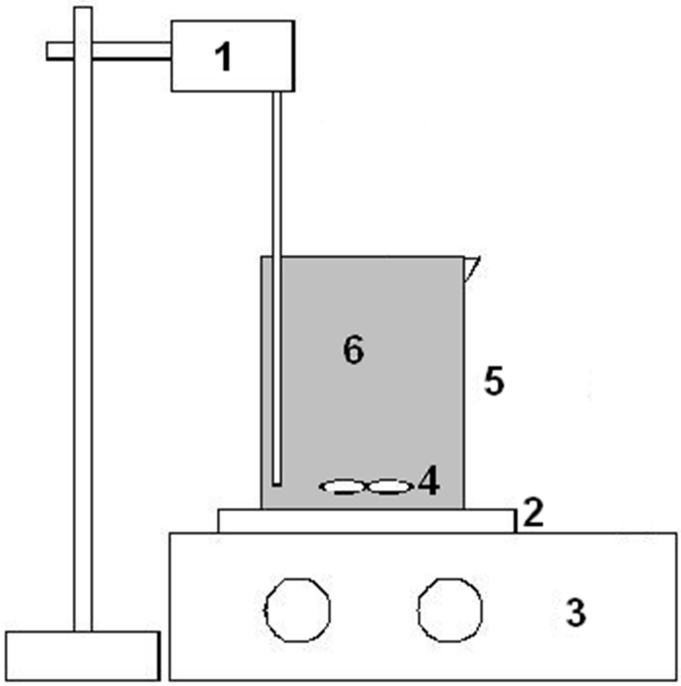


Şekil 3.5 : Sodyum karbonat (NaOH) ilavesinin mevcut atık çözelti içerisindeki komponentlerin çökelme etkisi üzerine yapılan simülasyon.

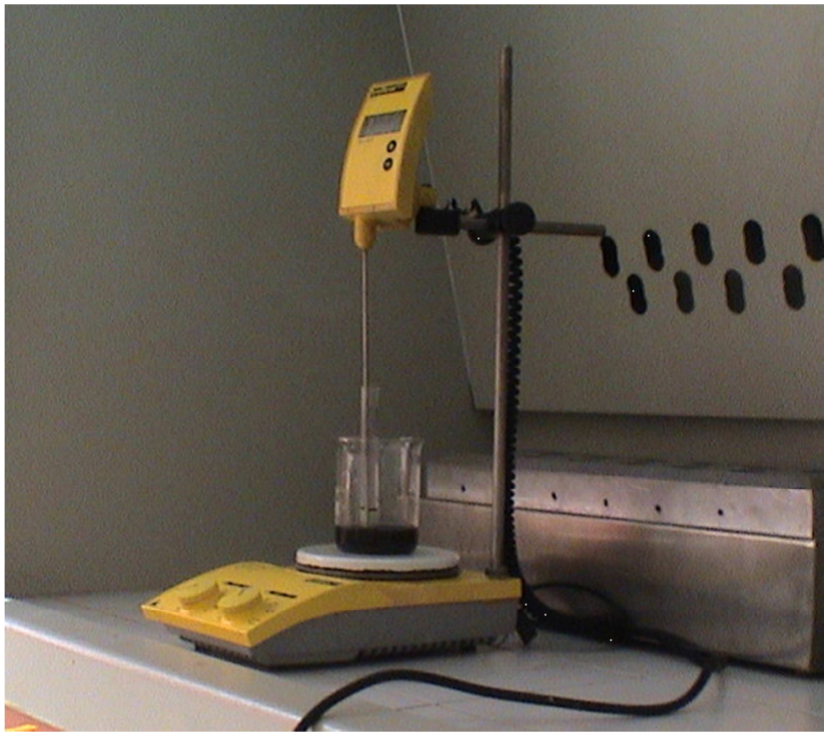
Yapılan bu işlemlerde, çözeltinin sıcaklığı, karıştırma hızı ve süresi, ilave edeilen reaktifin konsantrasyonu, pH değişimine bağlı olarak incelenmiş ve kimysasal analiz sonuçlarına göre optimum deney koşulları ve proses akışı belirlenmiştir. Bu aşamada pH etkisinin incelenmesi ve çözelti içeriğinin tam geri kazanımı için en etkin pH aralığı tespiti amaçlanmaktadır. Elde edilen sonuçlar, çözeltilerin içindeki element bileşenleri referans alınarak, "Factsage 6.4 Termodinamik Veritabanı Yazılımı" kullanılarak hazırlanan Eh-pH diyagramları ile karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir. Yapılacak deneyler için, öngörülen akış diyagramının genel hatları Şekil 3.9'da verilmektedir.

Kimyasal çöktürme deneyleri, 250 mL'lik cam behere konan çözeltiye, reaktifin yavaşça eklenerek manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılması gerçekleştirilmiştir. Her ilavenin ardından 3'er dakika beklenmiş, 3 mL 'lik ilaveler hedeflenen pH değerine yaklaştıkça uygun pipet seçimiyle 0.1 mL'ye kadar düşürülmüştür. Bütün deneylerde karıştırma hızı 400 devir/dakika, numune miktarı 50 mL olmak üzere sabit tutulmuştur. 1 M sodyum karbonat veya sodyum hidroksit ilaveleriyle, başlangıçta pH değeri 0.76 – 1.12 olan çözeltinin pH değeri sırasıyla 11 ve üzerinde

olacak şekilde ayarlanmıştır. İstenilen pH değerine ulaşıldıktan sonra, karıştırma işlemine 15 dakika boyunca devam edilerek homojen bir karışım elde edilmiştir.



Şekil 3.6 : Deney setinin şematik görünümü : 1.Kontak termometre, 2.Manyetik karıştırıcı, 3.Isıtıcı, 4.Magnet, 5.Cam beher, 6.Deney çözeltisi.



Şekil 3.7 : Deney setinin görünümü.

Deneylerinin gerçekleştirildiği deney setinin şematik ve gerçek görünümü sırasıyla Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'da verilmiştir.

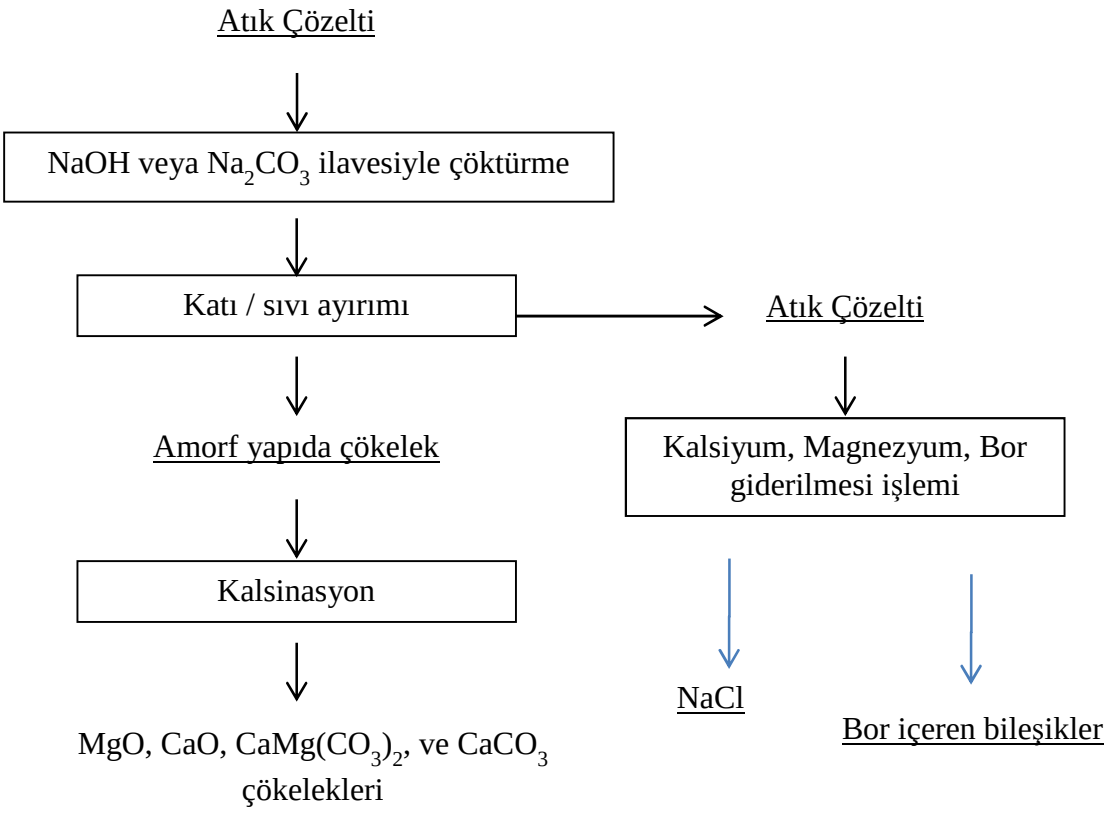
Uygun pH değerinde elde edilen çözeltiler, maximum 50 mL numune kapasiteli test tüplerine, eşit hacimlerde bölünerek 20 dakika boyunca 4000 dakika/devir hızda santrifüj edilmiştir. Sedimentasyon prensibi gereği, ağır olan partiküller numune tüpünün tabanına çökerek tabana yerleşmiş, tabanda biriken katı fazın üst kısmında temiz berrak bir çözelti elde edilmiştir. Kullanılan santrifüj cihazı Şekil 3.8 'de gösterilmektedir.



