

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BORLU ATIK SULARIN FARKLI DOĞAL
MALZEMELERLE ARITILMASININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Büşra ERDEN

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Asude ATEŞ

Temmuz 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

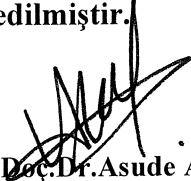
**BORLU ATIK SULARIN FARKLI DOĞAL
MALZEMELERLE ARITILMASININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Büşra ERDEN

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 22 / 07 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Yrd.Doç.Dr.Asude ATEŞ
Jüri Başkanı


Prof.Dr.Recep İLERİ
Üye


Prof.Dr.Murat TEKER
Üye

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca değerli fikir ve tecrübelerini benimle paylaşan ve laboratuvar çalışmalarında her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Asude ATEŞ'e çok teşekkür ediyorum.

Bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren değerli hocalarım Prof.Dr.Ali Osman AYDIN, Doç.Dr.Mahmut ÖZACAR ve Arş.Gör.Dr.Hüseyin ALTUNDAĞ'a; analizlerimi büyük bir titizlik ve sabırla gerçekleştiren ADASU Karaman Atık Su Kontrol Laboratuvarı çalışanlarından Kimyager Fatih KABUKÇU, Kimyager Zeynep KARAÇOBAN ve Kimyager Hüseyin GİRİT'e; çalışmalarım süresince devamlı yanımda olan Arş. Gör. Şafak KIRAL, Arş. Gör. Sinan Mehmet TURP ve Arş.Gör. Yasemin DAMAR'a teşekkürü borç bilirim.

Bugüne kadar her konuda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her konuda yanımda olup çalışmalarım boyunca ihtiyacım olan moral desteğini veren canım aileme ve sevgili eşime çok teşekkür ediyorum.

Bu çalışma SAÜ Rektörlüğü'nün Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Bu destekten dolayı çok teşekkür ediyorum.

Büşra ERDEN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Önceki Çalışmalar.....	2
BÖLÜM 2.	
BOR ELEMENTİ.....	6
2.1. Bor ve Bazı Bor Mineralleri.....	6
2.2. Borun Özellikleri.....	9
2.3. Borik Asit.....	9
2.4. Borun Kullanım Alanları.....	10
2.5. Borun Canlılar Üzerindeki Etkileri.....	15
2.6. Bor Adsorpsiyonu.....	17
BÖLÜM 3.	
ADSORPSİYON	20
3.1. Giriş.....	20
3.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	21
3.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	25

3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	27
3.5. İzoterm Verilerinin Kullanımı.....	28
3.6. Atıksu Arıtımında Adsorpsiyonun Önemi.....	29
3.7. Sulu Çözeltilerde Adsorpsiyon.....	29
3.8. Sulu Çözeltilerde Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	30
BÖLÜM 4.	
PERLİT.....	32
4.1. Tanım ve Sınıflandırma.....	32
4.1.1. Perlitin fiziksel özellikleri	32
4.1.2. Perlitin kimyasal özellikleri.....	33
4.2. Dünya’da Mevcut Durum	34
4.2.1. Dünya perlit rezervleri.....	34
4.2.2. Üretim.....	35
4.2.2.1. Üretim yöntemi ve teknolojisi.....	35
4.2.2.2. Sektörde üretim yapan önemli kuruluşlar.....	37
4.2.2.3. Mevcut kapasiteler.....	38
4.2.2.4. Üretim miktarı.....	38
4.2.3. Tüketim.....	39
4.2.3.1. Tüketim alanları.....	39
4.2.4. Çevre konuları.....	44
4.3. Türkiye’de Durum.....	44
4.3.1. Ürünün Türkiye’de bulunuş şekilleri.....	44
4.3.2. Türkiye’deki rezervler.....	45
4.3.3. Tüketim.....	46
4.3.3.1. Tüketim alanları.....	46
4.3.3.2. Tüketim miktarı.....	46
4.3.4. Üretim.....	46
4.3.4.1. Üretim yöntemi ve teknolojisi.....	46
4.3.4.2. Sektörde üretim yapan önemli kuruluşlar.....	48
4.3.4.3. Üretim miktarı.....	49

BÖLÜM 5.

ZEOLİT.....	50
5.1. Tanımı.....	50
5.2. Doğal Zeolitler.....	53
5.2.1. Oluşumu.....	53
5.3. Klinoptilolit.....	55
5.3.1. Klinoptilolit cevherinin özellikleri.....	55
5.3.2. Klinoptilolitle ilgili çalışmalar.....	57
5.3.3. Kristal yapısı ve katyonların yerleşimi.....	59
5.3.4. Termal özellikleri.....	60
5.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	61
5.4.1. Tarım ve hayvancılık.....	61
5.4.2. Kirlilik kontrolü.....	63
5.4.3. Enerji.....	65
5.4.4. Madencilik ve metalurji.....	66
5.4.5. Diğer kullanım alanları.....	66
5.5. Klinoptilolin Kullanım Alanları.....	68
5.6. Zeolitlerde Adsorpsiyon.....	69
5.7. Türkiye’de Zeolit Yatakları.....	71
5.7.1. Ülkemiz yataklarındaki zeolit miktarı ve rezerv miktarı.....	71

BÖLÜM 6.

BENTONİT.....	73
6.1. Bentonit (Montmorillonit) Kilinin Yapısı.....	73
6.2. Bentonitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	74
6.3. Dünya’da Mevcut Durum.....	76
6.3.1. Rezervler.....	76
6.4. Türkiye’de Mevcut Durum.....	77
6.4.1. Ürünlerin Türkiye’de bulunuş şekilleri.....	77
6.4.2. Rezervler.....	78
6.4.3. Türkiye’de bentonit üretimi.....	79
6.5. Bentonitin Tüketim Alanları.....	79
6.6. Çevre Sorunları.....	80

BÖLÜM 7.	
MATERYAL VE METOD.....	81
7.1. Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	81
7.2. Adsorban Olarak Klinoptilolit Perlit ve Bentonit Kullanımı.....	81
7.3. Deneysel Çalışma Yöntemi.....	81
BÖLÜM 8.	
BULGULAR VE DEĞERLENDİRME.....	84
8.1. Bor İyonu Adsorpsiyonuna Klinoptilolit Kullanımının Etkisi.....	84
8.2. Bor İyonu Adsorpsiyonuna Perlit Kullanımının Etkisi.....	87
8.3. Bor İyonu Adsorpsiyonuna Aktifleştirilmiş Klinoptilolit ve Perlit Kullanımının Etkisi.....	91
8.4. Bor İyonu Adsorpsiyonuna Bentonit Kullanımının Etkisi.....	92
8.4.1. Bor iyonu adsorpsiyonuna adsorban dozu değişimi etkisi.....	92
8.4.2. Bor iyonu adsorpsiyonuna pH değişimi etkisi.....	94
8.4.3. Bor iyonu adsorpsiyonuna karıştırma süresi değişimi etkisi.....	95
8.4.4. Bor iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık değişimi etkisi.....	96
8.4.5. Bor iyonu adsorpsiyonda başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Langmuir izoterm eşitliğine uygulanması.....	99
8.4.6. Bor iyonu adsorpsiyonda başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Freundlich izoterm eşitliğine uygulanması.....	100
BÖLÜM 9.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	102
KAYNAKLAR.....	104
EKLER.....	106
ÖZGEÇMİŞ.....	110

SİMGELER LİSTESİ

A ⁰	: Angstrom
AAS	: Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
AKM	: Askıda Katı Madde
A.Ş.	: Anonim Şirket
B.E.T	: Brunauer, Emmett ve Teller İzotermi
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
⁰ C	: Santigrat Derece
cm ³	: Santimetre küp
Co	: Başlangıçtaki metal iyon konsantrasyonu
C _E	: Adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan metal iyon konsantrasyonu
dk	: Dakika
g	: Gram
HCl	: Hidroklorik Asit
K	: Denge Sabiti
Kkal	: Kilo kalori
Kg	: Kilogram
K _L	: Freundlich Adsorpsiyon izoterm sabiti
K _F	: Langmuir Adsorpsiyon izoterm sabiti
k	: Freundlich izoterminde konsantrasyona bağlı sabit
K	: Kelvin
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	: Litre
Mg	: Miligram
meq	: Mikrometre
m	: Metre
µm	: Miliekivalent
m ³	: Metre küp

mm	: Milimetre
M	: Mol
n	: Adsorpsiyonunun Entropi değişimi (kJ / mol K)
ΔG^0	: Gibbs Serbest enerji değişimi (kJ / mol)
ΔH^0	: Adsorpsiyonun Entalpi değişimi (kJ / mol)
ΔS^0	: Freundlich izoterminde konsantrasyona bağlı sabit
T	: Mutlak sıcaklık (K)
R	: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)
r	: Adsorbe olan maddenin maksimum miktarıyla ilgili olan sabit
q_e	: Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı
q_t	: Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı
Q	: Moleküller tarafından örtülen yüzey kesri
ppm	: miligram/litre
rpm	: devir/dakika
sn	: Saniye
s	: saat
t	: zaman
t_k	: Karıştırma Süresi
S	: Adsorbenti toplam yüzeyi
%	: Yüzde
x	: Freundlich ve Langmuir denkleminde adsorplanan iyon miktarı
X_m	: Adsorbe olan maddenin maksimum miktarıyla ilgili olan sabit

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kolemanit (Emet-Kütahya).....	8
Şekil 2.2.	Üleksit (Kırka-Eskişehir).....	8
Şekil 2.3.	Borun turuncgiller üzerine zehirli etkisi.....	16
Şekil 2.4.	Bor yetersizliğinin elma üzerindeki etkisi.....	16
Şekil 3.1	Freundlich izotermi.....	22
Şekil 3.2.	Langmuir izotermi.....	23
Şekil 5.1.	Zeolitlerde 8-10-12 tetrahedralli halkadan oluşan kanal boyutları.....	52
Şekil 5.2.	Zeolitlerden kanal sistemleri.....	52
Şekil 5.3.	Klinoptilolitin kristal yapısını oluşturan 4-4-1 halkalarının bağlantısı.....	60
Şekil 5.4.	Klinoptilolitin birim hücre koordinat sistemi ve dilinim düzlemi..	60
Şekil 5.5.	Klinoptilolit kristallerinin SEM fotoğrafı.....	61
Şekil 6.1.	Bentonitin yapısı.....	74
Şekil 8.1.	Bor iyonu adsorpsiyon verimi-adsorban dozu değişim eğrisi.....	93
Şekil 8.2.	Bor iyonu adsorpsiyon verimi-pH değişim eğrisi.....	94
Şekil 8.3.	Bor iyonu adsorpsiyon verimi-karıştırma süresi değişim eğrisi....	96
Şekil 8.4.	Bor iyonunun 293 K (20 °C) sıcaklıktaki adsorpsiyon verimi-başlangıç konsantrasyonu değişim eğrisi.....	97
Şekil 8.5.	Bor iyonunun 293 K (20 °C) sıcaklıktaki adsorplanan miktar-başlangıç konsantrasyonu değişim eğrisi.....	97
Şekil 8.6.	Bor iyonunun 313 K (40 °C) sıcaklıktaki adsorpsiyon verimi-başlangıç konsantrasyonu değişim eğrisi.....	98
Şekil 8.7.	Bor iyonunun 313 K (40 °C) sıcaklıktaki adsorplanan miktar-başlangıç konsantrasyonu değişim eğrisi.....	98
Şekil 8.8.	Bor iyonu adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi grafiği.....	99
Şekil 8.9.	Bor iyonu adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi grafiği.....	100

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Ticari değeri olan bor mineralleri.....	7
Tablo 4.1.	Tipik bir perlitin kimyasal analizi(%)......	33
Tablo 4.2.	Dünya perlit rezervleri (milyon/ton)......	34
Tablo 4.3.	Perlit üreten firma isimleri ve kapasiteleri.....	38
Tablo 4.4.	Ükelere göre perlit üretim miktarları (bin ton)......	38
Tablo 4.5.	Türkiye’de perlit rezervleri (bin ton)......	45
Tablo 4.6.	Türkiye’de yıllara göre perlit üretim miktarı (ton)......	49
Tablo 5.1.	Zeolitlerin ilk sınıflandırma şekli.....	51
Tablo 5.2.	Zeolitlerin halkalarındaki tetrahedral sayısına göre kanal açıklıkları.....	52
Tablo 5.3.	Zeolitlerdeki yapısal oksijenler arasındaki uzaklığın Si/Al oranına göre değişimi.....	53
Tablo 5.4.	Bazı doğal zeolitlerin özellikleri ve genel anlamda uygulama alanları.....	55
Tablo 5.5.	Klinoptilolitin kimyasal analizi.....	58
Tablo 5.6.	Klinoptilolitin mineralojik özellikleri.....	58
Tablo 5.7.	Klinoptilolitin fiziksel özellikleri.....	59
Tablo 5.8.	Zeolit kullanımlarının özeti.....	68
Tablo 5.9.	Türkiye’de doğal zeolit yatakları.....	72
Tablo 6.1.	Türkiye bentonit rezervleri (milyon ton)......	77
Tablo 6.2.	Türkiye’de bentonit yatakları.....	78
Tablo 6.3.	Türkiye’de yıllara göre bentonit üretimi (ton)......	79
Tablo 8.1.	Bor iyonu adsorpsiyonuna klinoptilolit kullanımının etkisi.....	84
Tablo 8.2.	Bor iyonu adsorpsiyonuna perlit kullanımının etkisi.....	88
Tablo 8.3.	Bor iyonu adsorpsiyonuna aktifleştirilmiş klinoptilolit ve perlit kullanımının etkisi.....	92

Tablo 8.4.	Bor iyonu adsorpsiyonuna adsorban dozu değişiminin etkisi.....	93
Tablo 8.5.	Bor iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisi.....	94
Tablo 8.6.	Bor iyonu adsorpsiyonuna karıştırma süresi değişiminin etkisi...	95
Tablo 8.7.	Bor iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu değişiminin 293 K (20 °C) sıcaklıkta etkisi.....	97
Tablo 8.8.	Bor iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu değişiminin 313 K (40 °C) sıcaklıkta etkisi.....	98
Tablo 8.9.	Bor adsorpsiyonu için Langmuir eşitliği değerleri.....	99
Tablo 8.10	Bor adsorpsiyonu için Freundlich eşitliği değerleri.....	100

ÖZET

Anahtar kelimeler: Bor, adsorpsiyon, klinoptilolit, perlit, bentonit, izoterm

Bu çalışma, bor elementi içeren bir atık sudan doğal malzemeler olan klinoptilolit, perlit ve bentonit kullanılarak borun atık sudan adsorpsiyon yöntemiyle tutularak uzaklaştırılması amacı ile yapılmıştır.

Klinoptilolit, perlit ve bentonit adsorban olarak kullanılarak kesikli deney çalışmaları yapılmıştır.

DeneySEL sonuçlara göre klinoptilolit ve perlitin borun gideriminde etkisiz olduğu görülmüştür.

Kesikli deney çalışmalarında adsorpsiyon prosesini etkileyen adsorbent dozu, pH, karıştırma zamanı, giriş bor konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığı gibi faktörler incelenmiştir. DeneySEL sonuçlara göre bor adsorpsiyonu için en uygun şartlara karar verilmiştir.

293 K sıcaklıkta yapılan deneySEL çalışmalarda 5gr bentonit/250 ml çözelti adsorbent dozu, pH 7,90, 50 mg/lt H₃BO₃ konsantrasyonu ve 60 dakikalık karıştırma süresi ile en iyi verim olan %73'e ulaşılmıştır.

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri deneySEL sonuçlara uygulanmış ve daha sonra deneySEL sonuçların hangi izoterm modeline uygun olduğuna karar verilmiştir.

Bor adsorpsiyonu Freundlich izoterm modeline Langmuir izoterm modelinden daha iyi uygunluk göstermiştir. Freundlich izoterm modelindeki korelasyon katsayısı 293 K (20 °C) için 0,95 , 313 K (40 °C) için 0,97'dir.

INVESTIGATION THAT TREATMENT OF WASTEWATER WITH BORON BY DIFFERENT NATURAL MATERIALS

SUMMARY

Keywords: Boron, adsorption, clinoptilolite, perlite, bentonite, isotherms

This study was aimed that removal of boron from boron containing wastewater by adsorption that used clinoptilolite, perlite and bentonite as natural material.

Clinoptilolite, perlite and bentonite as adsorbent were used in batch experiments.

According to the experimental results clinoptilolite and perlite were ineffective for removal of boron.

In batch experiments all factors that affected adsorption process such as adsorbent doses, pH, mixing time, initial boron concentration and solution heat were investigated. According to the experimental results best conditions for boron adsorption by bentonite were determined.