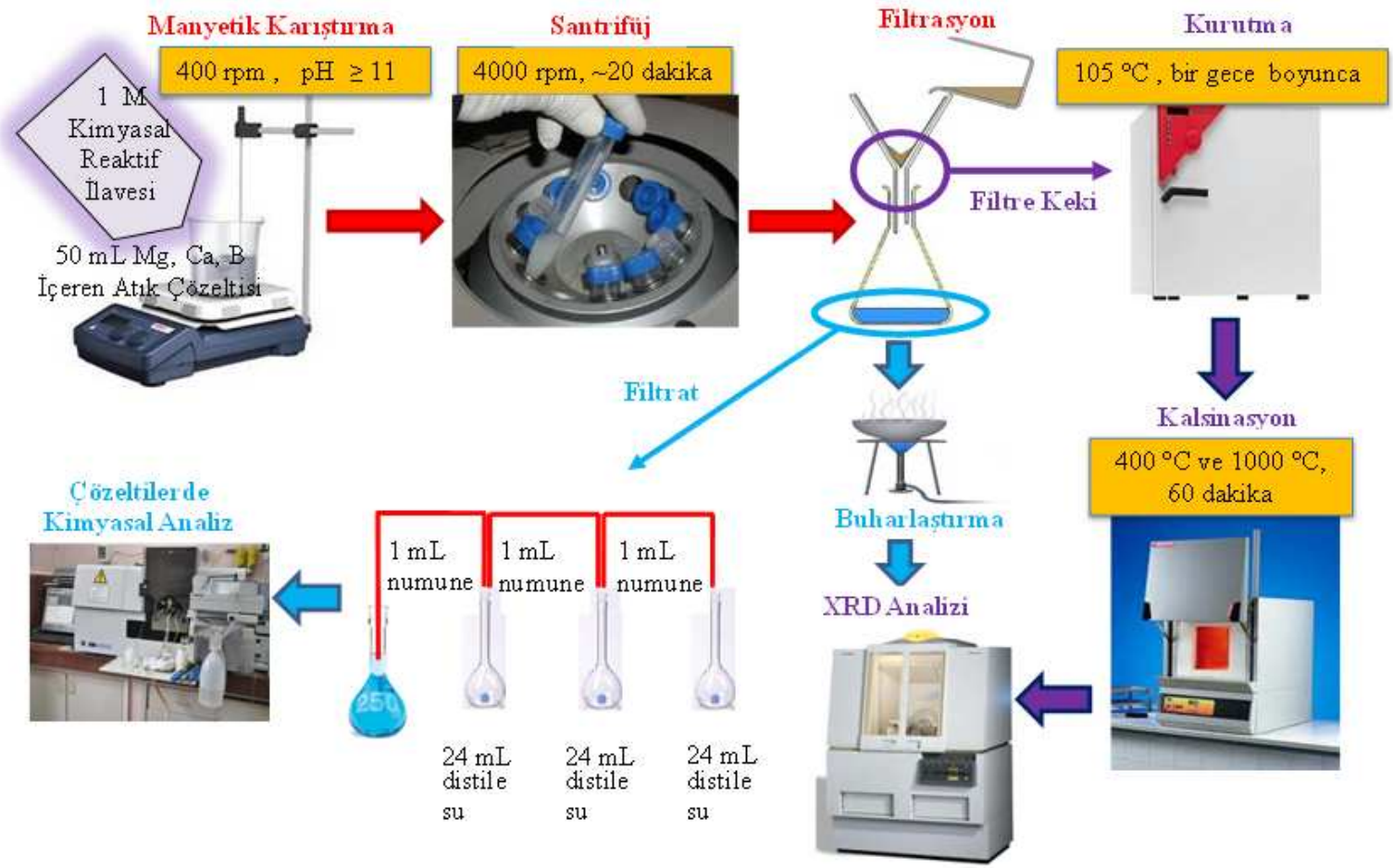
Şekil 3.8 : Santrifüj Cihazı (Sigma, 2 – 16PK).

Bir sonraki aşamada, katı – sıvı ayrımı gerçekleştirmek için tüpteki numuneler filtre kağıdı kullanılarak süzülmüştür. Elde edilen sıvı kısım (filtrat), her aşamada 1 : 24 oranında olmak üzere, 25 mL balonjejeler kullanılarak birbirini izleyen toplamda 4 aşamada seyreltilerek kimyasal analiz için hazırlanmıştr. Kimyasal analiz, Perkin Elmer 3030 model atomik absorbsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak yapılmıştır.

Elde edilen filtre keki ise, 105 ^{0}C sıcaklıktaki etüvde gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulan filtre keki, XRD analizinden önce tekrar kristallendirme için, 400 ^{0}C sıcaklıkta 1 saat boyunca kül fırınında kalsine edilmiştir. Kalsinasyon prosesinde sıcaklığının etkisini gözlemlemek için, 1000 ^{0}C sıcaklıkta kül fırınında da deneme yapılmıştır. Kalsine edilen numuneler, desikatörde muhafaza edilerek XRD analizine verilmiştir. Yapılan deneyler için akış şeması Şekil 3.9 ve 3.10'da sunulmaktadır.



Şekil 3.9 : Akış Diyagramı.



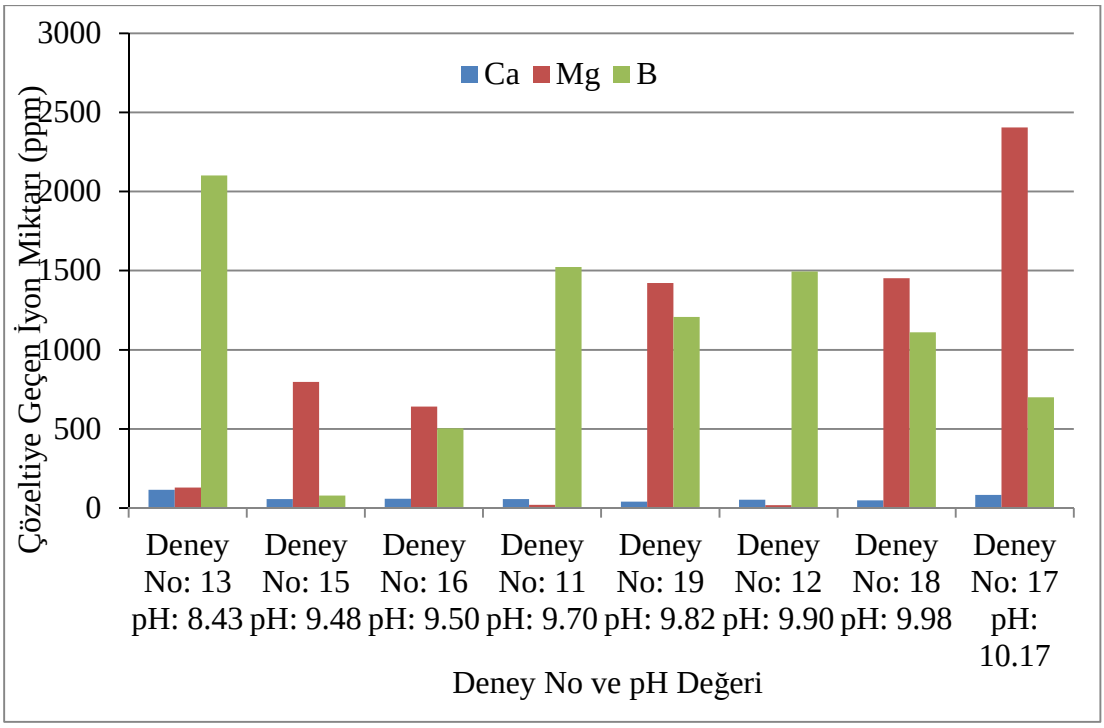
Şekil 3.10 : Akış Diyagramı Şematik Gösterim.

4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Deney sonuçları, çalışmada kullanılacak orijinal atık çözelti miktarlarının sınırlı olması sebebiyle, hazırlanan aynı içeriğe sahip suni çözeltilerde yapılan optimum parametre ve izlenecek yolların belirlenmesi için gerçekleştirilen deneyler ve akabinde belirlenen parametre ve akış diyagramı ile, orijinal atık çözeltide yapılan deneyler olmak üzere iki aşamada irdelenmiştir. Orijinal atık çözeltide yapılan deneyler, kullanılan reaktif türüne göre de kendi içersinde iki ayrı bölüme ayrılmıştır.

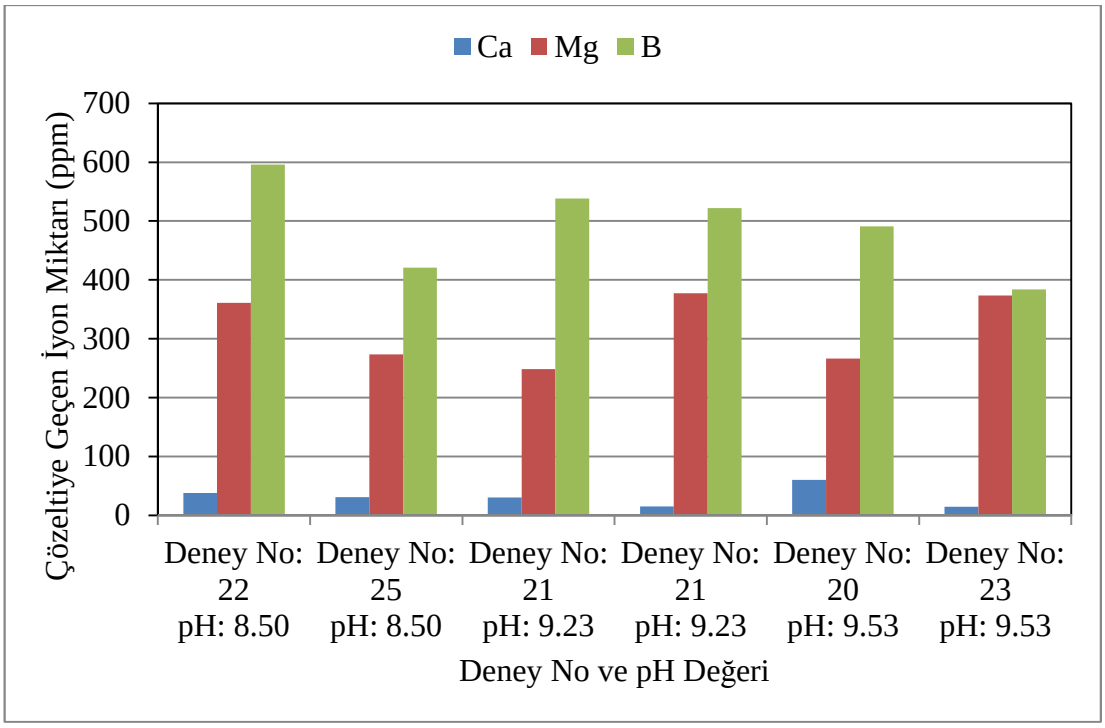
4.1 Hazırlanan Suni Çözeltilerle Yapılan Deneylerin Sonuçları Ve İrdelemeler

Atık çözelti içeriği ve eklenen reaktif çözeltisi arasındaki ideal temas süresinin belirlenmesi için, karıştırma hızı ve karıştırmadan sonraki ideal tepki süresi prosesleri gözlemlenmiştir. Bu amaçla oda sıcaklığındaki numunelerde, farklı karıştırma hızlarında, reaktifin çözeltiye beslenme hızına ve takip eden karıştırma ve dinlendirme sürelerine bağlı olarak gözlemler yapılmıştır. Tipik bir adsorpsiyon prosesi olarak, başlangıçta hızlı bir çökelme gözlenirken, prosese devam edildikçe, çözelti içinde bulunan iyonların konsantrasyonundaki azalmaya bağlı olarak, reaktife doğru olan difüzyon hızı yavaşlamıştır. 200 rpm, 400 rpm ve 800 rpm hız karıştırma hızlarında, etkileşim için optimum karıştırma hızının 400 rpm olduğu gerek deneyler esnasında gerekse, kimyasal analiz sonucunda gözlemlenmiştir. Reaktif çözeltinin tek bir seferde ilave edildiği denemelerde, numunenin doygunluğu ve pH değerinde yeterli bir verim alınamaması sebebiyle, ilaveler kontrollü ve her ilave sonrası beklenerek prosese devam edilmiştir. Diğer karıştırma hızı ve sürelerinde, reaktifin tek seferde ilavesinde, yeterli bir etkileşimin olmaması, alınan verimi istenilen seviyeye taşıyamamıştır. Öte yandan, istenilen pH değerlerine ulaşıldıktan sonra dinlenme süresine bağlı olarak etkileşimin devam etmesi ve çökelmenin hala devam etmesi, farklı dinlendirme süreleri uygulanarak gözlenmiştir. Bu sebeple, optimum koşulda, elde edilen numune çözeltiler kimyasal analizden önce 24 saat bekletilmiştir. Örnek seçilen deneylerin analizi de Şekil 4.1'de verilmektedir.



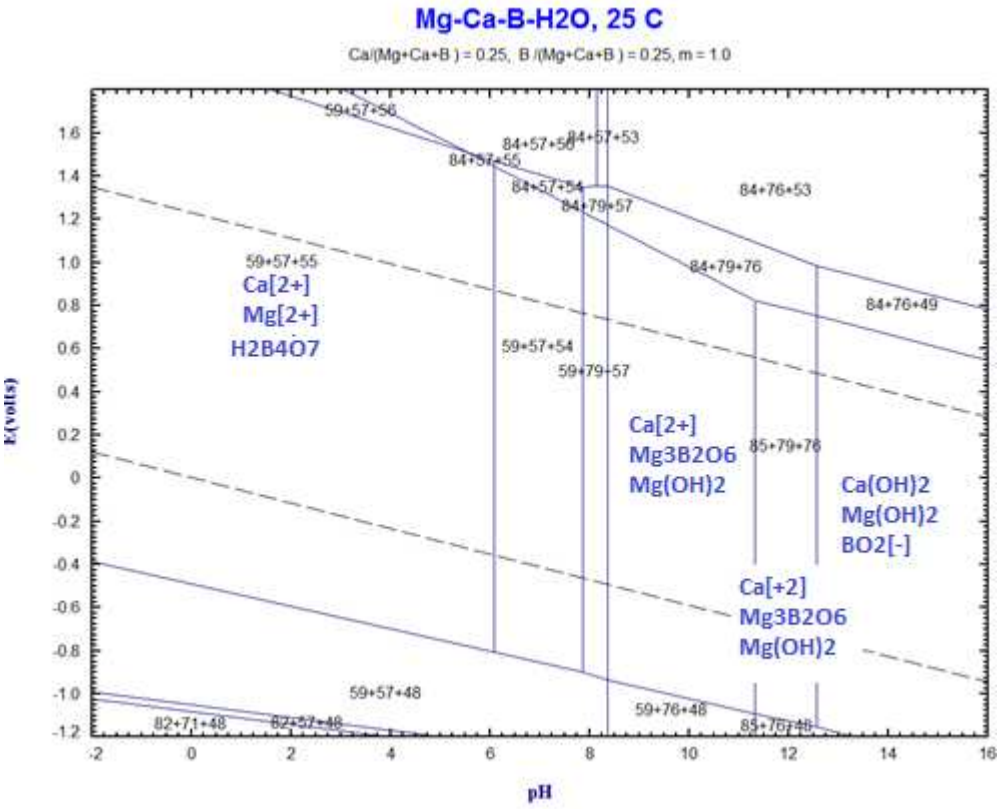
Şekil 4.1 : Suni çözeltilerde yapılan deneylerde pH değerine bağlı olarak, çözeltiye geçen iyon miktarı için yapılan kimyasal analizlerin sonuçları.

Şekil 4.1'de görüldüğü üzere, kimyasal analiz sonuçlarında özellikle bor konsantrasyonunda olmak üzere iyon derişimlerinde görülen tutarsızlıklar, yapılan analizin yönteminde bir iyileştirme ihtiyacını doğurmuştur. Kimyasal analiz öncesi, balonjojelerde bekletilen numunelerde, gözlenen bulanık görüntü ve askıda katı partiküller de bu ihtiyacı desteklemiştir. Bu nedenle, katı sıvı ayrımı yapmadan önce deneylere santrifüj basamağı eklenmiştir. Santrifüj işleminden sonra yapılan katı sıvı ayrımlarında, elde edilen filtrat berrak olarak tutulabilmiştir. Santrifüj işlemi uygulanarak yapılan deneylerden örnek sonuçlar Şekil 4.2' de sunulmaktadır.