In experimental studies performed at 293 K, 5gr bentonite/250 ml solution adsorbent doses, pH 7,90, 50 mg/lit H_3BO_3 concentrations and 60 minutes mixing time were reached %73 as a best yield.

Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to experimental results and then determined that which isotherm model was suitable for the experimental results.

Freundlich isotherm model was more suitable than Langmuir isotherm models for the boron adsorption. Freundlich isotherm correlation coefficient at 293 K (20 °C) was 0,95 and at 313 K (40 °C) was 0,97.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bor, içinde yaşadığımız bilim ve uzay çağında, nükleer sanayiden uzay araçlarına, gübre sanayisinden ilaç sanayisine, kimya sanayisinden otomobil sanayisine kadar 400'ü aşkın alanda kullanılan bilimsel ve teknolojik gelişmelerle uygulama ve kullanım alanı her geçen gün artan çok önemli bir maddedir. Dolayısıyla şu anda dünyanın en stratejik madeni bordur. Binlerce yıldan beri giderek daha fazla sayıda alanda yararlanan bor kendine özgü yapısı ve özellikleriyle sanayinin vazgeçilmez hammaddelerindendir. Son yüzyılda, bilim ve teknolojideki baş döndürücü gelişmelerle birlikte borun ileri teknolojilerde çok büyük avantajlar sağladığı keşfedilmiştir.

Ülkemizde bulunan ham maddeler içinde bor tuzları olarak tabir edilen maden grubunun ayrı bir yeri ve önemi bulunmaktadır. Bor cevheri belirli bölgelerde bulunduğu ve borat üretiminin önemli bir kısmı Türkiye ve ABD tarafından gerçekleştirildiğinden Türkiye'nin bu pazardaki yerini kaybetmemesi ve güçlendirmesi gerekmektedir. Mevcut cevher yapısı ve coğrafi dağılımı da bu açıdan Türkiye için önemli fırsatlar yaratmaktadır. Dünya bor rezervinin %65'ine sahip olan ülkemiz, dünya üretiminin %32'sini gerçekleştirerek dünyanın ikinci büyük üreticisi konumundadır. Türkiye dışındaki ülkelerde bor rezervlerinin ömrü son 50 yıllık iken ülkemiz dünyanın 450-500 yıllık tüm ihtiyacını karşılayabilecek bor rezervlerine sahip konumdadır. Bor yataklarımız, rezerv ve tenör açılarından, dünyanın en kaliteli yataklarıdır.

Aritma sistemlerinde ucuz ve doğal malzemelerin kullanımı her zaman tercih sebebi olmuştur. Bu çalışmada doğal malzemeler olan klinoptilolit, perlit ve bentonit adsorbent olarak kullanılarak borlu sulu çözeltiden adsorpsiyon yoluyla borun uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda en uygun durumu sağlayan adsorbent dozu, pH, karıştırma süresi, başlangıç konsantrasyonu ve çözelti

sıcaklığı belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanarak bor adsorpsiyonunun hangi izoterm modeline uyum sağladığı incelenmiştir.

1.1. Önceki Çalışmalar

Karahan S., Yurdakoç M., Seki Y., Yurdakoç K. (2006) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden bor giderimi için bentonit, sepiyolit ve ilitin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacı ile nonylammonium chloride (NAC) ile kil örnekleri değiştirilmiştir. Örneklerin yüzey alanları BET metodu kullanılarak 77K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları olarak belirlenmiştir. Kil ve değiştirilmiş killerin X ışını tozu kırılma analizleri killerin tabaka yapısında değiştirilmiş etmenlerin etkilerini saptamak için kullanılmıştır. Killerin ve değiştirilmiş kil örneklerinin yüzey karakterizasyonu bor adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR tekniği kullanılarak incelenmiştir. Killerde bor adsorpsiyonu optimizasyonu için pH ve iyonik kuvvet etkisi araştırılmıştır. pH değerleri 9-10 arası ve yüksek iyonik kuvvet ayarlandığında bor adsorpsiyonunun gerçekleştirildiği gösterilmiştir. Veriler Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermleriyle açıklanmıştır. Sonuç olarak nonylammonium chloride (NAC) ile bentonit ve ilitin modifikasyonu sulu çözeltilerden bor adsorpsiyonu için adsorplama kapasitesini arttırmıştır [1].

Öztürk N., Kavak D. (2005) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden, partikül büyüklüğü 250-400µm olan uçucu kül kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonu deneyleri sırasında pH, çalkalama süresi, başlangıç bor konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban dozajı, yabancı iyon parametreleri gözlenmiştir. Adsorpsiyon kinetikleri, adsorpsiyon izotermi ve kolon çalışmaları yapılmıştır. Maksimum bor giderimi pH 2 ve 25⁰C'de bulunmuştur. Serbest enerji, entolpi ve entropi değişimleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon ikinci derece kinetik modele ve Langmuir izoterm modeline uymuştur. Kesikli adsorban kapasitesi (q₀) 20,9mg/g, kolon çalışmalarında kapasite değeri 46,2mg/g bulunmuştur [2].

Boncukçuoğlu R., Yılmaz A.E., Kocakerim M.M, Çopur M. (2204) yaptıkları çalışmada, suni olarak hazırlanmış bor içeren atık sulardan, bor özel reçinesi olan

Amberlit IRA 743 kullanılarak kesikli reaktöre tatbik edilerek bor giderimini araştırmıştır. Reçine/bor çözeltilisi, bor konsantrasyonu, karıştırma hızı ve sıcaklık deneysel parametreler olarak seçilmiştir. Deneysel sonuçlar reçine/bor çözeltilisi oranının artması ve çözeltideki bor konsantrasyonu azalmasıyla bor giderim yüzdesinin arttığı göstermiştir. 313 K'den daha fazla sıcaklık arttıka atık sudaki bor giderimi artmaktadır ve ilk 30 dakikada bor giderimi daha fazla olmaktadır. Diğer yandan proses kinetikleri heterojen sıvı-katı reaksiyon modelleri kullanılarak tahmin edilmiştir. İstatistiksel olarak bu prosesin kinetikleri pseudo ikinci derece modeline uymuştur. Sonuç olarak optimum şartlarda borun yaklaşık %99'unun giderildiği görölmüştür [3].

Yılmaz A.E., Boncukcuoğlu R., Yılmaz M.T., Kocakerim M.M.(2005) yaptıkları çalışmada, suni olarak hazırlanmış bor içeren atık sudan bor adsorpsiyonu araştırılmıştır. Deneyler, bor özel reçinesi olan Amberlit IRA 743 kullanılarak kolon reaktöre tatbik edilmiştir. Reçine yatak hacmi, bor konsantrasyonu, akış hızı ve sıcaklık deney parametreleri olarak seçilmiştir. Sonuçlar, bor giderimi yüzdesi, reçine miktarının artmasıyla ve çözeltideki bor konsantrasyonunun azalmasıyla artmakta olduğunu göstermiştir. Akış hızının artmasıyla bor giderimi azalmakta ve toplam bor giderim yüzdesine etki eden sıcaklık bor giderim hızını arttırmaktadır. Sonuç olarak, atık suda bulunan borun yaklaşık %99'u optimum şartlarda giderilebilmiştir [4].

H. Polat, A. Vengosh, I. Pankratov, M. Polat (2004) yaptıkları çalışmada, adsorban olarak kömür ve uçucu kül kullanılarak bor gideriminde alternatif bir metot araştırılmıştır. pH, sıvı/katı oranı, reaksiyon süresi, ön arıtma, rejenerasyon gibi kontrol şartları altında değişik tipteki kömür ve uçucu kül malzemeleri kullanılarak deniz suyu ve tuzu giderilmiş deniz suyundan bor giderim veriminin incelenmesi amacıyla çeşitli kolon ve kesikli deneyler yapılmıştır. Sonuçlar seçilen kömür ve uçucu kül malzemelerinin bor gideriminde etkili olduğunu göstermiştir. pH=9, sıvı/katı=1/10, reaksiyon süresi>6 saat optimal şartları altında başlangıç borunun %95'i giderilmiştir [5].

Cengeloglu Y., Tor A., Arslan G., Ersoz M., Gezgin S. (2006) yaptıkları çalışmada, nötr kırmızı çamur kullanılarak sulu çözeltilerden bor adsorpsiyonunda kesikli dengeleme tekniği konusunda yaptıkları çalışmada adsorpsiyona pH, adsorban dozajı, başlangıç bor konsantrasyonu ve temas süresi etkilerini araştırmıştır. Bor gideriminin pH 2-7 arasında değişim gösterdiği ve dengeye 20 dakikada geldiği deneylerle gösterilmiştir. Bu çalışmada Freundlich izoterm modeli ölçülmüş sorpsiyon verilerini en iyi şekilde ifade etmiştir [6].

Seyhan S., Seki Y., Yurdakoç M., Merdivan M. (2007) yaptıkları çalışmada, demirce zengin Çamlıca Bentonitleri, CB1 ve CB2, su örneklerinden bor adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Bor, yeni geliştirilen florimetrik azometin metoduyla belirlenmiştir. Faktoriyel plan kullanılarak bulunan optimum şartlar pH 10, 45⁰C, 0,250 gr kil ve 20 mL numune hacmidir. Bor adsorpsiyonuna ulaşılmasında denge durumu için yeterli zamanın 180 dakika olduğu bulunmuştur. Bu şartlarda, bor sorpsiyon yüzdesi CB1 için %80 ve CB2 için %30'dur. Adsorpsiyon izotermi lineer Freundlich modeliyle ifade edilmiştir. Ülkemizdeki çeşitli jeotermal sular bor adsorpsiyonu için ayrıca çalışılmıştır [7].

Öztürk N., Kavak D. (2004) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden adsorpsiyonla bor giderimi araştırılmış. Aktive olmayan atık sepiolit (NAWS) ve HCl ile aktifleştirilmiş atık sepiolit (AWS) adsorban olarak kullanılmıştır. Bor adsorpsiyonu için formülleştirilmiş regresyon eşitliği tepki değişkenlerinin fonksiyonu olarak ifade edilmiştir. Parametreler üzerinden elde edilen sonuçlar göstermiştir ki pH arttırıldığında ve sıcaklık azaltıldığında adsorpsiyonla bor giderimi artmıştır. AWS üzerinde adsorbe edilen bor miktarı, NAWS üzerinde adsorbe edilen bor miktarından daha fazladır. Her iki adsorban için maks bor giderimi pH 10 ve 20⁰C'de elde edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneylerinden elde edilen adsorpsiyon dataları NWAS ve AWS'nin Langmuir eşitliğine uyduğunu ortaya çıkartmıştır. Kesikli adsorpsiyon kapasiteleri NAWS ve AWS için sırasıyla 96,15 mg/g ve 178,57 mg/g olarak bulunmuştur. Kolon çalışmaları için kapasite deneyi, AWS için 219,01 mg/g olarak grafiksel bütünleşmeyle elde edilmiştir. Thomas ve Yoon-Nelson modelleri, proses dizaynları için kullanılabilir kolon deneylerinin karakteristiğine karar vermek ve kırılma eğrilerini tahmin etmek amacıyla deneysel verilere uygulanmıştır [8].

Yurdakoç M, Karahan S. (2204) yaptıkları çalışmada borun sudan uzaklaştırılması için kullanılan bentonit, ilit, sepiyolit doğal killeri ile dodesilamonyum bentonit, nonilamonyum bentonit, dodesilamonyum ilit, nonilamonyum ilit, dodesilamonyum sepiyolit, nonilamonyum sepiyolit modifiye kil örnekleri, sulu çözülden adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon verileri, Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerine uygunluk açısından karşılaştırılmıştır. Örneklerin adsorpsiyon özellikleri, borun sulu çözülden adsorpsiyonunun yapılmasıyla incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon denklemleri açısından değerlendirilerek, doğrusallaştırılmış izotermelere dayalı olarak ilgili parametreler belirlenmiştir. Tüm örneklerin Freundlich denklemine uyduğu, illitin ise ayrıca Langmuir denkleminde uyduğu görülmüştür. Borun sulu çözümlerden adsorpsiyon üzerine pH ve iyon şiddetinin etkisi araştırılmıştır. B, I, S, NB, NI ve NS için pH'nı sırasıyla 7,90, 7,82, 8,58, 9,03, 9,14 ve 9,54 olduğu değerlere çıkıldığında, bor adsorpsiyonunun maksimum düzeyde gerçekleştiği görülmüştür. Bunun yanında iyon şiddeti arttıkça adsorpsiyon artmıştır [9].

BÖLÜM 2. BOR ELEMENTİ

2.1. Bor ve Bazı Bor Mineralleri

Bor, stratejik ve endüstriyel açıdan dünyada bulunan en önemli elementlerden biridir. Yer kabuğunda ortalama 10ppm'lik bir konsantrasyonda bulunan bor, hemen hemen pek çok kayacın yapısında bulunur. Genel olarak borat ve borosilikatlar olarak bulunan bor, oksijene olan aşırı ilgisinden dolayı doğada hiçbir zaman serbest olarak bulunmaz.

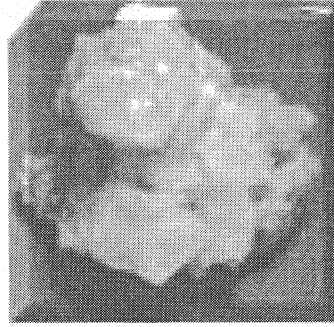
En yaygın bor bileşikleri kalsiyum, sodyum, magnezyum gibi metal iyonları içeren hidrate olmuş oksijenli bileşiklerdir. Bunların çoğunun bileşimi birbirinin aynısıdır. Tek fark, yapılarında bulunan kristal suyu ve alkali bileşenlerin miktarlarında görülür. Ayrıca yapılarında hidroksit, halojen grubu elementleri, silikatlar ve diğer metalleri de içerebilirler. Ancak ticari önem taşıyanları oksijenli ve alkali bileşenler içeren hidratlı bileşikleridir. Doğada 200'ün üzerinde bor mineralinin bilinmesine karşın, ticari önem taşıyan ve ekonomik olarak işletebilen mineraller sınırlı sayıdadır. Bunlar; tinkal (boraks), kolemanit, üleksit, probertit, kernit (razorit), pandemit (priseit), borasit, szaybelit, hidroborasit, tinkalkonit, meyerhofferit ve inyoittir. Bu minerallerin bazılarına ait kimyasal formüller, B_2O_3 ve H_2O içerikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Ticari değeri olan bor mineralleri

Adı	Kimyasal Formülü	B ₂ O ₃ (%)	H ₂ O (%)	Bulunduğu Yer
Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,6	47,2	Kırka,Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ .+H ₂ O	51,0	26,4	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	35,6	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6	25,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	21,9	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit(Priseit)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	18,1	Sultançayır, Bigadiç
Borasil	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	0,0	Almanya
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41,4	10,7	B.D.T.(Eski S.S.C.B.)
Hidroborsit	CaMgBO ₁₁ .6H ₂ O	50,5	26,1	Emet

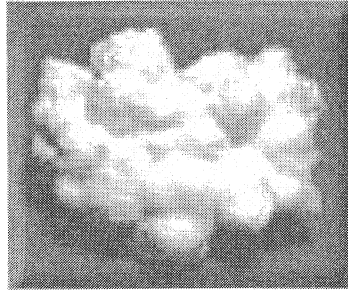
Boraks (tinkal), doğada en çok bulunan ve ticari açıdan önemi büyük olan bor mineralidir. Monoklinik sistemde kristalleşir. Kristal haldeki sertliği 2–2,5 , özgül ağırlığı 1,7 g/cm³'tür. Dilinimi nadiren iyi olup, gevrek yapıdadır. Genellikle renksizdir ve reçine ya da cam parlaklığı gösterir. Fakat içinde bulunan safsızlıklardan dolayı rengi pembe, grimsi, mavimsi, yeşilimsi veya sarı olabilir. Çizgi rengi beyazdır ve diamanyetiktir. Bünzen alevinde ergiyerek renkli boraks camı meydana getirir. En önemli özelliği suda kolay çözünmesidir. Suda çözünme özelliği sıcaklıkla artmakta olup, çözeltisi bazik karakterlidir. Yapısında bulunan 10 molekül suyunun 5'inin uçurulmasıyla boraks pentehidrat olan tinkalkonite dönüşür.

Kolemanit de önemli bir bor mineralidir. Monoklinik sistemde ve iri boyutlarda kristalleşir. Bir çok yatakta prizmatik, parlak kristaller halinde ve oyuklar içinde bulunur. Sertliği 4-4,5 , özgül ağırlığı $2,52 \text{ g/cm}^3$, parlaklığı camsıdır. Rengi beyaz, beyaz-gri, yeşilimsi gri, sarımsı beyaz veya çamurlu renklerde olabilir. Suda çok yavaş ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sudaki çözünürlüğü yaklaşık $0,81 \text{ g/L}$), sıcak HCl'de ise daha hızlı çözünür ve borik asit oluşturur.



Şekil 2.1. Kolemanit (Emet-Kütahya)

Ticari açıdan önemli olan ve miktar olarak bol bulunan minerallerden birisi de üleksittir. Triklitik sistemde kristalleşir. Doğada ufak yumrular, mercekler halinde karnabahar şeklinde, çoğunlukla ipek gibi lifli ve sütun yapıları olarak bulunur. Sertliği 2,5 , özgül ağırlığı $1,95-2,00 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Saf olanlarının rengi beyaz olup, beyaza çalan hafif şeffaf olanları da vardır. Üleksit soğuk suda çok az, sıcak suda daha fazla soda eriyiği bırakarak, asit içinde ise kolayca çözünür. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sudaki çözünürlüğü $7,60 \text{ g/L}$ 'dir [10].



Şekil 2.2. Üleksit (Kırka-Eskişehir)

2.2. Borun Özellikleri

Bor, kimyasal formülü B olan ve periyodik cetvelin 3. grup (3A) elementlerinin ilk sırasında yer alan elementtir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 ve değerliği +3'tür. Özgül ısısı $2,34 \text{ g/cm}^3$ ve atom çapı $0,98 \text{ \AA}$ olan borun ergime noktası $2190+20 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası ise $3660 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

Bor elementinin elektriksel iletkenliği oda sıcaklığında çok düşük olmasına rağmen, ısıtıldıkça artmaktadır. Bu özellik metallere ait bir özellik olmadığından bor, 3A grubundaki tek ametal olarak nitelendirilir.

Yerkabuğunun 51. yaygın elementi olan B'un yerkabuğundaki konsantrasyonu yaklaşık olarak 10 ppm civarındadır. Deniz suyundaki konsantrasyon ise 3-5 ppm arasındadır. Deniz suyunun içerdiği pek çok element içinde ilk bakışta önemli gibi gözükmeyen bor, jeokimyasal açıdan çok büyük miktarlar arz etmektedir. Doğada sırasıyla %19,10-%20,31 ve %79,69-%80,90 arasında bulunan ^{10}B ve ^{11}B olmak üzere iki tane dengeli izotopu vardır.

Bor, element olarak doğada bulunmamakta, bunun yerine boratlar ve silikatlar olarak bulunmaktadır. Doğal olmayan elementel bor, amorf ve kristalin olmak üzere iki şekilde üretilmektedir. Amorf haldeki bor, koyu kahverengi, siyah ya da yeşilimsi sarı renkli, tatsız, kokusuz, toz halinde bir tuzdur. Kristalin haldeki bor ise parlak, sert, gevrek, katı ve siyah ya da sarımsı kahverengidir. Bor elementi kimyasal olarak incelendiğinde, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de su, $700-750 \text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde oksijen ve $840 \text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde hidrojen ile reaksiyona girer [10].

2.3. Borik Asit

Borik asit, elementel borun bir oksiasidi olup, formülü H_3BO_3 şeklindedir.

Özellikleri: Borik asit, kokusuz, tatsız, havada kararlı, beyaz kristaller şeklinde bir maddedir. Molekül ağırlığı 61.83, erime noktası 169°C ve kaynama noktası 300°C 'dir. Özgül ağırlığı 1.46 g/cm^3 tür. Borik asit suda orta derecede çözünür. Sıcak

sudaki çözünürlüğü soğuk sudakinden fazladır. Alkol ve gliserinde çözünür. Borik asit bir lewis asidi vazifesi yapan ve bir hidroksil iyonu olan çok zayıf mono bazik asittir.

Borik asit 175°C'ye kadar ısıtılırsa su kaybederek metaborik asit (HBO_2) şeklini alır. Daha çok ısıtıldığında tetraborik asit ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) meydana gelir. Hatta daha da ısıtıldığında camsı bor trioksit halini alır. Borik asit, sodyum peroksit ile reaksiyona sokulursa, beyazlatıcı olarak ticarete kullanılan peroksoborat elde edilir. Gliserin gibi belirli polialkollerle reaksiyona girer ve asidik çelat kompleksleri verir. Metal oksitlerle eritildiği zaman gerçek metal iyonlarını karakterize eden oldukça renkli camsı boratları verir. Bu olay metal iyonlarının analizinde kullanılır.

Bulunuşu: Mineral halinde bulunabilir. Fakat daha çok çözeltilerde bulunur (mesela kaplıca sularında). Ayrıca buhar püskürten volkanların yakınında da bulunabilir. Laboratuvarında, borik asit, bor halojenürlerin hidrolizinden elde edilir. Ticari maksatlı borik asit, boraks çözeltisine klorür veya sülfirik asit ilavesiyle elde edilir. Ticari borik asit %99.9 saflıktadır.

Kullanılışı: Borik asit, ısıya dayanıklı borosilikat camı ve aynı zamanda cam elyafı üretiminde kullanılır. Metalurjide kaynak ve bakırın pirinçle kaplanması için de kullanılır. Ahşap malzemeyi havaya karşı korumada ve kumaşları ateşe dayanıklı hale getirmede kullanılır. Dahilen kullanıldığında borik asit zehirleyicidir. Özellikle çocuklar için çok az miktarı dahi zehirlidir. Borik asit haricen hafif antiseptik olarak kullanılır. Göz damlasında, ağız gargarası ve kozmetikte kullanılır. Yara tozlarının içine de katılabilir. Suların sertliğini gidermekte de faydalıdır [10].

2.4. Borun Kullanım Alanları

Ülkemizde bulunan ham maddeler içinde bor tuzları olarak tabir edilen maden grubunun ayrı bir yeri ve önemi bulunmaktadır. Çünkü ülkemiz dünya bor rezervinin yaklaşık olarak %65'ine sahip olup, dünyanın ikinci büyük üreticisi konumundadır. Ayrıca bor yataklarımız, rezerv ve tenör açılarından, dünyanın en kaliteli yataklarıdır.

Üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken, geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Element olarak doğrudan üretimde kullanılmadığı halde bileşikleri, gıda hariç hemen hemen bütün üretim alanlarında geniş uygulama alanına sahiptir.

Savunma, otomotiv, mikroelektronik, makine-imalat ve enerji gibi sanayilerde ileri teknolojinin gerektirdiği özel bor ürünleri kullanılmaktadır. Bordan üretilen ve önemli kullanım alanları olan bazı önemli bor bileşikleri arasında; bor karbür, ferrobör, borlu alaşımlar, bor-hidrürler, bor nitrür, çinko borat, boro silikat, alüminoboro silikat, alüminyum borat, amorf bor ve kristal bor yer almaktadır. Borun kullanımına ait bilgiler aşağıda özetlenmiştir:

Cam Sanayii : Bor, pencere camı, şişe camı gibi sanayilerde ender olarak kullanılır. Özel camlarda ise bor vazgeçilmez bir unsur olup, borun rafine sulu/susuz boraks ya da kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılabilirliği yaygındır. Çok özel durumlarda, potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini yükseltip, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırdığından, ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam ürünlerine katılmaktadır.

Cam Elyafı : Ergimiş cama %7 bor oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak, sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazen de borik asitten yararlanılmaktadır. Kullanılan bor oksit daha çok yalıtıcı cam elyafı imalinde tüketilmektedir. Binalarda asbestin yerine ısı ve ses yalıtımında cam elyafı tercih edilmektedir.

Cam elyafları, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmakta olup, malzemenin de hafif olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle plastiklerde, lastiklerde, elyaflarda, otomotiv, uçak ve diğer sanayi sektörlerinde çelik ve diğer metallerin yerine kullanılır.

Fiberoptik sanayindeki lifler %6 borik asit içermektedir. Optik cam elyaf, ışık fotonlarının etkin biçimde transferlerini sağladığından, günümüzde telekomünikasyonda tercih edilmekte olup, kablo yerine kullanılmaktadır.

Borosilikat Camlar : Camın ısıya dayanımının artmasını ve cam imalatı sırasında çabuk ergimesinin önlenmesini sağlayan bor, aynı zamanda camın yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı aside ve çizilmeye karşı korur. Cam eriyiğinin %0,5 ile %0,23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Ateşe dayanıklı Pyrex camlarda %13,5 B₂O₃ vardır. Cama genellikle boraks, kolemanit, borik asit halindeki karma ilaveyle borcam elde edilir. Otolar, fırınlar, çamaşır makinesi gibi makinelerde bu tür camlar tercih edilir.

Seramik Sanayii : Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısını azlatan borik oksit, %20'ye kadar kullanılmaktadır. Sulu boraks ve bazı hallerde borik asit veya susuz boraks da kullanılır. Mutfak aletleri, banyolar, su tankları, silahlar gibi bir çok alan emaye ile kaplanarak paslanmaları önlemekte ve aside karşı dayanıklılıkları arttırılmaktadır.

Seramiği çizilmelere karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 oranında kolemanit halinde sırlara katılmaktadır.

Temizleme ve Beyazlatma Sanayi : Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat, beyazlatıcı etkisini arttırmak için ise toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır.

Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler : Bor kendisinin oksit olması, ergime ısısının 2300 °C'ye yakın olması nedeniyle yanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı yanmayı önleyici malzeme olarak kullanılır.

Borik asit ve boratlar, selülozik maddelerde ateşe karlı dayanıklılık sağlarlar. Özellikle çinko borat, boraks, amonyum florborat ürünleri olan yangın önleyiciler, antimuman trioksit ile birlikte kullanılmakta olup, dumanın emilme hızını uzattığı, kor halindeki ateşi çabuk bastırdığı için tercih edilmektedir.

Tarım : Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini arttırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde bir çok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliğinin görüldüğü bitkilere susuz boraks ve boraks pentahidrat

içeren karışık bir gübre verilir. Ayrıca bitkilerde şekerin hücre zarından geçişini kolaylaştırdığı için büyümede etkilidir.

Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi ya da toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır.

Metalurji : Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit, nikel kaplamada kullanılmaktadır.

Alaşımelerde, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleşebilme yeteneğini geliştirmektedir.

Nükleer Uygulamalar : Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz boru çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık olarak her bir bor atomu, bir nötron absorbe etmektedir.

Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ^{10}B kullanılmaktadır.

Enerji Depolama : Isıl depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlığındaki boraks dehidratın kimyasal karışımı gündüzün güneş enerjisini depolayıp, gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde, güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir.

Bor, demir ve nadir toprak elementleri bileşimi %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün, bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerdeki akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır.

Otomobil Hava Yastıkları ve Antifiriz : Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam süre 40 milisaniyedir.

Ayrıca oto antifirizlerinde kullanılan boraks, demirli metallerin eriyikte korozyona uğramasını önlemektedir.

Atık Temizleme : Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sularda temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Yakıt : Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor bileşikleri uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boranlar hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat pahalı ve toksik olup, yakıldıklarında çevresel sorunlar yaratan bor oksit açığa çıkarırlar.

$B_{10}H_{14}$ 'ün Lewis bazı içinde asetilen ile reaksiyona girmesi ile üretilen karbonlar olan N-hekzil karboran'a geleceğin jet yakıtı gözüyle bakılmaktadır.

Sağlık : BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle beyin kanserinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih edilmektedir.

Bazı ülkelerde tabletler halinde bor üretimine başlamıştır.

Diğer Kullanım Alanları : Ahşap malzeme koruması için sodyum oktaborat kullanılır. %30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa, bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir.

Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor triflorür katalizör olarak kullanılmaktadır.

Bor karbür ve bor nitrür, döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı malzeme olarak, püskürtme birimlerinde de aşınmaya dayanıklı malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir.

Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde olarak, boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde olarak, dericilikte kireç söktürücü madde olarak kullanılmaktadır.

Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayidir [10].

2.5. Borun Canlılar Üzerindeki Etkileri

Bor, bir çok bitkinin gelişimi için gerekli yedi yararlı besinden biridir. Bitkilerin beslenmesinde almaları gerekli element olan borun gereken miktarı azdır. Bor, yeterli görülen konsantrasyon aralığının üstündeki değerlerde zehir etkisi gösterip, ürün verimini azaltır.

Doğada borun zehir etkisi, bor yetersizliği kadar yaygın değildir. Zehir etkisi üç koşulda oluşur.

1. Toprağın doğal olarak sahip olduğu yüksek bor miktarı veya doğal olarak biriken bor durumunda.
2. Yüksek bor içeriğine sahip minerallerle gübreleme sonucu.
3. Toprakta bor birikmesine sahip olacak şekilde yüksek bor içerikli sulama suyu kullanıldığında.

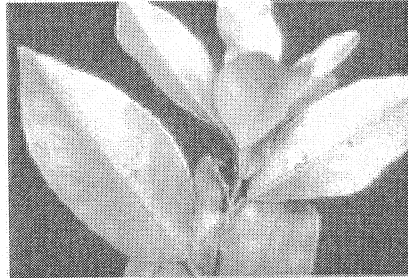
Bitkiler, toprak solüsyonundaki bor konsantrasyonuna doğrudan cevap verirken, toprak bileşenlerinin adsorpladığı bora dolaylı olarak cevap verirler. Bitkiler için

borun kullanılabilirliğini etkileyen toprak faktörleri; solüsyon pH'ı, toprak türü, nem, sıcaklık, organik kısım ve kildir. Toprakta bor adsorplayan yüzeyler arasında kil mineralleri de bulunur.

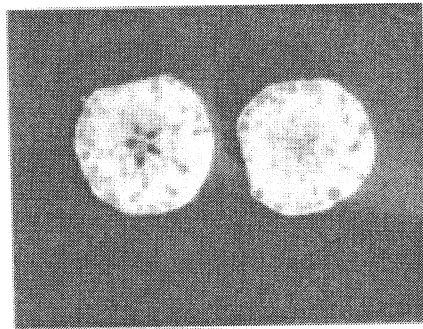
Her bitkinin alması gereken ve sahip olduğu bor miktarı farklıdır. Baklagiller, pancar, elma gibi bitkilerin bor gereksinimleri yüksek; pamuk, tütün, marul, şeftali ve kiraz gibilerinin orta; tahıl, patates ve çilek gibilerinin azdır.

Vişne, elma, üzüm, fındık ve ceviz gibi meyvelerle fasulye, biber gibi sebzelerde yüksek miktarda, buğday ve öteki tahıl çeşitlerinde ise çok az bor vardır.

Gerektiğinde gübreye eklenen borla toprak zenginleştirilmektedir. Ne var ki toprak ve sudaki miktarı yükselir ve bu durum uzun süre devam ederse, bitkiye zarar verir. Hatta herbisit etkisi göstererek kurumasına yol açar. Aşağıda, borun turunçgillere olan zehir etkisi ve elmadaki yetersizliği sonucu bitkilerde meydana gelen değişim görülmektedir.



Şekil 2.3. Borun turunçgiller üzerindeki zehirli etkisi



Şekil 2.4. Bor yetersizliğinin elma üzerindeki etkisi

Bor, hayvan ve insan dokularında düşük konsantrasyonlarda bulunur. Hayvan hücrelerinde bulunan miktarı yaklaşık olarak 1ppm kadardır. Fakat bilinen temel bir biyokimyasal görevi yoktur. İnsanlar günlük diyetlerinde en çok sebze ve meyvelerden 10-20 mg civarında bor alırlar.

İçme suyu 1 ppm'den fazla bor miktarını nadiren içerir ve genelde 0,1 ppm'den daha az bor bulundurur. İnsan tüketimi için bu konsantrasyonun zararsız olduğu göz önünde tutulmuştur.

Dünya Sağlık Örgütü insanın alması gereken günlük bor miktarını uzun yıllar 1-3 mg ile sınırlamıştır. Ama çeşitli araştırma ve yayınlara dayanarak bu miktarı 1-13 mg/gün olarak yükseltmiştir.

Henüz insanlar için yararlı bir gıda olduğunun farkına varılmamasına karşın, insan ve hayvan çalışmalarındaki son veriler borun mineral metabolizması, beyin fonksiyon ve performansı için ayrıca osteoporoz ve osteoartrit önlenmesinde önemli olduğunu göstermektedir.

Bor, başta kalsiyum ve D vitamini olmak üzere vücut minerallerinin düzenlenmesinde rol oynar, kalsiyum ve magnezyumun azalmasını önleyerek kemik yapısını korur. Atletik yapının gelişmesi ve sportif performans için tablet şeklinde bor alındığı bilinmektedir. Mikrop öldürücü, yara kurutucu etkileri de bulunmaktadır.