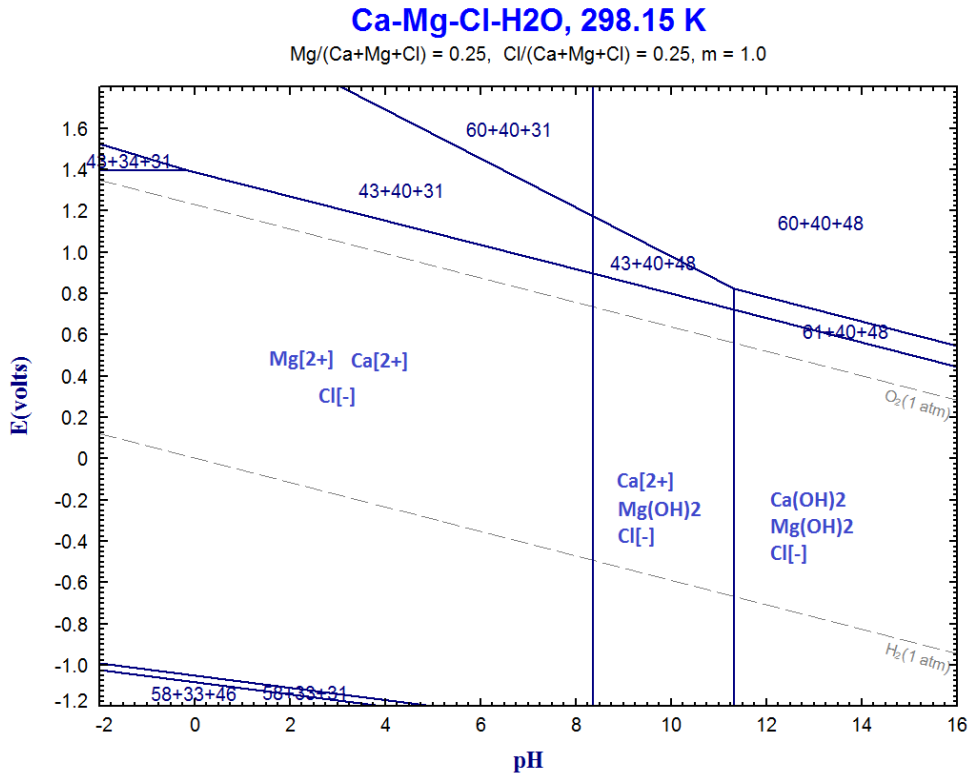


Şekil 4.2 : Suni çözeltilerde yapılan deneylerde pH değerine bağlı olarak, çözeltiye geçen iyon miktarı için yapılan kimyasal analizlerin sonuçları.

Santrifüj işleminden sonra tekrarlanan deneylerin kimyasal analiz sonuçlarında tutarlılığın arttığı, katı sıvı ayrımı basamağından sonra çözeltinin berrak olarak korunabildiği görülmüştür. Ancak, bor analizinde istenilen çökelme oranının elde edilememesi sebebiyle, çalışılan pH değer aralığının yeniden sorgulanması ihtiyacı gündeme gelmiştir. Belirli bir sıcaklık ve seçilen kimyasal bileşenler üzerinden illüstrasyonu yapılan Eh – pH diyagramında uygun pH aralığı için tekrar çalışılmıştır. Program üzerinde, en fazla üç (3) farklı kimyasal bileşen seçilebiliyor olması sebebiyle, atık çözelti içindeki bileşenler üzerinde farklı kombinasyonlar üzerinde çalışılmıştır. Eh – pH diyagramları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te sunulmaktadır. Kalsiyum, magnezyum ve klor iyonları için 25 ^{0}C'de sulu ortamda çizilen Eh – pH diyagramda pH değerinin 11 den küçük olduğu ortamda hala iyonların bulunduğu görülmüş, bu nedenle çalışmaya pH değeri 11 ve üzerinde devam edilmiştir.



Şekil 4.3 : 25 ^{0}C'de Mg – Ca – B için sulu ortamda Eh – pH grafiği.

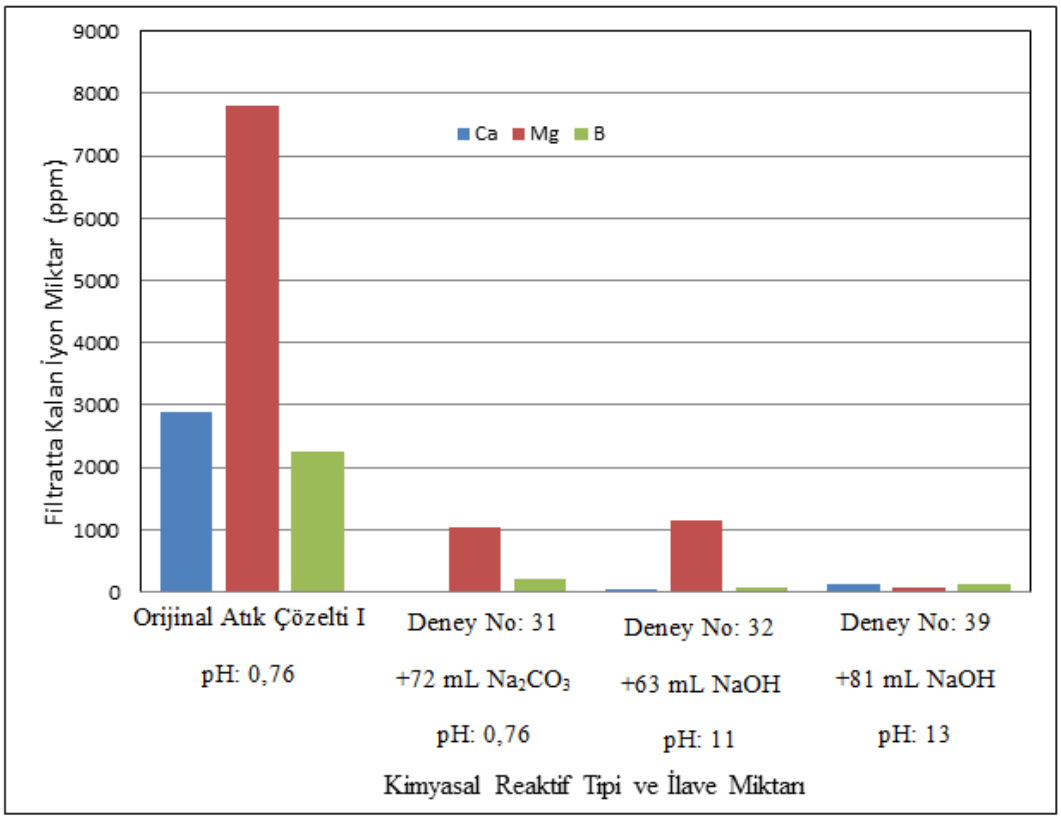


Şekil 4.4 : 25 ^{0}C'de Ca – Mg - CI için sulu ortamda Eh – pH grafiği.

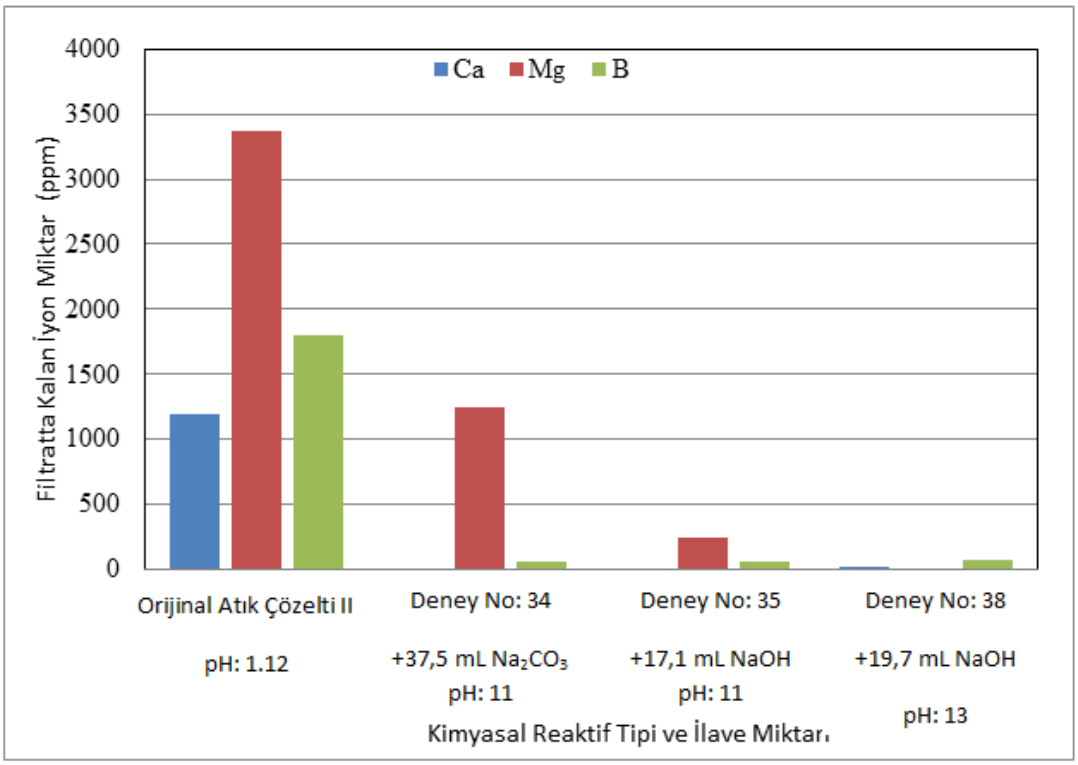
4.2 Orijinal Çözeltilerde Yapılan Deneylerde Elde Edilen Filtratlarda Kimyasal Analiz Sonuçları