Bunların yanında kısa sürede ve yüksek miktarda bor alınca veya tozuna maruz kalınca, kusma, ishal, baş dönmesi, titremeler gibi zehirlenme belirtileri gözlenirken, deride döküntüler oluşur, karaciğer, böbrekler ve merkezi sinir sisteminde bozukluklar ortaya çıkar [10].

2.6. Bor Adsorpsiyonu

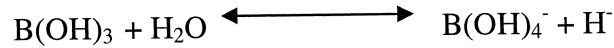
Borun toprak ve toprak mineralleri üzerindeki adsorpsiyonunu tanımlayan pek çok model yaklaşımı bulunmaktadır. Langmuir, Freundlich denklemleri gibi izoterm denklemleri denel modellerdir. Bunların parametreleri, sadece deneylerin yapıldığı

belli koşullar için geçerlidir. Yüzey kompleksleşme modelleri kimyasal modeller olup, yüzey türlerini, kimyasal tepkimeleri, kütle denklüklerini ve yük denklüklerini tanımlamaktadır.

Borun amorf demir oksit üzerinde hem trigonal $B(OH)_3$, hem de tetragonal $B(OH)_4^-$ şeklinde adsorplanabildiği ATR-FTIR spektroskopisi yöntemiyle incelenmiştir.

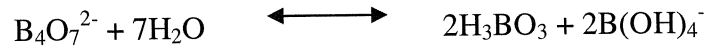
Borik asit çok zayıf olup, monobazik asittir ve borat anyonu oluşturmak için bir tane (OH) alarak, Lewis asidi gibi davranır.

Borik asidin seyreltik sulu çözeltileri baskın bir şekilde monomerik disosiyeye olmamış $B(OH)_3$ moleküllerini içerir.



Toprak tarafından bor adsorpsiyonu çözelti pH'ına bağlıdır. Tabaka silikat kil mineralleri, topraklarda bor adsorplayan önemli yüzeylerdir. Kil mineralleri, çözelti pH'ı arttıkça bor adsorpsiyonunda artış gösterip, çözelti pH'ı 8-10 arasında iken adsorpsiyon maksimumu verirler. Bor adsorpsiyonu, adsorpsiyon pH'ı üzerindeki pH değerlerinde azalır.

$B(OH)_4^-$, boraks gibi alkali metal boratların temel anyonudur.



Ca-montmorillonit, Ca-illit ve Ca-kaolinit üzerine bor adsorpsiyonu pH ve çözeltilerdeki bor derişimine bağlı olarak incelenmiştir. Killerin ilgisinin $B(OH)_4^-$ borat anyonuna daha fazla olduğu, pH 9-9,7 aralığında maksimum adsorpsiyona erişildiği bulunmuştur. Belirlenen adsorpsiyon maksimumları, Ca-kaolinit, Ca-montmorillonit ve Ca-illit için sırasıyla 2,94 , 11,8 ve 15,1 $\mu\text{mol/g}$ olarak bulunmuştur.

Ca ve Na-montmorillonit ile Ca ve Na-illit üzerine pH 9'da bor adsorpsiyonuna NaCl ve $CaCl_2$ çözeltileri etkileri araştırılmıştır. Ca iyonlu killerde adsorpsiyonun fazla

olduğu, illitin montmorillonitten daha fazla adsorpladığı ve iyon şiddetiyle adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir [10].

BÖLÜM 3. ADSORPSİYON

3.1. Giriş

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin , bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

1. Fiziksel
2. Kimyasal
3. Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyonun moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals' kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir).

Kimyasal adsorpsiyon ise kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorpsiyon hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için aktif karbon ($1000\text{m}^2/\text{g}$) gibi kütesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır.

Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Sıcaklık da önemli bir faktördür [11].

3.2. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadır. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır.

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/lt, ppm v.s.).

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermier Freundlich ve Langmuir denklemleridir.

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/dm^3)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

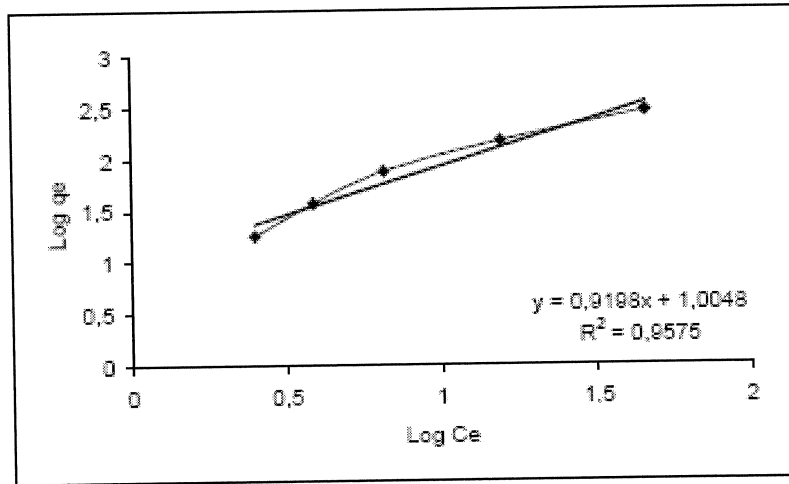
K_f : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek :

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_f ve n sabitleri bulunur (Şekil 3.1.). Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_f$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojen faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sifıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.



Şekil 3.1. Freundlich izotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu izotermi açıklayan bir çok kaynak vardır, kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır. Bu nedenle daha iyi karşılaştırma yapılabilmesi için, izotermin iki farklı kaynağa göre ifadesi açıklanmıştır.

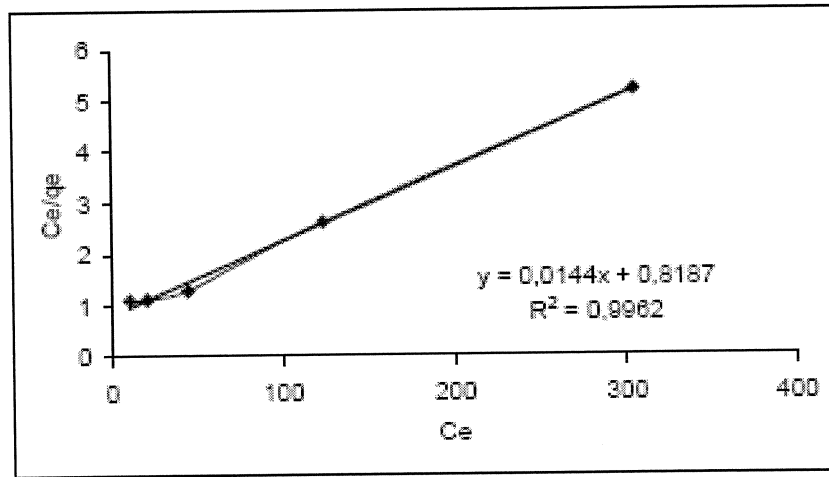
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right)C_e \quad , \quad q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad , \quad q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/dm^3)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorpsiyonun adsorptivitesine bağlı olan sabit (dm^3/gr)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (dm^3/mg)



Şekil 3.2. Langmuir izotermi

Q_{\max} (K_L/a_L) tek tabakalı adsorban kapasitesinin göstermektedir (mg/lt). C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini verecektir (Şekil 3.2.). Burada Q_{\max} değeri adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonunun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon

sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olara açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

R_L Değerleri	<i>İzoterm Tipi</i>
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

b (a_L) : Langmuir sabiti

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izoterminin göre daha kullanışlıdır. Bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir.

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

Yukarıda anlatılmış olan izotermeler genel kullanım gören izotermelere örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermelere örnek olarak aşağıdaki izotermeler verilebilir :

1. Temkin : Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için
2. Dubinin-Radushkevich : Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için
3. Toth : Örenğin karbon üzerinde fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için
4. Sips : Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda

Adsorpsiyonu etkileyen etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorbatın çeşitli özellikleridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir [11].

3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse,

yüze tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz.

Adsorpsiyonun hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır :

Birinci derece Lagergren eşitliği :

$$\log \frac{(q_e - q)}{q_e} = -\frac{k_{1,ad} t}{2.303}$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği :

$$\frac{t}{q} = \left[\frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_{eq}} t$$

İkinci dereceden hız eşitliği :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt$$

$k_{1,ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

$k_{2,ad}$: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log (q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

Adsorpsiyon çalışmalarında dikkat edilmesi gereken en önemli faktörler şunlardır:

1. Sıcaklığın etkisi
2. Çözeltinin ilk pH'ı
3. Başlangıç adsorbat derişimi
4. Çalkalama hızı
5. Çalkalama zamanı [11]

3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.

Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olması) için;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

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

k_c : Denge sabiti

Yukarıdaki denklemde ΔH^0 değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir.

Belirli bir sıcaklıkta yapılan sorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e}$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorbanın birim kütleinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Bu denklem yardımı ile bulunun K_c değerinin denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH^0 'ı ve kesişim noktası da ΔS^0 'i verecektir.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T}$$

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir [11].

3.5. İzoterm Verilerinin Kullanımı

Adsorpsiyon izotermi tek basamaklı batch adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılmaktadır. Sisteme giren ve sistemden çıkan maddelere göre kütle dengesini yazarsak:

$$V(C_0 - C_1) = W(Q_1 - Q_0) = WQ_1$$

V: Çözeltinin hacmi (Litre)

C_0 : Adsorpsiyon öncesi litre çözeltide çözülmüş olan gram adsorbat (g/l)

C_1 : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat (g/l)

W: Adsorban miktarı (gram)

Q_0 : Adsorpsiyon öncesi gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (g/g)

Q_1 : Adsorpsiyon sonrası gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (g/g)

Denklemleri düzenlersek, Q_e yerine deneysel olarak bulduğumuz ve adsorpsiyonu en iyi açıklayan izotermin Q_e değerini yazarsak:

$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_1}{Q_e} \equiv \frac{C_0 - C_e}{\left(\frac{Q_m K C_e}{1 + K C_e} \right)} \equiv \frac{C_0 - C_e}{\left(K_F C_e^{\frac{1}{n}} \right)}$$

Yukarıdaki denklem yardımıyla belirli bir hacimdeki (V) atık suda bulunan kirleticinin, istenilen derişime kadar düşürülmesi için gerekli adsorban miktarı bulunabilir. Deneysel veriler sayesinde ön bir tahminde bulunarak tasarım yapmamız kolaylaşır [11].

3.6. Atık Su Arıtımında Adsorpsiyonun Önemi

Su ve atık sularda, erimiş halde bulunan ve biyolojik çürüme olasılığı az çeşitli kokulu, doğal ve yapay organik hidrokarbonlu maddeler, adsorban ve adsorplanan arasındaki elektrostatik ve yüzey aktif güçlerin sayesinde adsorbanın ara yüzeyinde birirmektedirler. Adsorban madde olarak en yaygın kullanılan madde aktif karbondur. Toz veya granül halde, kesikli veya sürekli dinamik sistemlerde aktif karbon yüze tutunma açısından en yüksek arıtma performansı sağlanmaktadır.

Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında çözülmüş halde tat ve kokuya sebep veren klorlu hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve atık su arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır.

Adsorpsiyonun pratik uygulama alanları; içme suyu arıtımı (tat ve koku giderimi için), sanayi ve evsel atık su arıtımı, deterjan, gıda, meşrubat, fenol, petrokimya, hidroksil türevleri ve klorlu hidrokarbonlu atık sular olarak verilebilir [12].

3.7. Sulu Çözeltilerde Adsorpsiyon

Bir çözeltide çözülmüş maddenin adsorpsiyonu yüzey gerilimindeki değişiklikten ve elektrostatik kuvvetlerden ileri gelir. Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen

adsorpsiyonda yüzey gerilimini azaltan cisimlerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonları sıvı içindekinden daha fazladır. Bu durumda adsorpsiyon olur.

Yüzey gerilimini arttıran cisimlerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonu sıvı içindekinden daha fazladır. Bu durumda desorpsiyon olur.

Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyonda şu özellikler görülür.

1. Adsorplanan madde miktarı, çözünen maddenin konsantrasyonuna bağlıdır.
2. Adsorpsiyon iki yönlüdür. Kimyasal adsorpsiyon durumunda tek yönlü olur.
3. Bir madde, yüksek yüzey gerilimli bir çözücünde düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha şiddetli adsorplanır. Adsorplanmış madde kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir cisim tarafından adsorban yüzeyinden alınabilir.

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiri ile temasta bulunursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark ara yüzeyin bir tarafını pozitif diğer yanını negatif yükleyerek yük ayırması oluşturur. Eğer fazın birisi katı diğeri bir elektrolit çözeltide ise bir çok yapıda çift tabaka oluşturabilir. Katı yüzeyin pozitif yüklendiğini varsayarak, elektrolit çözelti negatif yüke sahip olur.

Çözelti içinde iyonlarla solid yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel şekilde yapısını tayin eder.

Eğer negatif iyonlar, pozitif solid üzerine özel bir şekilde adsorbe olmamışsa çift tabaka tamamıyla difüzlenir. Eğer negatif iyonların hafif bir özel adsorpsiyonu varsa bir miktar negatif iyon yaklaşık bir molekül çapı uzaklığında yerleştirilir [13].

3.8. Sulu Çözeltilerde Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Toz halindeki bir katı adsorban ile çözeltiden adsorpsiyonda, adsorplanan madde miktarı çözeltilerin pH sına, sıcaklığına, çözeltilerin birim hacmindeki adsorbanın miktarına, karıştırma süresine ve çözeltilerin konsantrasyonuna bağlıdır.

Çözeltinin pH sının artmasıyla adsorplanan madde miktarı genel olarak artmakla beraber bazı durumlarda ise azalmaktadır. Bunun nedeni çözeltideki adsorbat iyonlarının ve adsorban yüzeyinin atomlarının veya moleküllerinin pH değişmesi sonucu oluşan yeni iyonlarla etkileşmesidir. Burada adsorbat iyonları kompleks iyonlara dönüşmektedir ve adsorban yüzeyi yeni oluşan iyonlarla etkileşerek yeni oluşan iyonları tercih etmesi sonucu adsorpsiyonun düşmesine neden olmaktadır.

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorplanan endotermik olduğunda sıcaklığın artması, adsorplanan madde miktarını artırır. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorbatın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır.

Çözeltinin konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorbanın yüzeyinin adsorbat molekülleriyle doymasından sonra konsantrasyon artması adsorpsiyonu yavaş yavaş artırır. Çözeltinin birim hacmindeki adsorban miktarının artmasıyla adsorplanan madde miktarı artmaktadır. Karıştırma adsorbat ile adsorbanın temas etmesini sağlar. Belli bir karıştırma sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur.

Karıştırmaya devam etmekle adsorban artmaz. Adsorpsiyon dengesi adsorbatın ve adsorbanın türüne bağlıdır [13].

BÖLÜM 4. PERLİT

4.1. Tanım ve Sınıflandırma

Perlit asidik bir volkanik camdır. Perlit ismi bazı perlit tiplerinin kırıldığı zaman inci parlaklığında küçük küreler elde edilmesi nedeni ile inci anlamına gelen perle kelimesinden türetilmiştir. Perlit, ısıyla genleşme özelliği olan, genleştirildiğinde çok hafif ve gözenekli bir hale geçen bir kayadır. Perlit kelimesi hem ham perlit için hem de genleştirilmiş perlit için kullanılmaktadır.Çeşitli perlit kayalarının renkleri ve yapıları birbirinden çok farklı olabilir. Bu bakımdan perlit göze tanımak oldukça zordur. Ham perlitin rengi saydam açık griden parlak siyaha kadar değişmekte olup, genleştiğinde renk tamamen beyazlaşır. Perlitte en önemli özellik % 2 ile 6 oranında değişen içeriğindeki sudur ve bu su perlitin kararlılığını sağlamaktadır. Perlitin fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda verilmektedir [14].

4.1.1. Perlitin fiziksel özellikleri

1. Renk	: Beyaz, gri ve tonları
2. Yumuşama noktası	: 870-1100°C
3. Ergime noktası	: 1260-1343 °C
4. OH	: 7.5-8.0
5. Özgül ısı	: 0.2 Cal/g°C (837 J/Kg.k)
6. Özgül ağırlık	: 2.2-2.4 g/cc (2200-2400 Kg/m ³)
7. Refraktif İndeks	: 1.5
8. Serbest nem (%)	: Maksimum 0.5
9. Ağırlık kaybı	: İstenildiği kadar

10. Gevşek yoğunluk (Genleşmiş) : 32-400 kg/m³
11. Isı iletkenliği (Genleşmiş) : 0.04 W/m.k
12. Asitte erime özelliği :Konsantre sıcak alkali ve hidroklorik asitte erir.
Konsantre mineral asitlerinde az erir (% 2)
Seyreltik mineral veya konsantre zayıf asitlerde
çok az erir (% 0.1) [14].

4.1.2. Perlitin kimyasal özellikleri

Perlit, özel dokulu, iç yapısında belli oranda su içeren, asit bileşimli esas itibariyle volkanik camdır. Fibrik yapılı değildir. Nitrat sülfat, fosfor, ağır metal, radyoaktif element ve organik madde içermez. Dolayısıyla kimyasal olarak oldukça saftır. Tipik bir perlitin kimyasal analizi (%) aşağıda gösterilmiştir [14] :

Tablo 4.1. Tipik bir perlitin kimyasal analizi (%)

SiO₂	71.0 - 75.0
AlO₃	12.5 - 18.0
Na₂O₃	2.9 - 4.0
K₂O	0.5 - 5.0
CaO	0.5 - 0.2
Fe₂O₃	0.1 - 1.5
MgO	0.02 - 0.5
TiO₂	0.03 - 0.2
MnO₂	0.0 - 0.1
SO₃	0.0 - 0.2
FeO	0.0 - 0.1
Cr	0.0 - 0.1
Ba	0.0 - 0.05
PbO	0.0 - 0.03 / 0.3
NiO	Eser
Cu	Eser
B	Eser
Be	Eser
Serbest silis	0.0 - 0.2
Toplam klorürler	Eser - 0.2
Toplam sülfatlar	Hiç Yok

4.2. Dünya'da Mevcut Durum

4.2.1 Dünya perlit rezervleri

Dünya Perlit rezervleri volkanik kuşak içindeki bölgelerde bulunmaktadır. Ülkeler ve bölgeler için perlit rezervleri Tablo 4.2'de verilmiştir. A.B.D., B.D.T., Türkiye ve Yunanistan perlit kaynakları bakımından zengin ülkelerdir.

Tablo 4.2. Dünya perlit rezervleri (milyon ton)

Ülkeler	Görünür Rezervler
ABD	50
Diğer	5
Kuzey Amerika Toplamı	55
Türkiye	30
Yunanistan	50
Diğer	490
Avrupa Toplamı	570
Japonya	10
Filipinler	10
Diğer	30
Asya Toplamı	80
Afrika ve Okyanusya	25
Dünya Toplamı	700

Kaynak : USBM Mineral Yearbooks 1995, Mineral Commodity Summaries 1996

Türkiye'de yapılan araştırmalarda toplam mümkün perlit rezervinin 4,5 milyar ton olduğu belirtilmektedir (İst. Maden İh. Birliği 1999 Çalışma Raporu) [14].

4.2.2. Üretim

4.2.2.1. Üretim yöntemi ve teknolojisi

Perlit cevheri açık işletmecilik metodu ile üretilmekte ve kırma-öğütme-sınıflandırma işlemlerini takiben genleştirilmiş perlit elde edilmektedir.

Genleştirilmiş perlitin üretiminde tüvenan cevher ocağa yakın bir yerde ilk kaba kırmadan geçirilip gerekli tane iriliğine getirilmesi ekonomik bulunmaktadır.

Perlitin hazırlanmasında dikkat edilecek hususlar aşağıda sunulmuştur:

1. Olabildiği ölçüde perlitin nodüllerine ayırmak ya da küp şeklinde taneler elde etmek,
2. Fazla inceltmeden ve kabuk dokusunu bozmadan, perlitin sadece gerekli tane iriliğine kadar kırma
3. İstenen tane boyuna ayırmak,
4. Perlit genellikle kolayca kırılabilen iyi öğütülebilen bir kayadır. Ancak tane dağılımı kırma darbelerine bağlı olduğu için, kırıcı ve öğütücü seçimi özel dikkat gerektirmektedir.

Perlit hazırlama tesislerinde gerekli işlemler şöyle sıralanabilir:

1. Ön öğütme
2. Kurutma
3. Öğütme
4. İnce öğütme
5. Eleme, sınıflandırma, boyutlama
6. Depolama

Perlitte ilgili talep alanları değişik boyutlara yöneldiğinden öğütmede esneklik önem taşımaktadır. Çeşitli kullanım yerlerinin gereklerine koşut olarak perlit talebinin genel olarak aşağıdaki gruplarda görel bir ağırlık taşıdığı söylenebilir.

1. 0.05 mm; 0.3-1 mm; 0.3-1.6 mm; 0.3-2 mm (0.3 mm altındaki miktar max. % 8)
2. 0.3-2 mm (0.3 mm altındaki miktar max. % 40)
3. 0-0.4 mm; 0-1.2 mm (0.3 mm altındaki miktar max. % 10)
4. 0.8-1.6 mm; 0-2.0 mm (0.3 mm altındaki miktar max. % 40)
5. 0-0.4 mm; 0.4-1.2 mm; 1.2-2.0 mm.

Öğütölmüş, boyutlanmış ham perlit, cinsine göre 700-1200 °C arasında sıcaklığı olan bir ortama verildiğinde içindeki suyun buhar halinde çıkmasıyla çok kısa sürede mısır gibi patlayarak hacmi 4-30 kat artar. Bu şekilde genişletilmiş perlit, çok gözenekli ve hafif camsı bir yapıya dönüşür.

400°C ve kadar ön ısıtmaya tabi tutulmasıyla perlitteki suyun % 80-90'ı buharlaşır. Kalan % 1-1,5 luk kısım genişleme işlerinde eylemi olan aktif suyu meydana getirir. Genleşme 700-1200 °C de gerçekleşebilmektedir.

Perlitin genişletilmesinde başlıca dört faktörün rol oynadığı söylenebilir.

1. Kullanılan perlitin cinsi
2. Gerekli ısıtma süresi
3. Tane iriliği
4. Genleşme sıcaklığı

Perlit genişletme tesisleri, hammadde depolama, genişletme, ayırma ve paketleme olarak üç üniteden oluşmaktadır.

Perlitin cinsine ve istenen ürüne göre genişletme tesisinde kullanılacak fırının tipi değişmekle birlikte son yıllarda sabit, dikey fırınlara doğru bir temayül bulunmaktadır. Bu fırınlar mazot ya da gazla çalışmaktadır [14].

4.2.2.2. Sektörde üretim yapan önemli kuruluşlar

Mevcut durumda ham perlit ve işlenmemiş perlit ürünlerini en çok üreten ve tüketen ülke ABD'dir. Perlit yatakları ülkenin batı eyaletlerinde bulunmaktadır. Bu eyaletler özellikle Nex Mexico, Arizona, Kaliforniya, Kolerado, Nevedo, Orgeon ve Utah eyaletleridir. Bunlardan New mexico toplam tonajın büyük bir kısmını karşılamaktadır. Genleştirme tesisleri ise tüketim alanlarına yakın olan doğu eyaletlerinde bulunmaktadır. Okyanus navlunu demiryolu arzularına göre daha ucuz olduğundan kırılmış elenmiş perlit Avrupa'dan özellikle Yunanistan'dan ithal edilmektedir. Mevcut durumda ABD'de 62 adet firma faal durumdadır. Bunlardan 7 tanesi üretimin %85'ini karşılamaktadır. Bunlardan her birinin üretimi 25.000 ton/yıl'dan fazladır.

Üretimde söz sahibi diğer ülkeler ise Çin, Yunanistan, Japonya, Türkiye, Slovakya, İtalya, Macaristan ve Fransa'dır.

Sektörde tanınan önemli firmalar aşağıda verilmektedir :

- a) Harbolite Co (ABD)
- b) American Perlite Co (ABD)
- c) Wilkins Minining and trucking Co (ABD)
- d) Grafco (Dicalite) (ABD)
- e) Silver and Baryte Ores Mining (Yunanistan)
- f) Otavi Minen Hellas (Yunanistan)
- g) Henan Xinyag Shantianti (,in)
- h) Etibank (Türkiye)
- i) Perlite SPA (İtalya) [14]

4.2.2.3. Mevcut kapasiteler

Bölüm 4.2.2.2'de isimleri verilen önemli perlit üreticilerinin kurulu kapasiteleri araştırılmış ve Tablo 4.3.'te firmaların isimleri ve kapasiteleri gösterilmiştir [14].

Tablo 4.3. Perlit üreten firma isimleri ve kapasiteleri

Firma Adı	Kapasite (ton/yıl)	Kapasite Kullanım Oranı %
Silver and Baryt	250.000	80
Otevi Minen Hellas	120.000	58
Orszagos Ercaes	120.000	-
Nord Pelite	41.000	-
Per Filtre SA	27.000	-
Etibank	145.000	17

Kaynak: Coope, B., 1992 Larkin, K., 1993

4.2.2.4. Üretim miktarı

Ülkelere göre üretim miktarı Tablo 4.4'te verilmiştir:

Tablo 4.4. Ülkelere göre perlit üretim miktarları (Bin ton)

Ülke	1994	1995	1996	1997	1998
ABD	644	700	684	706	685
Yunanistan	372	431	418	425	425
Japonya ¹	200	200	200	200	200
Türkiye ²	165	171	175	175	150
Macaristan ²	85	121	150	150	150
İtalya ¹	65	60	60	60	60
Slovakya ¹	50	50	50	50	50
Diğerleri ³	69	77	73	74	100
Toplam	1650	1840	1810	1840	1820

1-Tahmini , 2-Tüvenan cevher , 3-Ermenistan, Filipinler, Avustralya, Meksika, Güney Afrika, İran
Kaynak : İstanbul Maden İhracatçıları Birliği 1999 Çalıştay Raporu

Üretime Çin, Bulgaristan, Mozambik, Cezayir, İzlanda gibi ülkeler dahi edilmemiştir. Çin'in de önemli üreticilerden biri olduğu bilinmektedir (WalleceP. Bolan-1998).

1995'li yıllarda ABD, Yunanistan, Japonya ile birlikte Türkiye ana üretici konuma gelmiştir (USBM, Roskill, Metals and Minerals Annual Review-1996) [14].

4.2.3. Tüketim

Perlit tüketimini etkileyen en önemli faktör inşaat sektöründeki aktivitedir. Bu nedenle perlit talebi inşaat sektöründeki gelişme ve durgunluklara paralel bir durum arz etmektedir. İklim koşulları da yapılardaki yalıtım sistemlerinin geliştirilmesine, dolayısıyla perlit kullanımına etki eden bir diğer faktördür.

Dünyanın en büyük üretici ve tüketici konumundaki ülkelerden biri olan ABD'de 1999'da tüketilen perlitin %71'i inşaat üretim ürünlerinde, %10'u tarım agregası %9'u filtre yardımcı malzemesi, %7'si dolgu malzemesi, %3'ü diğer alanlarda kullanılmıştır (Wallece p. BolenŞubat 2000). Dünyada inşaat üretim ürünlerinde kullanılan perlitin yaklaşık %70'inin izalasyon plakaları ile tavan döşemelerinde kullanıldığı belirtilmektedir (USBM, Roskilli, Metals and minerals Annual Review - 1996) [14].

4.2.3.1. Tüketim alanları

Genleşmiş perlite ticari değer kazandıran en önemli özellik; az hacimdeki düşük yoğunluğu, fiziksel esnekliği, kimyasal sabitliği, düşük ses geçirgenliği, ateşe karşı dayanıklılığıdır.

Perlitin tüketim alanları başlıklar halinde aşağıda verilmektedir.

A) İnşaat sektörü

1. Şekillendirilmiş izolasyon malzemeleri (çatı ve zemin izolasyonlarında)
2. Perlitli Sıvalar
3. Perlit agregalı hafifi yalıtım betonu (Çimento veya alçı bağlayıcı)
4. Perlit agregalı hafifi yapı elemanları tavan kiremitleri, boru izolasyonları vs.
5. Gevşek dolgu malzemesi olarak (tavan araları zemin ve duvar boşluklarında yalıtım malzemesi olarak; silikonla özel bir işleme tabi tutularak köpük halinde)
6. Yüzey döşemelerinde (ısı ve ses yalıtıcı olarak)
7. Çimento ve alçı dışındaki bağlayıcılarla yapılan özel amaçla perlit betonları

B) Tarım sektörü

Toprağın fiziksel özelliklerini artırıcı “substrat” Maddesi olarak, gerekli uygun toprak koşullarını sağlamak topraktaki sıklılığın artmasına yardım ederek su drenajını azaltmak ve nemi muhafaza etmek, fideler için üreme ortamı oluşturmak, toprağı havalandırmak gibi nedenlerle aşağıdaki alanlarla geniş olarak kullanılır.

1. Tarla tarımında
2. Bahçe tarımı ve seracılıkta (fide yetiştiricilik, kültür tanımı gibi)
3. Çimli spor alanlarında

C) Sanayi sektörü

i)Gıda, ilaç ve kimya sanayiinde filtre yardımcı maddesi olarak

a) Gıda sanayiinde

1. Meyve sularını süzmede
2. Bitkisel yemeklik yağlarını süzmede
3. Şeker şerbeti süzmede
4. Mısır şerbeti süzmede(Glikoz /Dekstroz üretiminde)
5. Bira, şarap ve likörleri süzmede

b) İlaç ve kimya sanayiinde

1. Boyaların süzülmesinde
2. Kağıt sanayiinde (Beyaz su filtrasyonu)
3. Antibiyotiklerin süzülmesinde
4. Pektin süzmede
5. Sitrik asit süzmede
6. Soda külü eriyiklerinin filtrasyonu
7. Sodyum silikat (su cam)
8. Sülfürik asit filtrasyonu
9. Uranyum şerbeti filtrasyonu
10. Flok süzmede (Alüminyum hidroksit ve flokülasyon işlemlerinde)
11. Fosforik asit süzmede

c) Diğer süzme işlemlerinde

1. İçme suyu süzmede

2. Yüzme havuzlarının suyunu süzmede
3. Atık suları temizleme ve süzme işlemlerinde
4. Makina yağı süzmede (kullanılmış makina yağlarının rejerasyonu)

ii) İlaç ve kimya sanayiinde dolgu maddesi olarak

- a) Çeşitli ilaçlarda (insan sağlığı ilaçların veteriner ilaçları)
- b) Haşere ilaçlarında (bitki koruma vb.)
- c) Temizleyici tozlarda
- d) Gübrelerde
- e) Dinamit üretiminde
- f) Testüre örtücülüğü yüksek (yüzeyi genli) boyaların üretiminde
- g) Kozmetik sanayiinde (sabun vb.)

iii) Sanayide ısı yalıtım malzemesi olarak

- a) 1000°C ye kadar sıcaklıktaki reaktörlerin potanların vb. yalıtımında
- b) Soğuk hava depolarının yalıtımında
- c) Sıvılaştırılmış gaz tanklarının ısı yalıtımında
 1. Sıvılaştırılmış petrol gazları (LPG)
 2. Sıvılaştırılmış doğal gazlar (LNG)
 3. Sıvı oksijen
 4. Sıvı azot ve amonyak
 5. Sıvı propan, etan ve metan
 6. Sıvı soygazlar, itici gazlar (propellanlar), soğutucu gazlar (refrigeranlar vb.)

iv) Seramik ve cam sanayiinde katkı maddesi olarak

v) Metalürjide

- a) Döküm kumuna katkı maddesi olarak
- b) Dökümcülükte metalurjik flaks olarak
- c) Potadaki ergimiş metalin korunmasında
- d) Demir-Çelik sanayiinde ergimiş metalin cüruf kontrol unda
- e) Dövmede veya haddeye giden sıcak metal ingotların ısı kayıplarını

önlemede

f) Perlitli yalıtıcı refrakterlerin üretiminde

1. Seramik bağlayıcılı refrakter tuğlalar
2. Alüminyum fosfat bağlayıcılı perlit refrakter tuğla veya betonlar
3. Perlitli refrakter harçlar [14]

D) Diğer alanlardaki uygulamalar

1. Petrol, su ve jeotermal sondajlarda (çimentolama işlemini kolaylaştırıcı katkı maddesi olarak)
2. Gemi diplerini kaplama ve yalıtımında (kalafat macunları)
3. Petrol artıklarından veya diğer yağlı atıklarından kaynaklanan su kirliliğini gidermede (Bilhassa denizlerdeki)
4. Baraj göllerinde, kentlerde, açık su rezervuarlarda buharlaşmayla su kaybını önleyici olarak
5. Ambalajlamada dolgu malzemesi olarak
6. Plastik köpük ve plakalara dolgu ve katkı malzemesi olarak
7. Ucuz ve hafif plastik mobilya yapımında dolgu maddesi olarak (Bahçe sandalye ve masası)
8. Yangına karşı özellikle çelik kontrüksiyonlarda yalıtım katı olarak

Perlit genişmiş olarak kullanıldığı gibi ham olarak da geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ham perlit kimyasal bileşimi itibariyle silisli ve alüminyumlu bileşikler içerdiğinden kalsiyum esaslı bağlayıcılar ile kimyasal reaksiyona girerek hidrolik aktivite gösterir. Bu özelliği nedeniyle inşaat sektöründe geniş çapta kullanılmaktadır. Perlit çimentoya dayanıklılık kazandırmaktadır. Bunun için ham perlit kayası kırılıp öğütülüp elendiği gibi doğal olarak agrega halinde bulunan perlit kaynakları da kullanılmaktadır. Bu şekilde doğal agrega olarak bulunan perlitin ülkemizde geniş rezervleri vardır. (Erzincan, Nevşehir, Ankara civarındaki yataklarda) Ham perlit agregası hafif yapı malzemesi niteliğinde olup aşağıdaki özelliklere sahiptir.