Çizelge 4.1 : Atık Çözelti (I) ve (II)'de nihai parametre ve aşamalarda yapılan deneylerde kimyasal analiz sonuçları

Atık Çözelti Tipi	Deney No	Kimyasal Reaktif	İlave Edilen Kimyasal Reaktif Miktarı (mL)	pH	Karıştırma Hızı (rpm)	Filtratta Kalan İyon Miktarı (ppm)		
						Ca	Mg	B
Atık Çözelti I	31	Na_2CO_3	72,00	11	400	5,2	1046,5	216
Atık Çözelti I	32	NaOH	63,00	11	400	39,2	1140	83,58
Atık Çözelti I	39	NaOH	81,00	13	400	131	76,25	128,1
Atık Çözelti II	34	Na_2CO_3	37,50	11	400	4,725	1250	65,96
Atık Çözelti II	35	NaOH	17,10	11	400	0,831	244,7	56,58
Atık Çözelti II	38	NaOH	19,70	13	400	23,17	0,241	78,28



Şekil 4.5 : Atık çözelti (I)'de kimyasal reaktif tipi ve miktarına göre çalışılan pH aralıklarında filtratta kalan iyon miktarı.

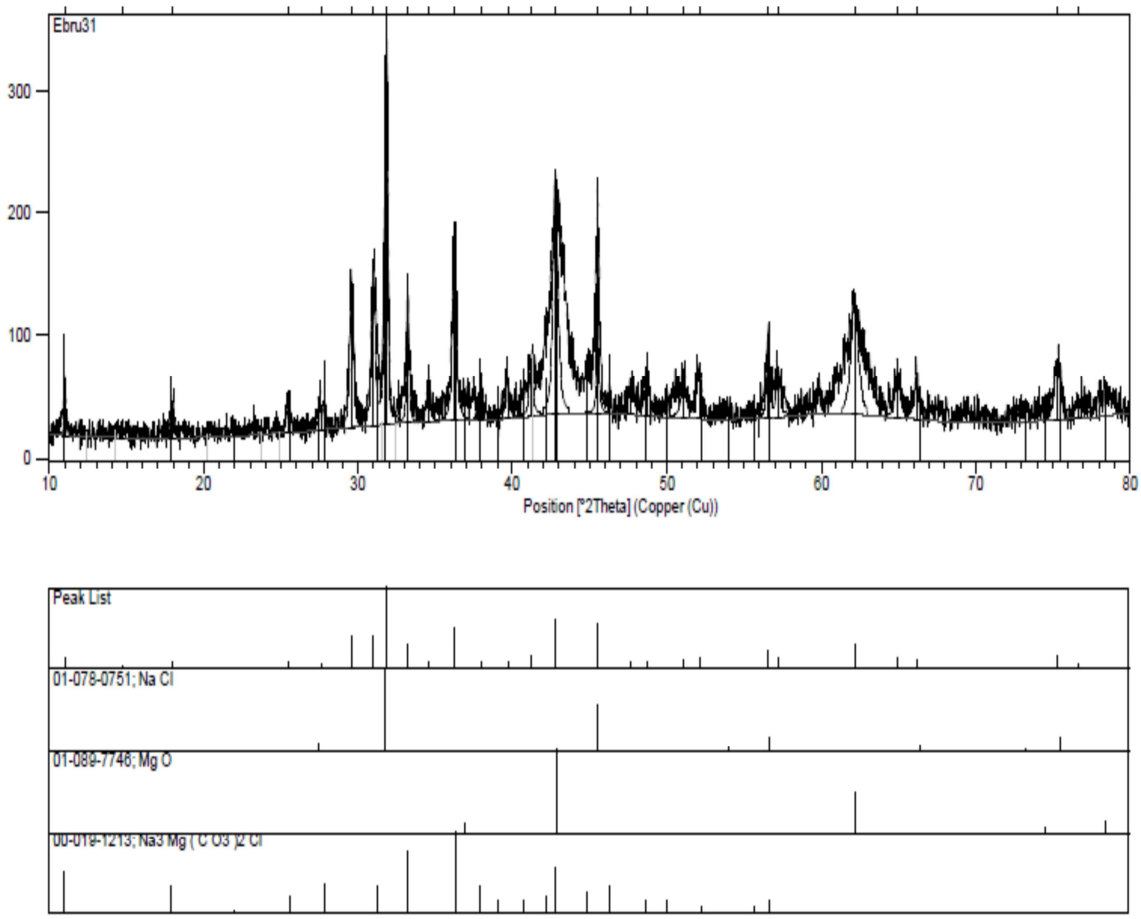


Şekil 4.6 : Atık çözelti (II)'de kimyasal reaktif tipi ve miktarına göre çalışılan pH aralıklarında filtratta kalan iyon miktarı.

1 M sodyum karbonat ve 1 M sodyum hidroksit reaktif çözeltileriyle yapılan deneylerin kimyasal anazli sonuçlarında, pH değeri 11 ve üzerinde tekrarlanan deneylerde, atık çözelti içeriğindeki kimyasal bileşenlerin iyon mktarlarında azalma görülmüştür.

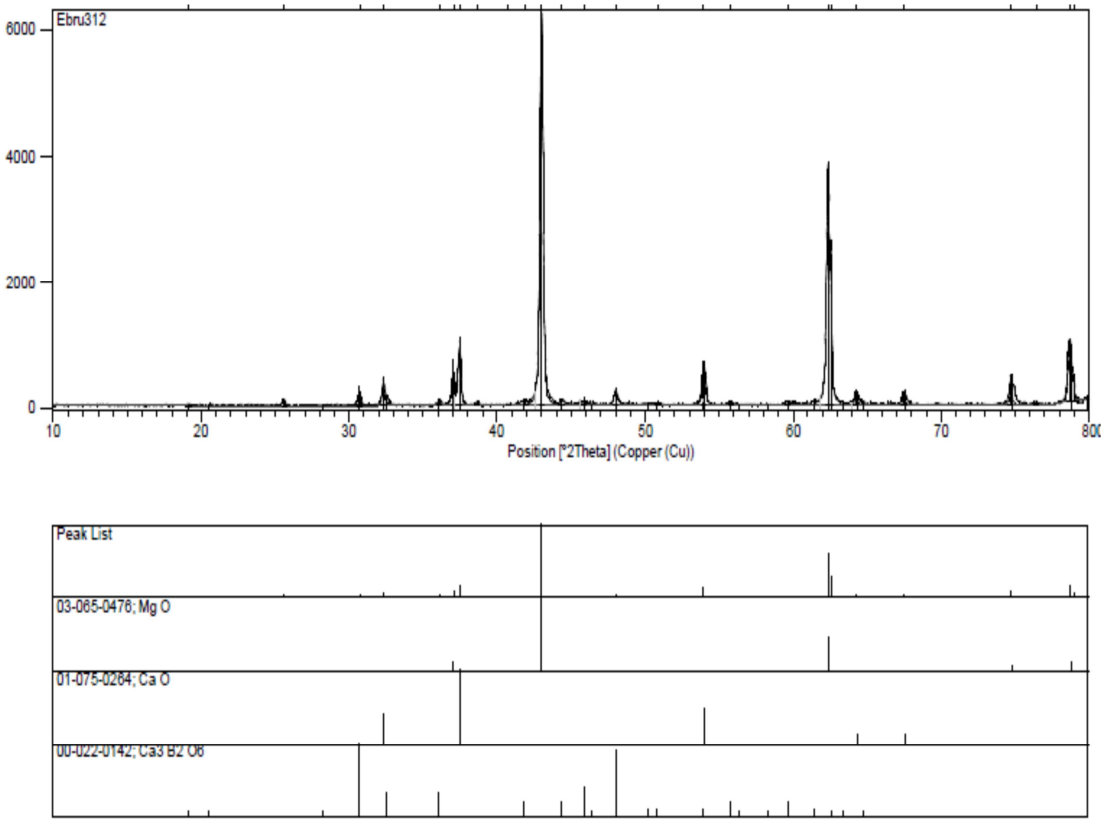
4.2.1 Kimyasal reaktif olarak 1 M Na_2CO_3 çözeltisinin ilave edildiği deneylerde XRD analiz sonuçları

400 rpm karıştırma hızında, 1 M Na_2CO_3 reaktif çözeltisi ilavesiyle, pH değeri 11 'e ulaşan çözeltide, deneyin yapılışı kısmında anlatılan adımlar izlenerek, katı sıvı ayrımı yapılmıştır. Akabinde elde edilen filtre keki, 400 ^{0}C'de 60 dakika kalsine edilerek XRD analizi yapılmış ve bulgular Şekil 4.7 'de verilmiştir. XRD analizinde görüldüğü üzere, sodyum klorür (NaCI), magnezyum oksit (MgO) ve magnezyumborat ($Mg_3(BO_3)_2$) bileşikleri çökelen kısımda primer bileşenler olarak gözlemlenmiştir.