- a) Agreganın kuru gevşek birim ağırlığı : 1,264 gr /cm³
- b) “ “ sıkı “ “ : 1,467 gr/cm³

- c) “ “ kıvam su ihtiyacı : %38
- d) “ “ su emmesi : % 6
- e) “ yaş gevşek birim ağırlığı :0,969gr/cm³
- f) “ yaş sıkı “ “ : 1.280 gr/cm³
- g) “ asit ve bazlara karşı dayanıklılığı:

1. Asitlerde çözünürlük:

- a) Hidroflorik asit (sıcak derişik) : % 94,94 Çözünür
- b) Hidroklorik asit (1/10'luk sıcak) : % 3,32 Çözünür
- c) Hidroklorik asit (1/10 N sıcak) : % 2,55 Çözünür

2. Bazlarda çözünürlük:

- a) Sodyum hidroksit (doygun sıcak çözelti) : %9,13 çözünür
- b) “ “ (1 N Sıcak) : % 8,77 Çözünür
- c) “ “ (0,1 N Sıcak) : % 2,64 Çözünür

Ham perlitin, kırılmış öğütölmüş ve tane boyutlarına ayrılmış olarak kullanım alanları şöyledir:

1- Asit ve bazlara karşı dayanıklı olduğu için özellikle kanalizasyon borularının üretiminde kullanılır.

2- İç ve dış inşaat sıvalarında

- a) Dona karşı dayanıklı olduğundan su alan inşaatlarda
- b) Çatı ve terasların su izolasyonlarında
- c) Yüzme havuzların yapımında
- d) Isı izolasyonunda sıva olarak veya briket kiremit gibi izolasyonla

hafif yapı elemanı üretiminde

3- Demiryollarında patinaj kumu olarak

4- Abresif sanayiinde aşındırıcı olarak

5- Filtre kumu ve /veya çakıllı olarak su arıtma tesislerinde (TS 4081'e uygun olarak)

6- Karayollarında asfalt dolgu malzemesi olarak

7- Dökümhanelerde atık koyulaştırıcı, metal temizleyici ve silis kaynağı olarak [14]

4.2.4. Çevre konuları

Perlit madenciliği genel olarak yerleşim alanlarından uzak bölgelerde yapıldığında ciddi bir çevre sorunu yaratmaz. İşletme anında ortaya çıkan toz ve partiküller bilahare işletilen kısımlara doldurulur. Bu nedenle herhangi bir problem söz konusu değildir. Açığa çıkan tozlar genellikle filtreler tarafından tutulduğundan bu kirlilik, çevre kirliliği oluşturmaz. ABD’de terk edilmiş açık ocaklarının son durumu ile pasa atık problemleri normal olarak değerlendirilmekte, çevreye herhangi bir sorun arz etmemektedir. Gerçekte ocakların işgal ettiği alanlar azdır ve bu alanlar da yerleşim yerlerinden oldukça uzaktadır. Aslında perlitin prosesi sırasında kimyasal işlem değil fiziksel işlemler tatbik edildiğinden üretimden kaynaklanan atıklar bulunmamaktadır. Türkiye’de de aynı durum söz konusudur. Buna rağmen Menderes’te Eti Holding İşletmelerinde açığa çıkan evsel atıklı sulardaki sızdırmaz fosseptiklerle yeraltı suyundan tecrit edilmektedir [14].

4.3. Türkiye’de Durum

4.3.1. Ürünün Türkiye’de bulunuş şekilleri

Ülkemizdeki önemli perlit rezervleri Tersiyer-Erken orta Kuvaterner yaşlı volkanik bölgelerde yoğunlaşmıştır. Genel olarak riyolitik volkanizmalarla ilgilidir. Doğu Anadolu’daki Sarıkamış perlitleri genç neojen riyolitik volkanizmaları ile ilgili olarak doğrudan bu akıntularla teşekkül etmiş, riyolit lavların, riyolitik tüf ve diğer volkanik tortular içerisinde geniş alanlara yayılmıştır. Güneydeki Mescitli Köyü civarından başlayıp Keklik Deresinin her iki tarafında yayılarak Sarıkamış yakınlarına kadar 15 km’lik bir uzanım gösterir. İç Anadolu’daki Nevşehir perlitleri ünlü Acıgöl krateri civarında plio-kuvaternere ait tali domlar şeklindedir. Ege Bölgesi perlitleri, Menderes ve Karaburun masifleri arasında kalan mesozoik bir kıvrımın miyosen riyolitik volkanizmaları ile ilgilidir. Menderes (Cuma Ovası) perlitleri Murat tepe ile Karadağ arasında yer yer kesintili olarak 10 km boyunca uzanır. Cevher yataklarının derinliği 25-90 m arasındadır [14].

4.3.2. Türkiye'deki rezervler

Türkiye perlit rezervi 4,5 milyar ton düzeyindedir. Bu rakam tahmini dünya rezervlerinin önemli bir bölümünü oluşturur. Türkiye perlit rezervinin dağılımı Tablo 4.5.'te verilmiştir [14].

Tablo 4.5. Türkiye'de perlit rezervleri (bin ton)

Bölge	Rezerv (mümkün) (Bin ton)
Ankara-Çamlıdere	8.000
Ankara-Çubuk	32.000
Ankara-Kızılcahamam	34.200
Balıkesir-Evrindi	25.000
Balıkesir-Savaştepe-Sındırgı	47.000
Bitlis-Adilcevaz-Tatvan-(Van-Erciş)	1.400.000
Çankırı-Orta	30.000
Çanakkale-Biga	3.400
Eskişehir-Seyitgazi	20.000
Erzincan-Merkez	27.000
Erzurum-Pasinler	100.000
İzmir-Bergama	16.500
İzmir-Dikili	8.000
İzmir-Foça	16.500
İzmir-Menderes (Cuma Ovası)	60.000
Kars-Sarıkamış	1.500.000
Manisa-Demirci-Soma	18.600
Manisa-Saruhanlı	18.000
Nevşehir-Acıgöl	862.000
Nevşehir-Derinkuyu (Niğde-Gölcük)	350.000
Toplam	4.576.200

NOT: Belirtilen rezervlerden ayrı olarak Kars-Göle civarında önemli ölçüde perlit varlığı bilinmektedir.

4.3.3. Tüketim

Genleşmiş perlite ticari değer kazandıran önemli bazı fiziksel özellikleri az hacimdeki düşük yoğunluğu, fiziksel esnekliği, kimyasal sabitliği, düşük ısı ve ses geçirgenliği, ateşe karşı dayanıklılığı yağ ve su tutma kapasitesidir [14].

4.3.3.1. Tüketim alanları

Ülkemiz perlit bakımından zengin kaynak ve kapasiteye sahip olmasına rağmen yurtiçi talep çok sınırlı kalmaktadır. Çok iyi bir izolasyon maddesi olan perlit iç tüketimdeki gerekli ivmeyi bir türlü kazanamamıştır.

Türkiye'deki perlit tüketiminin %60'ı inşaat, %20'si sanayi, %17'si tarım ve %3'ü diğer kullanım alanlarına ait olduğu, bu miktarlarında yıllık genleşmiş perlitin üçte biri civarında olduğu görülmektedir [14].

4.3.3.2. Tüketim miktarı

Türkiye'de 95-98 yılları arasında ortalama tüvenan perlit tüketimi 30 bin ton /yıl genleşmiş perlit tüketimi ise 100.000 m³ civarındadır. Bir ton kırılmış elenmiş perlitten ortalama 12 m³ genleşmiş perlit elde edildiği düşünülürse kırılmış elenmiş perlit tüketiminin 8000-8500 ton/yıl olduğu anlaşılmaktadır [14].

4.3.4. Üretim

4.3.4.1. Üretim yöntemi ve teknolojisi

Perlit yataklarından ham cevher üretimi açık işletme metodu ile yapılmaktadır. Yüzeyde veya yüzeye yakın geniş alan kaplayan yataklar ekonomik olarak işletilmektedir. Bazı gevşek yapılı perlit ocakları riperli dozer ile sökülebilirse de genellikle üretimde patlayıcılar kullanılır. Üretilen ham cevher fabrikalara taşınır, burada çenelik kırma veya merdaneli kırma makineleri kullanılarak kırılır ve kurutulur. daha sonra çekiçli ve çubuklu değirmenlerden geçirilir ve elekler

vasıtasıyla tane boylarına göre tasnif edilir ve torbalanır (Burada tane boyu çok önemlidir, zira birçok kullanım alanı ham cevherin tane boyutuna dayanmaktadır. En çok aranan 0,8-3 mm arasındaki tane boyudur). Belirli tane iriliğine göre tasnif edilmiş perlit, cevher kalitesine göre ön ısıtma işlemlerinden geçirilir. Bu işlem ile perlitteki su miktarı %2'ye kadar düşürülerek geliştirilmeye hazır hale getirilir. Bazı perlit cevherleri ise ön ısıtma gerektirmeyebilir. Patlatma genel olarak 760-1000°C arasında fırında ani ısıtma ile elde edilir. Tabii olarak perlitin bünyesinde bulunan su, buhar haline geçer ve bu yumuşatılmış kayaç içerisinde kabarcıklar oluşturur. Burada perlitin hacimce genişmesi ortalama olarak 4-20 mislidir. Genleştirilen perlit havalı ayırıcılardan geçilerek sınıflandırılır ve torbalanır. Genleşen perlit hafif fakat hacimce büyük olduğundan tesisler pazar alanlarına yakın yerlerde kurulmaktadır. Perlit teknolojisi daha çok makina ile ilişkisi olan yoğun bir teknolojidir. Eti Holding Menderes tesislerinde ön ısıtmalı bir teknoloji uygulamaktadır. Böylece genleştirmeden önce sıkı bağlı su oranı optimuma getirilmiş olan perlit cevherinin geliştirilmesiyle pek çok avantaj sağlanmaktadır. Bunlar;

1. Daha iri taneli perlit elde edilmektedir (İnce partikül ve toz azalmaktadır).
2. Genleşmiş perlitteki kapak gözenekler büyük oranda artmaktadır.
3. Genleşmiş ürünün kapiler su emmesi %65 düzeyinde azalabilmektedir.
4. Genleştirme fırınının verimi artmaktadır.

Eti Holding kırma, eleme, sınıflandırma ve genleştirme tesisleri kaliteli perlit yataklarına yakın yerde kurulmakla birlikte ön ısıtma sistemi ile de prosesin teknik gereklerine göre ürünleri işleyerek sabit ve yüksek kalitede üretim yapabilme olanağına sahiptir. Aynı şekilde kırma eleme ve genleştirme ünitelerinde yapılan tadilatlarla istenilen kalitede üretim gerçekleştirilmektedir [14].

4.3.4.2. Sektörde üretim yapan önemli kuruluşlar

Türkiye’de perlit işletmeciliği yapan önemli 6 firma sayılabilir.

- a) Eti-Holding- (Menderes)
- b) Perlisan Ltd.-IPM Ltd. (Bergama)
- c) Harborlite Aegean (Ege Endüstri Mineralleri) (Bergama)
- d) Silver and Baryt (Saba Madencilik) (pabalk) (Karabiga)
- e) Persa (İstanbul)
- f) Perlitaş (Bergama)

Eti Holding faaliyetlerine 1979 yılında başlamıştır. Faal olan üç ocağı Menderes, Bergama ve Demirci tesisleri’dir.

Perlisan Ltd. IMP Ltd., Türkiye’de en fazla perlit ihraç eden kuruluştur. Bergama civarında beş tane ocağı mevcuttur.

Harbolite Aegean, Kiska inşaat grubunun bir üyesidir. Bu grup Ege Endüstrisi Mineralleri Sanayii A.Ş.olarak faaliyet gösterirken ABD’deki Harborlite firması ile işbirliğine giderek adını da bu şekilde değiştirmiştir. Ocakları Bergama’da tesisleri Dikili ‘dedir.

Saba Madencilik, Pabalk Madencilik San. A.Ş adı ile faaliyet yürütürken ABD kökenli Silverand Baryte Ores Mining Co’nun Yunanistan şubesi ile birleşerek adına Saba Madencilik olarak değişmiştir. Ocakları Biga ve Balıkesir civarında, tesisleri ise Çanakkale Karabiga’dadır. Persa perlit türevleri San. Ticaret Limited Şirketi genişmiş perlit üretimi için kurulmuş olmakla beraber perlit madenciliğinde yenidir. Firmanın batı, orta ve Doğu Anadolu’da perlit sahaları vardır. Perlitaş, Perlisan’a bağlı bir kuruluştur. Tesisleri Bergama’dadır [14].

4.3.4.3. Üretim miktarı

Türkiye tuvenan perlit üretimi yıllar itibariyle Tablo 4.6.'da verilmektedir. Ortalama yıllık üretimin 150.000 ton civarında seyrettiği tablodan anlaşılmaktadır [14].

Tablo 4.6. Türkiye'de yıllara göre perlit üretim miktarı (ton)

Yıllar	Üretim Miktarı (Ton)
1994	164.582
1995	171.058
1996	157.580
1997	103.416
1998	124.312
1999	142.061

Kaynak : DİE Maden İstatistikleri

BÖLÜM 5. ZEOLİT

5.1. Tanımı

Zeolit, kelime olarak "Kaynayan Taş" anlamındadır; 1756 yılında İsveçli mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt tarafından bulunmuştur. Zeolitler, milyonlarca yıl önce oluşan doğal minerallerdir. Volkanik küllerin su ortamında değişime uğraması sonucunda oluşurlar. Zeolit mineralleri, birbirine oksijen atomlarını paylaşarak bağlanan tetrahedral AlO_4 ve SiO_4 'in sınırsız uzayabilen üç boyutlu ağından oluşan aluminosilikat yapıdadır. Yapıları bal peteği, kafese benzeyen, değişebilir katyonlar ve su ihtiva eden mikro gözenekli malzemelerdir. Bu özellik zeolitlerin seçimli adsorbsiyon, moleküler elek ve katalitik kullanım alanları gibi uygulamalarda değerlendirilmesini sağlar. Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur. Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır [15].

Zeolitler üzerine yapılmış ilk çalışmalar aşağıda sıralanmıştır . 1840 yılında Damour Zeolitini, kristal yapıda bir değişiklik olmadan tersinir olarak dehidrate olduğunu buldu. Eichorn 1858 yılında zeolitlerin tersinir olarak iyon değiştirme özelliğine sahip olduğunu gösterdi. 1896 yılında Friedel, dehidrate zeolitini alkollerle, Grandjen 1909 yılında dehidrate şabazitin NH_3 , hava ve hidrojen gibi molekülleri adsorpladığını gösterdiler. 1925 yılında Weigel ve Steinhoff, dehidrate şabazitin su, metil alkol, etil alkol ve formik asiti hızla adsorpladığını fakat aseton, eter ve benzeni kristal bünyenin dışında tuttuğunu tespit etmişlerdir. 1927 yılında X ışınlarının, minerallerin tesbitinde kullanılmaya başlanmasından sonra 1930 yılında Taylor tarafından ilk kez zeolitini (analsim) kristal yapısı belirlendi. 1932 yılında ilk kez Mc

Bain tarafından, zeolitler için "moleküler elek" terimi kullanıldı. Böylece 1930' lu yılların ortalarında literatür, zeolitlerin iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve yapısal özelliklerini tanımış oldu. Adsorpsiyon, iyon değiştirme ve moleküler elek gibi farklı özelliklere sahip şabazit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin, o yıllarda sadece volkanik kayaç çatlak ve oyuklarında var olduğunun kabul edilmesi sebebiyle geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalacağı düşünülmüş ve bu nedenle de sentetik zeolit üretimi fikri gelişmiştir. Daha sonra ilk sentez ve adsorpsiyon çalışması Barrer'in öncülüğünde 1940'lı yıllarda başlamıştır. 1949-1954 yılları arasında Union- Carbide (USA) firmasının Linde bölümünde R.M.Milton ve D.W.Breck, ticari öneme sahip zeolit-A, zeolit-Y ve zeolit-X olarak bilinen yapay zeolitleri keşfettiler. 1954'te Union-Carbide firması keşfettiği bu sentetik zeolitleri gaz ayırımları ve saflaştırılmasında kullanılacak yeni bir endüstriyel malzeme olarak düşünmüş ve ilk kez soğutucu gaz ve doğal gazların kurutulmasında kullanmışlardır [16].

Tablo 5.1. Zeolitlerin ilk sınıflandırma şekli

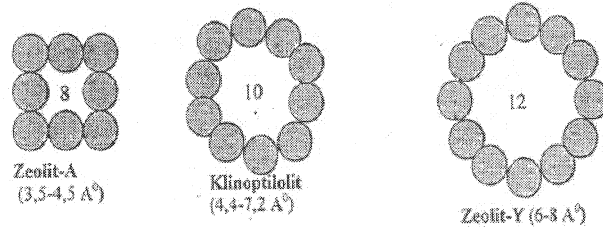
Mineral grubu ve adı	İdeal formülü
A) Üç boyutlu yapıya sahip mineraller Analsim Şabazit Harmotom Lcvinit Mordenit	$\text{Na Al Si O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ca}, \text{Na})_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_{14} \text{ O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ba}, \text{K})_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_5 \text{ O}_{14} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca Al}_2 \text{ Si}_3 \text{ O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_{10} \text{ O}_{24} \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$
B) Tabakalı yapıda olanlar Epistilbit Stilbit Höylandit	$\text{BaAl}_2 \text{ Si}_6 \text{ O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca Al}_2 \text{ Si}_6 \text{ O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ca}, \text{Na})_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_6 \text{ O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
C) Fiber yapıda olanlar (zincirler zayıf bağlıdır) Edingtonit Mezolit Natrolit Skolesit Tomsonit	$\text{Ba Al}_2 \text{ Si}_3 \text{ O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ma}_2 \text{ Ca}_2 \text{ Al}_6 \text{ Si}_9 \text{ O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ca}, \text{Na})_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaAl}_2 \text{ Si}_3 \text{ O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_3 \text{ O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tablo 5.1. (Devam) Zeolitlerin ilk sınıflandırma şekli

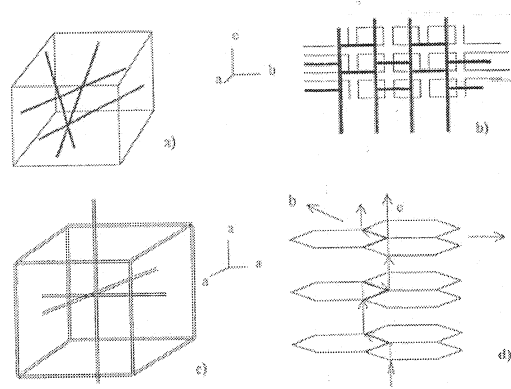
D) Sınıflandırılmamış mineraller	
Brcvvsiterit	$(\text{Sr,Ca,Ba}) \text{Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Fajusit	$(\text{Ca,Na})_2 \text{Al}_2 \text{Si}_5 \text{O}_{14} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Gismondin	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_8 \text{O}_{22} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Filipsit	$(\text{Ca,K})_2 \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot (4-0.5)\text{H}_2\text{O}$
Lömونتit	$\text{Ca Al}_4 \text{Si}_{12} \text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tablo 5.2. Zeolitlerin, halkalarındaki tetrahedral sayısına göre kanal açıklıkları

Tetrahedral Sayısı	Maksimum Kanal Açıklık Boyutu
4	1,6
6	1,8
8	4,3
10	6,3
12	8
18	15



Şekil 5.1. Zeolitlerde 8-10-12 tetrahedralli halkadan oluşan kanal boyutları



Şekil 5.2. Zeolitlerden kanal sistemleri a) Bir yönlü kanal (Analsim) b) İki boyutlu kanal (Mordenit) c) Birinci tip üç boyutlu kanal (Zeolit-A) ve d) İkinci tip üç boyutlu kanal (ofretit)

Tablo 5.3. Zeolitlerdeki yapısal oksijenler arasındaki uzaklığın Si/Al oranına göre değişimi

Zeolit	Si/Al	O-O arasındaki ortalama uzaklık (Å ⁰)
Natrolit	1,50	2,73
Edingtonit	1,50	2,73
Levinit	1,86	2,70
Şabazit	2,08	2,70
Stilbit	2,48	2,67
Mazzit	2,71	2,68
Höylandit	2,85	2,67
Stellerit	3,50	2,65
Klinoptilolit	4,57	2,65

5.2. Doğal Zeolitler

5.2.1. Oluşumu

Crönsted'in 1756 yılında stilbit mineralini keşfetmesinden itibaren 150 yılı aşkın bir süre boyunca zeolitlerin, doğada sadece bazaltik kayaların çatlak ve oyuklarında varıldığı sanılmıştır. Fakat zeolit oluşumunun sadece buralarda değil, aynı zamanda volkanik kökenli sedimanter kayalarda da bulunduğu ilk defa 1928 yılında Ross tarafından tesbit edilmiştir. Ross analsim içerikli Arizona (USA) göl sedimanlarının, tuzlu göl suyunun volkanik kül üzerine etkisiyle oluştuğunu ifade etmiştir. Daha sonra X ışınlarının ince taneli (1-5 µm) sedimanların analizlerinde kullanılmaya başlanmasıyla bir çok zeolit mineralinin sedimanter kayalarda, alkali ortamdaki volkanik kül partiküllerinin diyajenezi sırasında oluştuğu ortaya çıkmıştır. Böylece, önceleri özellikle adsorban ve iyon değiştirici uygulamalar için ticari anlamda pek değer taşımayan şabazit, erionit, klinoptilolit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin ticari açıdan da işletilebilir ve kullanılabilir olduğu ortaya çıkmıştır.

Zeolitler oluşum bakımından iki ana gruba ayrılabilir:

1. Volkanik Zeolitler
2. Sedimanter Zeolitler

Volkanik Zeolitler : Bazaltların oyuklarında ve çatlaklar boyunca yerleşmiş zeolitler, mağmatik aktivitenin son aşamasını temsil eden sıvı çözeltilerin etkisiyle kristal hale gelmişlerdir. İrlanda'daki antrim bazaltları üzerine yapılan çalışmada zeolit minerallerinin lav tabakasıyla yatay bir zonlanma meydana getirdiği görülmüştür. Buradaki zeolit oluşumu, lav akıntısının uzun mesafelere fıskırdıktan sonra bir yerde toplanıp, sıcaklık oluşumuna izin verecek şekilde yavaş yavaş çökerek belli bir kritik çökme kalınlığına eriştikten sonra meydana gelmektedir. Zeolitlenme, lav ile kısmen sıcaklık veren hidrasyon reaksiyonlarından ve kısmen de yer altı sıcaklığı etkisiyle ısınmış olan meteorik suyun reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Antrim bazaltlarının derinliği yaklaşık 800 m' dir ve burada en çok bulunan zeolit minerali şabazitdir. Diğer mineraller filipsit, stilbit ve levinitir.

Sedimanter Zeolitler : Sedimanter kayalarda genelde volkanik esaslı sedimanların göl suyu veya yüzey suyu ile değişimi sonucu oluşmuş önemli zeolit mineralleri analsim, klinoptilolit, mordenit, filipsit, erionit, lömontit, şabazit, wairakit ve ferrierittir. Sedimanter kayalardan zeolit minerallerinin oluşumu ana kayanın kimyasal bileşimine, yataklanma sırasında ve sonrasındaki suyun kimyasına, jeolojik yaşa, gömülme derinliğine, ortam sıcaklığına ve basıncına bağlıdır. Mesela klinoptilolit gibi yüksek silis içerikli zeolitler yüksek silikalı kayalardan, analsim ve filipsit gibi düşük silika içerikli zeolitler daha çok bazik veya düşük silikalı kayalardan oluşmaktadır. Ayrıca mineral içeriği de pH değerine, tuzluluk oranına, sudaki çözünmüş iyon bileşimine bağlıdır. Mesela pH'nın 7,5-8,1 arasında olduğu deniz suyu ortamlarında silikat camı milyonlarca yıl boyunca altere olamazken, aşırı bazik sodyum karbonatlı göllerde (pH 9,1-9,9) birkaç on bin yıl içerisinde alterasyon gerçekleşmektedir. pH gibi volkanik camların zeolite dönüşümünü etkileyen bir diğer parametre de sudaki tuzluluk oranıdır. Mesela analsim, tuzluluk oranı yüksek sodyum karbonatlı ortamda daha çok oluşurken, klinoptilolit az tuzlu ortamlarda oluşmaktadır [16].

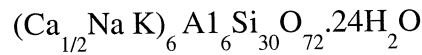
Tablo 5.4. Bazı doğal zeolitlerin özellikleri ve genel anlamda uygulama alanları

Zeolit	Kanal Tipi	En Büyük Kanalin Açıklığı (Å ⁰)	Boşluk Hacmi (%)	İyon Değiştirme Kapasitesi Meq/g	En Önemli Uygulama Alanları
Analsim	6'lı Halkalı	2,8x3,5	18	2,6	İyon Değiştirici
Klinoptilolit	10'lu Halkalı	7,2x4,4	34	2,16-5,3	İyon Değiştirici, Adsorban
Şabazit	8'li Halkalı	4,1x3,7	47	1,4-2,8	Adsorban, İyon Değiştirici
Erionit	8'li Halkalı	5,2x3,6	35	3-4	Adsorban, İyon Değiştirici
Ferriert	10'lu Halkalı	5,4x4,2	28	3,2-6,2	Adsorban, İyon Değiştirici
Mordenir	12'li Halkalı	7x6,7	31	4,4-5,5	Adsorban
Filipsit	8'li Halkalı	2,8x4,8	28	1,3-2,9	Adsorban, İyon Değiştirici

5.3. Klinoptilolit

5.3.1. Klinoptilolit cevherinin özellikleri

Klinoptilolit, lamel yapılı zeolitler sınıfında gösterilen yüksek silika içerikli bir mineraldir. İkincil yapı birimine göre 7. grupta yer almaktadır. Tipik birim hücre formülü genel olarak aşağıdaki gibi verilir.



Doğal klinoptilolit ve hölandit aynı kristal yapıya sahip fakat fiziksel ve kimyasal özellikleri değişik iki zeolit mineralidir. Bu zeolitlerin X ışını diyagramları hemen hemen birbirinin aynısı olduğundan bu metod ile ayırt edilmeleri imkansızdır. Klinoptilolit silika bakımından hölandite göre daha zengindir, ve sıcaklığa karşı daha fazla dayanıklıdır. Hölandit ısıtıldığında 230°C' de Hölandit B diye isimlendirilen

başka bir faza geçmekte ve 350°C'de tamamen amorflaşmaktadır. Buna karşılık klinoptilolit 700°C'ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir. Bu iki zeolit mineralini ayırt etmek için ısıya karşı dayanıklılık deneyleri yapmak gerekmektedir. Klinoptilolit kristal yapısı monokliniklidir. Dört, beş ve altı elemanlı dörtyüzlü halkaların oluşturduğu katmanlardan meydana gelir. Katmanlar ac düzlemi üzerindedir ve oksijen köprüleri ile birbirlerine bağlanmıştır. Bu şekilde katmanlar arasında iki boyutlu, kesişen kanallar oluşur. Bu kanallara girişler iki çeşit eliptik pencereler yolu ile olur. Bu pencerelerden bir tanesinin boyutları $7.93.5 \text{ \AA} \times$ diğerinin $4.4 \times 3.0 \text{ \AA}$ dolayındadır. Klinoptilolit zeolitinin farklı kanal boyutlarına bağlı olarak adsorplama olayında farklı molekül eleme özellikleri gösterir.

Doğal zeolitlerin kanal ve gözeneklerinde bulunabilecek geçişi engelleyen amorf maddeleri asit ile yıkayarak zeoliti aktifleştirmek bazı durumlarda mümkün olmaktadır. Ayrıca aside karşı dayanıklı doğal zeolitler kükürt dioksit, hidrojen sülfür ve karbondioksit gibi gazların tutulmasında ve klor gibi asidik gazların tutulması ve kurutulması uygulamalarında avantajlı duruma sahip olabilirler.

Klinoptilolit'te SiO_2 mol oranı genellikle 8,5 ila 10,5 arasında değişmektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi klinoptilolit 700 °C'ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir. Zeolitlerde silika / alumina oranı arttıkça termal, hidrotermal asit kararlılığının arttığı bilinmektedir. Klinoptilolit silika bakımından zengin bir zeolittir ve asit ile muamelesi sonucunda ilginç adsorpsiyon özellikleri olan molekül elekler üretilir. Bir zeolitin asitle muame edilmesine rağmen kristal yapısını koruyabilmesi başka açılardan da önem taşır.

Knowlton ve çalışma arkadaşları klinoptilolit gözeneklerinde bulunan üç tip su molekülü tanımlamıştır. Bunlar dış su, zayıf bağlanmış zeolitik su ve sıkı bağlanmış zeolitik su olarak gruplandırılmıştır. Dış su, toz haldeki örneğin yüzeyinde adsorplanmıştır ve ortamdan ısı etkisi ile 75 °C sıcaklıkta ayrılabilirler. Diğer su moleküllü tiplerinin ise katyon konumlarının yanı sıra gözeneklerde bulunan belirli su moleküllü konumlarını da işgal edebildikleri belirlenmiştir. Sıkı bağlanmış zeolitik su molekülleri kristal yapıyı 271 °C sıcaklıkta, zayıf bağlanmış su molekülleri kristal yapıyı 171 °C sıcaklıkta terk etmektedir.

Klinoptilolit deniz dibi birikimlerinin en başta gelen bileşenlerinden biridir. Kapalı sistemlerde yüksek tuzluluğa sahip bazik gözenek suları, ortamda bulunan camsı bileşenlerle reaksiyona girerek klinoptiloliti oluştururlar. Bu tip sistemlerde klinoptilolitin yanısıra kil mineralleri, camsı malzeme ve analsim de oluşmaktadır. Açık sistemlerde klinoptilolit, yağmur sularının tabakaları aşarken gözenek sularını tuzlandırması ve bu suların volkanik kökenli camsı malzeme ile reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Derinliğin artması ile tuzluluk artacağından farklı mineraller de oluşabilmektedir. Bu tip sistemlerin dikey kesitlerinde derinliğin artmasıyla sırasıyla camsı malzeme, montmorillonit, klinoptilolit, analsim ve feldspar oluşumuna rastlanır. Klinoptilolit oluşum sistemlerinin en yaygınlarından biri olan deniz dibi birikimlerinde, klinoptilolit, riyolit volkanik camların yüksek basınç altında dönüşmesi sonucu oluşmaktadır [16].

5.3.2. Klinoptilolitle ilgili çalışmalar

Doğal zeolitler arasında iyon değişim özellikleri ile en çok ilgi çeken zeolit klinoptilolittir. Bu ilgi klinoptilolitin radyoaktif atık sulardan Cs^{137} ve evsel atık sulardan NH_4^+ uzaklaştırılmasında yüksek performans göstermesinden kaynaklanmaktadır.

Klinoptilolitin bu özellikleri, Ames'in bu zeolitin yüksek Cs^{137} seçiciliğine sahip olduğunu ortaya çıkardığı öncü çalışmalarla belirlenmeye başlamıştır. Daha sonra klinoptilolitin evsel atıksulardan amonyum iyonlarını uzaklaştırmadaki başarısı gözlenmiştir. Barrer'in çeşitli alkilamonyum katyonları ile gerçekleştirdiği iyon değişim deneyleri ile Na klinoptilolitin sterik ve iyon eleme özelliklerini ortaya çıkarmıştır. Chelishchev, endüstriyel atıksulardan Pb, Cu, Cd, Zn ve Co gibi metal katyonların giderilmesinde klinoptilolitin iyon değiştirici olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir.