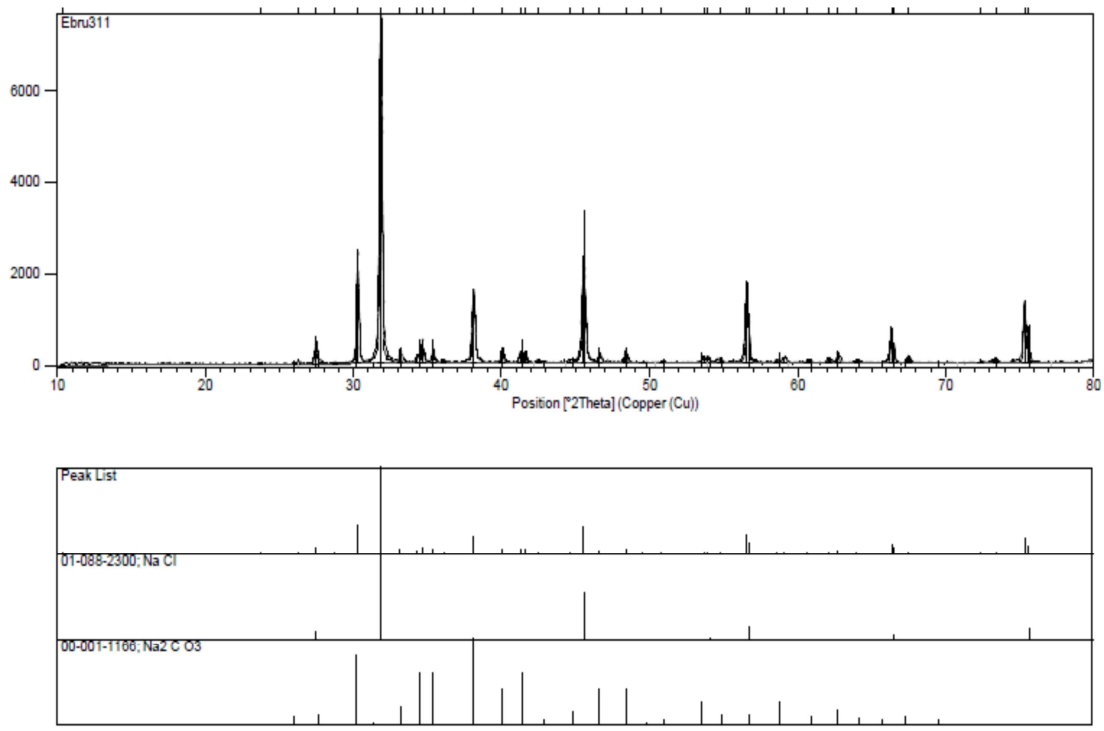
Şekil 4.7 : 1 M Na_2CO_3 ilavesiyle pH 11 değerindeki karışımın 400 °C'de kalsine edilen filtre kekinin XRD analizi.

XRD analizinde, filtre kekinde karbonatlı bileşiklerin görülmesi, kalsinasyon sıcaklığı parametresinin değiştirilerek karbonatlı bileşikleri giderme düşüncesini yaratmştır. Karbonatlı bileşikleri gidermek üzere ,aynı çözeltiin filtre keki 1000 ^{0}C'de 60 dakika boyunca yeniden kasline edilmiş ve numune tekrar XRD analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen analiz sonucu Şekil 4.8'de sunulmaktadır. 1000 ^{0}C kalsinasyon sıcaklığında yapılan deneysel çalışmada, kalsiyumoksit (CaO), magnezyumoksit (MgO) ve kalsiyumborat ($Ca_3B_2O_6$) ana bileşenleri XRD analizinde saptanırken, kalsinasyon sıcaklığı artışıyla karbonatlı bileşiklerin oluşumunu engelleme amacına ulaşıldığı gözlenmiştir, çökelekte karbonatlı bileşene rastlanmamıştır.



Şekil 4.8 : 1 M Na_2CO_3 ilavesiyle pH 11 değerindeki karışımın 1000 °C'de kalsine edilen filtre kekinin XRD analizi.

Şekil 4.9'da görülen XRD analizinde ise, katı sıvı ayrımı sonrası elde edilen filtrattan alınan 50 mL numunenin, buharlaştırılması neticesinde elde edilen katının XRD analizi sunulmaktadır.

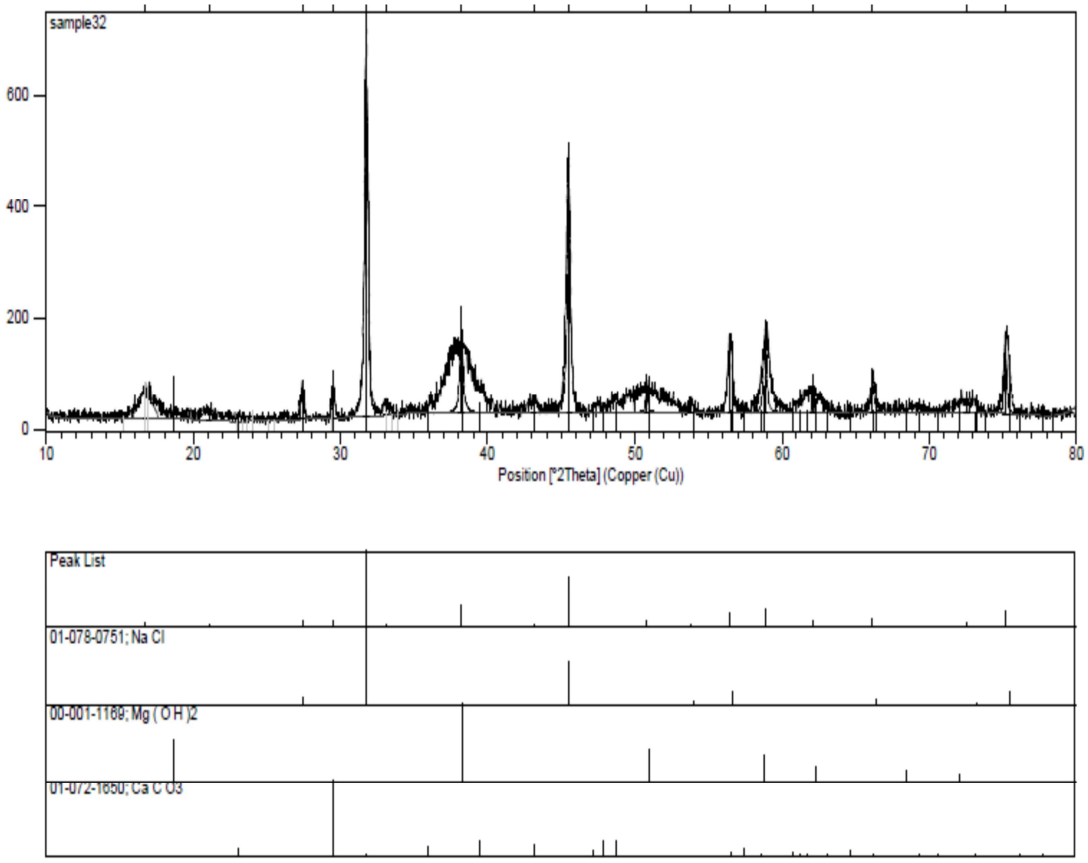


Şekil 4.9 : 1 M Na_2CO_3 ilavesiyle pH 11 değerindeki karışımın katı sıvı ayrımından sonra tekrar buharlaştırılması sonucu elde edilen katı fazın XRD analizi.

Buharlaştırılan numunenin katı fazında yapılan XRD analizinde, sodyumklorür (NaCI) ve sodyumkarbonat (Na_2CO_3) bileşikleri ana faz olarak görülmektedir. Elde edilen bulgular, FactSage analizinde simüle edildiği üzere, HCI asit ilavesine bağlı olarak sistemde var olması beklenen CI^- iyonlarının sodyumkarnonat ilavesi ile tuz oluşturduğunu göstermektedir.

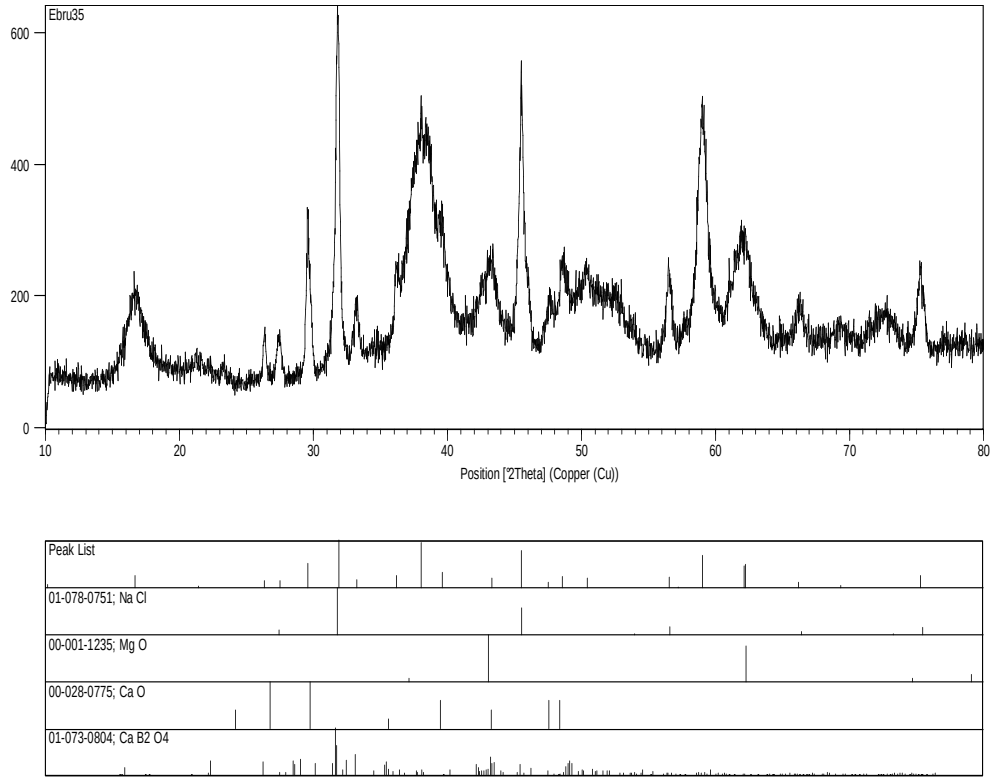
4.2.2 Kimyasal reaktif olarak 1 M NaOH çözeltisinin ilave edildiği deneylerde XRD analiz sonuçları

400 rpm karıştırma hızında, 1 M NaOH reaktif çözeltisi ilavesiyle, pH değeri 11 ‘e ulaşan çözeltide, deneyin yapılışı kısmında anlatılan adımlar izlenerek, katı sıvı ayrımı yapılmıştır. Akabinde elde edilen filtre keki, 400 ^{0}C’de 60 dakika kalsine edilerek XRD analizi yapılmış ve bulgular Şekil 4.10’de verilmiştir. XRD analizinde görüldüğü üzere, kalsiyumborat, sodyum klorür (NaCI), magnezyum oksit (MgO), magnezyum hidroksit [$Mg(OH)_2$] ve magnezyumborat [$Mg_3(BO_3)_2$] bileşikleri çökelen kısımda primer bileşenler olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10 : 1 M NaOH ilavesiyle pH 11 değerindeki karışımın 400 °C'de kalsine edilen filtre kekinin XRD analizi.

XRD analizinde, filtre kekinde hidroksilli bileşiklerin görülmesi, kalsinasyon sıcaklığı parametresinin değiştirilerek hidroksil iyonlu bileşikleri giderme düşüncesini yaratmıştır. Karbonatlı bileşikleri gidermek üzere ,aynı çözeltiin filtre keki 1000 ^{0}C'de 60 dakika boyunca yeniden kalsine edilmiş ve numune tekrar XRD analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen analiz sonucu Şekil 4.11'de sunulmaktadır. 1000 ^{0}C kalsinasyon sıcaklığında yapılan deneysel çalışmada, sodyum klorür (NaCI), kalsiyumoksit (CaO), magnezyumoksit (MgO) ve kalsiyumborat ($Ca_3B_2O_4$) ana bileşenleri XRD analizinde saptanırken, kalsinasyon sıcaklığı artışıyla karbonatlı bileşiklerin oluşumunu engelleme amacına ulaşıldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.11 : 1 M NaOH ilavesiyle pH 11 değerindeki karışımın 1000 °C'de kalsine edilen filtre kekinin XRD analizi.

5. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile tungsten borür tozu üretiminde, çözümlendirme aşaması sonrası oluşan asidik ve içeriğinde magnezyum, kalsiyum ve bor bulunan atık çözeltinin deşarj edilebilir çevreye uygun hale getirilebilmesi için araştırmalar yapılmışır. Böylece hemen hemen atıksız bir üretim yöntemi geliştirmek üzere bir ön çalışma gerçekleştirilmiştir.
2. Atık çözeltiye, 1 M Na_2CO_3 ve 1 M NaOH reaktif çözeltileri ilave edilerek yapılan çözeltilerde, çözelti içeriğindeki Mg, Ca ve B kimyasal bileşenleri çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılırken, atık çözelti içerisinde bulunan Cl^- iyonlarının Na^+ iyonu ile birleşerek elde edilecek sodyumklorür tuzu ile ortamdaki safzılıkların giderilme koşulları reaktif türü, pH değeri, karıştırma hızı ve dinlendirme süresi parametreleri ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.
3. Literatürdeki çalışmalarda, pH 8.7 – 9.5 aralığında yapılan çalışmalara referans alınarak başlangıçta bu pH aralığı seçilmiş ancak çökelmede istenilen verilen elde edilemediğinden, FactSage 6.4 programı ile yapılan termodinamik analizler sonucunda pH aralığı 11 ve üzerinde çalışılmıştır. Düşük pH aralığında, ortamda bulunan ortaborikasit gurupları ana bileşenler olurken, ortamda görülen düşük çekim kuvveti iyonlarda düşük afinite görülmesine ve adsorblanan miktarın az olmasına sebep olmaktadır. Bu etki deneyler sırasında da, rengin bulanıklaşıp, ani bir çökelmenin başlamasıyla pH değerinin 8 ve üzerine çıktığı andan itibaren gözlenerek, artan pH değeriyle etkisini arttırmaktadır.
4. Kimyasal reaktiflerin ilavesinde bir sıcaklık değişimi gözlenmemiştir.

5. Elde edilen çökeleklerin ince taneli olmasına bağlı olarak, nüçe erleni ile vakum altında yapılan süzmede, filtre kağıdında katı fazın toplanamadığı görülmüş, bu sebeple katı sıvı ayrımı vakum altında yapılmamıştır.
6. Kalsinasyon işlemi öncesinde XRD analiz sonucunda bir veri analizi yapılamazken, kalsinasyon sonrası oluşan amorf yapıdaki analizin, kalsinasyon sıcaklığı arttıkça daha nitelikli bulgularla desteklenmiştir.
7. Suni çözeltilerde yapılan başlangıç deneylerinde, ısıtılarak ve oda sıcaklığında yapılan denemelerde sonuçların birbirine yakın olduğu görülmüş, çalışmalara 25 °C'de devam edilerek, proseste ısıtmaya bağlı bir enerji ihtiyacına gerek kalmadığı görülmüştür.
8. Kullanılan reaktif maddelerden, Na_2CO_3 zayıf baz , NaOH kuvvetli bir baz olduğundan ilave edilen reaktif miktarı ve pH değerindeki değişimler kuvvetli bazda göreceli olarak daha az miktarla daha hızlı bir şekilde istenilen pH aralığına ulaşılmasına yardımcı olmuştur.
9. Yapılan analizler sonucunda ortama bulunan kimyasal iyonların çökeldiği gözlenmiştir. Ancaki hala iyileştirmeler yapılabileceği görülmektedir. Bor iyonlarının alkali metallerle reaktivitesi düşünüldüğünde, metalik kompleks oluştururken çözeltinin pH değeri artarken, Mg^{2+} iyonlarındaki azalmaya bağlı olarak, bileşik oluşturmak için bor iyonlarınan bulabileceği magnezyum miktarı azalmaktadır. Bu ndenle, ortamdaki Mg / B mol oranı önem taşımaktadır. Çalışılan çözeltideki iyonların miktarı dikkate alındığında, deneydeki kullanılan çözelti miktarındaki artışın verim ve tutarlılık açısından önemli bir etkisi olmaktadır. Öte yandan artan pH'a bağlı olarak ortamda bulunan OH^- iyonundaki artış bor iyonların hidroksil gurupları ile bileşik oluşturmasına neden olmaktadır.
10. Beklenildiği üzere, asitlik sabiti ve pH değeri ilişkisinden yola çıkarak, artan pH değeriyle birlikte, özellikle pK değerine yakın pH aralığında, adsorbsiyon prosesinin daha etkin olarak gerçekleştiği görülmüştür. Diğer bir ifadeyle, ilaveler pH değerini arttırırken belirli şartlardan itibaren çözelti içerisindeki safsızlıkların çeşitli bileşikler şeklinde çökelmesini sağlamaktadır. Bununla birlikte katı/sıvı ayrımı yapılan bu çözelti 24 saat bekletildiğinde yeni bir çökelme meydana gelmektedir. Çözeltide, kimyasal analizde tutarsızlığa sebep olabilecek bulanıklığı gidermek, çökeleği stabil hale getirebilmek için santrifüj aşaması deneylere dahil edilmiştir.

11. Safsızlıklardan tamamen giderilmiş ve etkinliği arttırılmış bir araştırma için çözeltilerin dehidrasyonu ise incelenmesi gereken diğer bir çalışma konusudur.

KAYNAKLAR

[1] **Sonmez, M., S. Alkan, M., Derin B., Yucel, O.** (2008). Removal of Magnesium and Boron from Chlorine Containing Spent Liquors. REWAS 2008, s. 851-856.

[2] **del Mar de la Fuente García-Soto, M.; Camacho, E.M.** (2006). Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide. Separation and Purification Technology, 48 (2006) 36-44

[3] **Sonmez, M. S., Yazici, S., Derin, B.** (2011). Treatment of Waste Leaching Liquor of a SHS Produced Tungsten Boride. EPD Congress 2011, s. 1031-1035.

[4] **Akkas, B., Alkan, M., Derin, B., Yucel, O.** (2011). Effect of HCl Concentrationon ZrB_2 Separation from a Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Product. Supplemental Proceedings: Volume 1: Materials Processing and Energy Materials, s. 499-504.

[5] **Benefield, Larry D, Morgan Joe,**. Chemical Precipitation , Chapter 10

[6] **Dey D., Herzog A., Srinivisan V.,** (2007). Chemical Precipitation : Water Softening, Michigan State University

[7] **I.P. Borovinskaya**, **(1992),** "Chemical classes of the SHS processes and materials", Pure Appl. Chem., 64 919-940.

[8] **D. Rabadzhieva, K. Ivanova, K. Balarev, D. Trendafilov,** "Production of magnesium hydroxide from residual natural brine when extracting salt from seawater", Russian Journal of Applied Chemistry, 70, 3 (1997), 358.

[9] **M. Turek, W. Gnot,** "Precipitation of magnesium hydroxide from brine", Industrial & Engineering Chemistry Research, 34, 1 (1995), 244.

[10] FactSage 6.4 Thermochemical Software for Windows™. Thermfact and GTT-Technologies (2013).

[11] **A. Alamdari, M.R. Rahimpour, N. Esfandiari, E. Nourafkan**, "Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea bittern", Chemical Engineering and Processing, 47 (2008), 215.

[12] **Y. Wang, Z. Li, G.P. Demopoulos**, "Controlled precipitation of nesquehonite ($MgCO_3.3H_2O$) by the reaction of MgCl2 with $(NH_4)_2CO_3$", Journal of Crystal Growth, 310 (2008), 1220-1227.

[13] **T. Barid, P.S. Braterman, H.D. Cochrane**, "Magnesium hydroxide precipitation as studied by gel growth methods", Journal of Crystal Growth, 91 (1988), 610.

[14] **I. Stratful, M.D. Scrimshaw, J.N. Lester,** "Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate", *Water Research*, 17 (2001), 4191.

[15] **Habashi, F.**, 1997, Boron, in *Handbook of extractive metallurgy*, Vol. **4**, pp. 1985-2028, Wiley-VCH, New York. 114

[16] **Ellis J.L. and Goetzel, C.G.,** 1990. Cermets, in *ASM Metals Handbook***,** Vol. **2**, pp.2689, The Materials Information Company, A.B.D.

[17] **Url-1** <http://www.media.rmutt.ac.th/media/ebook/engineer/Environmental/WatEr%20Quality%20and%20Treatment%20Handbook/16593_10.pdf, alındığı tarih: 29.09.2013

[18] **Url-2** <http://www.yarbis.yildiz.edu.tr/web/userCourseMaterials/ukurt_b7c20901bfc515ffc764fedcf9d8619b.pdf>, alındığı tarih: 29.08.2013.

[19] **Url-3** <http://ue.anadolu.edu.tr/eKitap/KIM107U.pdf/ >, alındığı tarih: 29.08.2013.

EKLER

EK A: Suni Çözeltilerde Yapılan Deney Bilgileri

Çizelge A.1 : Suni Çözeltilerde Yapılan Deney Bilgileri

Numune No	Filtratta Kimyasal Analiz Sonucu (ppm)				Atık Çözelti Türü	Reaktif Türü	Reagent Miktarı (mL) / g	Reaktif Özelliği	pH
	Ca	Mg	Na	B					
11	842,5	2525		311	1.30 $CaWO_3$	NaOH	3,65	2 M	10,03
13	4,580	0,204		586	1.30 $CaWO_3$	NaOH	7,30	2 M	12,91
15	11,275	53,75		65,65	NaOH (2M)	1.30 $CaWO_3$	4,00		13,22
17	2,546	862,5	14250	320,7	1.30 $CaWO_3$	Na_2CO_3	19,3	1 M	10,11
21	332,5	2850		465	1.30 $CaWO_3$ (60 °C, ısıtılmış)	NaOH	5,16	2 M	7,42
25	15,7	690	4000	61,15	1.30 $CaWO_3$	Na_2CO_3	10	2 M	9,56
27	11,5	605	52000	28,71	1.30 $CaWO_3$	Na_2CO_3	145	2 M	10,88
29	17,25	1800	92500	1143	$CaWO_3$	Na_2CO_3	29	2 M	9,54
31	10	780	116500	426,1	$CaWO_3$	Na_2CO_3	160	2 M	10,69
34	375	752,5	5,075	45	1.30 $CaWO_3$	MgO	0,56	toz	9,50
36	eser	1820	26375	2233	$CaWO_3$	Na_2CO_3	81	1 M	9,98
38	son derece bulanık ve çökeltili, analiz edilemedi				$CaWO_3$	Na_2CO_3	90	1 M	9,65
41	2595	8500	445	1744,5	$CaWO_3$	Mgo	3,48	toz	8,48
43	2465	2500	8400	1111,5	$CaWO_3$	NaOH	60	1 M	9,80
45	son derece bulanık ve çökeltili, analiz edilemedi				$CaWO_3$	Na_2CO_3	90	1 M	9,60

Çizelge A.2 : Suni Çözeltilerde Yapılan Deney Bilgileri

Numune No	Filtratta Kimyasal Analiz Sonucu (ppm)				Atık Çözelti Türü	Reaktif Türü	Reagent Miktarı (mL) / g	Reaktif Özelliği	pH
	Ca	Mg	Na	B					
47	1043	---	20375	529,1	$CaWO_3$	NaOH	20	1 M	9,78
49	Çökelti sebebiyle analiz edilemedi				$CaWO_3$	Na_2CO_3	51	1 M	9,22
51	3317	24375	---	1247,7	$CaWO_3$	MgO	1,10	toz	8,12
S1	2,6		25687	437	$CaWO_3$	Na_2CO_3	52,00	1 M	9,50
S2	2,7		13468	295	1.30 $CaWO_3$	Na_2CO_3	21	1 M	9,51
S3	2230	25484		850	$CaWO_3$	MgO	2,4	toz	8,70
S 5	54,1	56,71	38984	140,1	1.30 $CaWO_3$	Na_2CO_3	25,0	1 M	9,52
S 6	58,5	4875	39843	166,1	1.30 $CaWO_3$	Na_2CO_3	16,1	2 M	9,50
S 7	463,75	7687	44609	153	1.30 $CaWO_3$	Na_2CO_3	20,0	1 M	8,70
S 8	34,72	7375	58437	145,1	1.30 $CaWO_3$	Na_2CO_3	32,0	1 M	9,81
S 9	28,01	7593	72656	152,6	1.30 $CaWO_3$	Na_2CO_3	23,0	2 M	9,90
S 10	244,37	8031	45234	169,7	1.30 $CaWO_3$	Na_2CO_3	12,0	2 M	8,71
S 11	57,175	19,09		152,3	$CaWO_3$	Na_2CO_3	25,5	1 M	9,70
S 12	51,82	18,36		149,5	$CaWO_3$	Na_2CO_3	27,3	1 M	9,90
S 13	114,07	130		210,2	$CaWO_3$	Na_2CO_3	18	1 M	8,01

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ebru KORKMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Samsun / 1981

E-Posta: ebr.korkmaz@gmail.com

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya – Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Derin B., Treatment of Acidic Waste Solutions Obtained From SHS Produced Tungsten Borides, XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS), South Padre Island, TX, USA,21 - 24 October 2013**.