Klinoptilolitin radyoaktif, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılabilirliği çok sayıda araştırmanın konusu olmaya devam etmektedir. Adsorpsiyon özellikleri iyon değiştirici özellikleri kadar ticari önem kazanmamış olan klinoptilolit, gaz akımlarının arıtılmasında, kurutulmasında ve ayrıştırılmasında

kullanılma potansiyeline sahiptir. Klinoptilolit ve katyonik formlarının, gaz saflaştırılması ve kurutulmasında, hava ayrıştırılmasında, baca gazlarının temizlenmesinde, kömürün gazlaştırılmasında ve benzeri proseslerde kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

Çeşitli gaz ve organik buharların bu zeolit üzerindeki adsorpsiyon ve difüzyon özellikleri ile klinoptilolit gaz kromatografik yöntemlerde kullanımına yönelik özellikleri de çeşitli araştırmalara konu olmuştur. Klinoptilolit en az araştırma konusu olmuş özelliği katalitik özelliğidir. Bir çok çalışmada klinoptilolit, alkil aromatik dönüşümünde ve ksilen izomerizasyonunda klinoptilolit sentetik zeolitlerden daha etkin olduğu öne sürülmüştür.

Klinoptilolit kimyasal ve mineralojik analizi ve bazı fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir [16].

Tablo 5.5. Klinoptilolit kimyasal analizi (%)

SiO ₂	71,9
Al ₂ O ₃	12,4
Fe ₂ O ₃	1,21
K ₂ O	4,46
MgO	0,83
Na ₂ O	0,28
CaO	2,54
TiO ₂	0,089
P ₂ O ₅	0,02
Kızdırma Kaybı	6,20
Toplam	99,9

Tablo 5.6. Klinoptilolit mineralojik özellikleri (%)

Klinoptilolit	80-95
Feldspat	0-5
Montmorillonit	0-5
Kuartz	0-5
Volkanik Cam	5-10

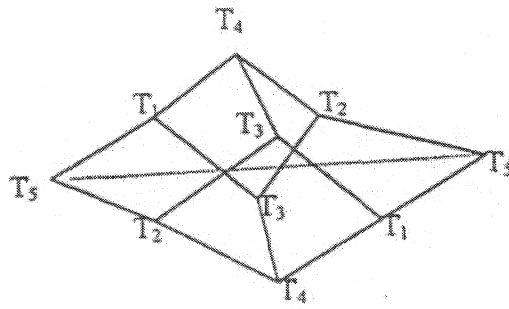
Tablo 5.7. Klinoptilolitin fiziksel özellikleri

Yığın yoğunluğu	850-1000 kg/m ³
Birim hacim ağırlığı	1150-2250 kg/m ³
Görünür porozite	%39,4- 44,2
Su emme, öğütülmüş	%95-135
Termal dayanıklılık	700 °C'ye kadar
Yağ emme	66- 72 cm yağ/100 g
Beyazlık	%77,5-82,5
Aşındırma	20-37
Katyon değişim kapasitesi	1,4 -1,8 meq/g

5.3.3. Kristal yapısı ve katyonların yerleşimi

Breck 'e göre klinoptilolitin birim hücre formülü $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30} \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$, Gottardi ve Galli 'ye göre ise $(\text{Na},\text{K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 'dur . İki formül arasındaki fark yapıdaki su molekülü miktarından kaynaklanmaktadır. Klinoptilolit 7 gruba ayrılan zeolitler içerisinde yedincisi olan höylandit (kompleks 4-4-1) grubuna dahil bir doğal zeolit mineralidir. Yapıda sodyumdan başka en çok bulunan diğer katyonlar Ca, K ve Mg'dur. Kristal yapıda temel birim olan SiO_4 ve AlO_4 tetrahedralleri birleşerek ikincil yapı birimi (SBU) diye ifade edilen kompleks 4-4-1 halkalarını oluşturur. Bu ikincil yapı birimlerinin farklı şekillerde birleşmesi ile sekizli (8 adet TO_4 tetrahedrali içeren) ve onlu (10 adet TO tetrahedrali içeren) halkalardan oluşan iki boyutlu kanallar (boşluk sistemleri) meydana gelir ve böylece klinoptilolitin kristal yapısı tamamlanmış olur.

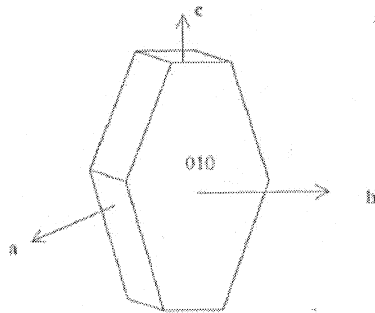
Kristal yapıdaki toplam boşluk hacmi %34 olup Si/Al oranı ise 2,7-5,3 arasındadır. Yapıda yer alan her bir AlO_4 tetrahedrali bünyeye negatif bir yük kazandırmakta olup bu negatiflik kanallara yerleşen bir veya iki değerlikli katyonlarla dengelenir [16].



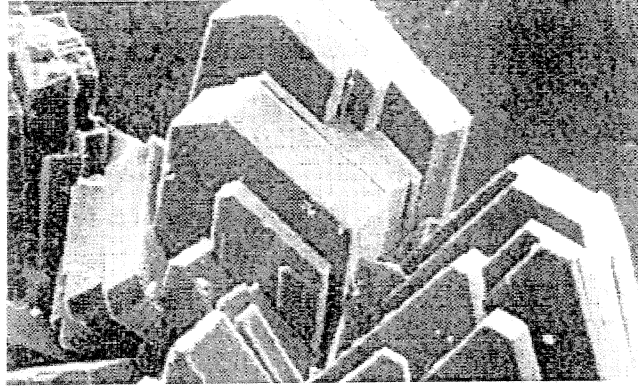
Şekil 5.3. Klinoptilolitin kristal yapısını oluşturan 4-4-1 halkalarının bağlantısı

5.3.4. Termal özellikleri

Klinoptilolit bünyesindeki su içeriği maksimum %27'ye kadar çıkmakta olup ,bu su molekülleri yapıda üç tip te bulunmaktadır. Birinci tip su molekülleri tane yüzeylerindeki yüzey sularıdır ki bunlar 75°C civarında ortamdan uzaklaşmaktadır. Diğerleri ise zayıf bağlı zeolitik su ve sıkı bağlı zeolitik su molekülleridir. Zayıf bağlı zeolitik su molekülleri onlu halkalı A kanalındaki M1 konumunda yer alan Na iyonuna bağlı su molekülleridir ve 171°C civarında yapıdan uzaklaşır. Kuvvetli bağlı olanların büyük bir kısmı 271 °C civarında yapıdan uzaklaşmaktadır [16].



Şekil 5.4. Klinoptilolitin birim hücre koordinat sistemi ve dilinim düzlemi



Şekil 5.5. Klinoptilolit kristallerinin SEM fotoğrafı

5.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin başlıca kullanım alanları olan iyon değişikliği yapabilme, adsorbsiyon ve buna bağlı elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmasına neden olmuştur.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden yararlanılan alanlar 5 bölümde toplanabilir:

1. Tarım ve Hayvancılık
2. Kirlilik Kontrolü
3. Enerji
4. Madencilik ve Metalürji
5. Diğer Kullanım Alanları

5.4.1. Tarım ve hayvancılık

Zeolitli tüfler gübrelerin kötü kokusunu giderilmesi, içeriğini kontrol edilmesi ve asit volkanik toprakların pH'ının yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardır kullanılmaktadır.

a) Gübreleme ve toprak hazırlanması

Doğal zeolitler yüksek iyon değişirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın

biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin kullanılması ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorbladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pişme ve sertleşmeyi de önlemektedir. Ayrıca fazla sulama nedeniyle oluşan mantari hastalıkların da önüne geçtiği belirlenmiştir.

b) Tarımsal mücadele

Doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve adsorblama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır.

c) Toprak kirliliğinin kontrolü

Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydalanılmayıp, aynı zamanda besin zincirlerinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolit radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan Sr^{90} miktarının büyük ölçüde azaldığı da saptanmıştır.

d) Besicilik

Yemlerine zeolit ilave edilen tavuk, domuz ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcaları klinoptilolit ve mordenittir.

e) Organik atıkların muamelesi

Bu alanda kullanılan doğal zeolitler, dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkıların oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşullar yaratılmaktadır. Özellikle klinoptilolit ile muamele edilen gübreler (özellikle tavuk gübresi) çok kısa zamanda kullanılabilir ve daha zengin içerikli olmaktadır.

f) Su kültürü

Göl ve göletlerde biyolojik artıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde doğal zeolitler, özellikle de klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımının temininde de yararlanılmaktadır.

5.4.2. Kirlilik kontrolü

Zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır.

a) Radyoaktif atıkların temizlenmesi

Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr^{90} , Cs^{137} , Co^{60} , Ca^{45} gibi izotoplar zeolitlerle tutulabilmektedir. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır.

b) Atık suların temizlenmesi

Şehirlerin ve endüstri tesislerinin atık sularında bulunan azot bileşikleri (özellikle amonyum), metal iyonları (Pb, Cd, Fe, Cu, vb.) atıldıkları ortamlarda yeraltı ve yerüstü sularını kirletmekte ve bu ortamların gerek temiz su gerekse kullanma suyu olma özelliklerini yok etmektedir. Ayrıca bu sularda yaşayan balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmakta ve bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örn. Pb^{++}), zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır. ABD ve Japonya'da çoğu şehir ve endüstriyel atık suları klinoptilolit kullanılarak temizlenmektedir.

c) Baca gazlarının temizlenmesi

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO_2 , SO_2 ve diğer kirletici gazlar, zeolitlerin adsorblayıcı özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve

klinoptilolit bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği, yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur.

d) Petrol sızıntılarının temizlenmesi

Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, genleştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0.5 gr/cm^3 ve yağ adsorblama kapasitesi 0.97 gr. olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır.

e) Oksijen üretimi

Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına, yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliği neden olmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken, kapalı bir mekandaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorblama özelliklerinden yararlanarak bu ortamlara oksijence zengin hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle şabazit de kullanılabilir görünmektedir.

f) Çöp deponi alanları

Düzenli çöp deponi alanlarının en önemli kesimleri zemin ve zemin stabilizasyonudur. Zeminde kullanılacak astar malzemenin zemini sağlamlaştırıcı, geçirgen olmayan bir yapı göstermesi istenir. Bunun için çoğunlukla, geçirgenliği az olan killer kullanılır. Killerin zamanla şişerek jelleşmesi ve asit ortamlardan etkilenmesi nedeniyle sorunlar yaşanabilmektedir. Yapılan araştırmalar betonit türü killerle klinoptilolit türü zeolitlerin birlikte kullanılmalarının hem zemin kararlılığına olumlu etki yaptığını hem de daha ince astar malzemesi ile zemin oluşturulabileceğini göstermiştir. Aynı zamanda zeolit, sızabilecek sulardaki zararlı iyonları tutarak filtre görevi görmektedir.

5.4.3.Enerji

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı, petrol ve kömür yanında, nükleer enerji ve güneş enerjisi gibi kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi sırasında doğal zeolitlerden yararlanılmaktadır.

a) Kömürden enerji eldesi

Kömür ihtiyacının gün geçtikçe artması, kaliteli ve kolay işletilebilir rezervlerin azalması, çok derinde bulunan veya kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tür yataklarda, kömür yer altında yakılarak gazlaştırılır ve elektrışk enerjisine çevrilir. Bu alanda zeolitler, kömürün yeraltında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan SO₂'nin yanında patlayıcı özellikteki azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilir. Ancak yaygın değildir.

b) Doğal gazların saflaştırılması

Zeolitler, 1969 yılından beri kirlili veya saf olmayan doğal gazlardan CO₂'nin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

c) Güneş enerjisinden faydalanma

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su alıp verme özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerden güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görölmektedir.

d) Petrol ürünleri üretimi

Burada genellikle, adsorbsiyon kapasiteleri ve etkin gözenek çapları doğal zeolitlere göre daha yüksek olan sentetik zeolitler kullanılmakla birlikte, petrol ve gaz içeren alanların aranması ve paleoortam koşullarının belirlenmesinde önemli bilgiler veren doğal zeolitler, petrol ve gaz üretimi ile bunların rafinasyonunda bazı özel uygulamalarda kullanılabilir. Doğal gazlardan, su ve CO₂, mordenit, şabazit

ve klinoptilolit kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmiştir.

5.4.4. Madencilik ve metalurji

a) Maden yataklarının aranması

Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da kullanılabilir. Japonya'da tüflü kumtaşlarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit-hölanditli seviyelerle bağıntılı olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde ise zeolitli tüflerin borat oluşumları dikkati çekmektedir.

b) Metalurji

Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalurjik faaliyetlerden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak artırılabilir. Ayrıca pirometalurji sanayinde CaCO_3 ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları %90 oranında yok edebilmektedir.

5.4.5. Diğer kullanım alanları

a) Kağıt endüstrisi

Yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, kağıt endüstrisinde dolgu malzemesi olarak gittikçe daha fazla kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıt, normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır. Klinoptilolit -10 mikrona kadar öğütüldüğünde aşındırma endeksi %3'ten az, parlaklığı 80 civarında bir malzeme özelliği kazanır. %28 zeolit tozu katılmış bir karışımdan klasik kağıda göre çok daha hafif kağıt üretimi mümkündür.

b) İnşaat sektörü

Puzzolan çimento ve beton: Zeolitik tüf yatakları birçok ülkede puzzolanik hammadde olarak kullanılmaktadır. Zeolit puzzolanlar, son beton ürününün daima yeraltı su korozyonuna maruz kalacağı hidrolik çimentolarda önemli uygulamalar bulmaktadır. Zeolitlerin sulu altyapılarda kullanılacak puzzolan çimento üretiminde kullanılması, yüksek silis içermeleri nedeniyle betonun katılaşma sürecinde açığa çıkan kirecin nötrleşmesini sağlayabilmektedir. Hafif agrega: Perlit ve diğer volkanik camlar gibi, doğal zeolitler de genişlemeye uygundur. Genleştirilmiş zeolitlerin sıkışma ve aşınmaya karşı dayanımı daha yüksek olup, genleştirilmiş hafif agrega üretilmektedir. Boyutlandırılmış taş: Zeolitik tüfler, düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, sıkı-sağlam yapıdadırlar. Kolayca kesilip işlenebilmeleri ve hafiflikleri ile yapı taşı olarak kullanılırlar. Birçok ülkede uzun yıllardır bu amaçla kullanılan devitrifiye volkanik küller ve değişime uğramış tüflerin zeolit içerikli olduğu son yıllarda anlaşılmıştır.

c) Sağlık sektörü

Doğal zeolitler sağlık alanında çeşitli şekillerde kullanılmakla birlikte, bunlar arasında en önemlisi klinoptilolitin florürlü diş macunlarında parlatici katkı maddesi olarak kullanılmasıdır. Klinoptilolitler Küba'da ülser ve ishal tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır. Bu konuda alınmış patentleri bulunmaktadır. Ayrıca kesik türü yaralanmış hayvanların tedavisinde yaranın enfeksiyon kapmaması için toz olarak kullanılmaktadır.

d) Deterjan sektörü

Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu nedenle katkı maddesi olarak sentetik zeolitler fosfatların yerine kullanılmaktadır. Son yıllarda doğal zeolitlerin de bu alanda kullanılmasına yönelik bazı çalışmalar devam etmektedir [17].

Tablo 5.8. Zeolit kullanımlarının özeti

Adsorpsiyon Alanları	Kataliz Alanları
Eleme özelliğine dayanan ayrımlar Seçiciliğe dayanan ayrımlar Karışımların ayrılması	Hidrokarbon dönüştürme Alkilleme Kraking
Kurutma	Hidrokraking
Soğutucular	İzomerizasyon
Kriyosorpsiyon Dehidrojenasyon	Hidrojenasyon
İyon Değişimi Alanları	Şekil Seçici Refonlar
NH ₄ ⁺ giderimi	Dehidrasyon
Metal ayrımları, su arıtımı	Organik kataliz
Radyoizotop giderme ve depolama Deterjan katkısı	Anorganik reaksiyonlar H ₂ S yükseltgenmesi
Su kültürü NH ₄ ⁺ giderme İyon değiştirici gübre yapımı Hayvan beslenmesi	NO ₂ indirgenmesi CO ₂ indirgenmesi

5.5. Klinoptilolitin Kullanım Alanları

Klinoptilolitlerin amonyum, NH₄⁺ iyonlarına karşı büyük seçiciliği ve yüksek amonyum değişim kapasitesi nedeniyle atıksuların amonyumdan arındırılmasında kullanılmaları önemlidir. Şehir ve endüstri atıksularını temizleme tesislerinde hızlı filtre olarak kullanılan kuvars kumu yerine Klinoptilolitli tüf kumu önerilmiş ve bu tür kum filtresinin sudan Fe, Al, bakteri ve diğer kirleticileri hızlı kuvars filtrelerinden daha etkili olarak temizlediği kaydedilmiştir. Bundan başka yine bu özelliklerinden dolayı Klinoptilolit kullanımı tarım alanında büyük potansiyele sahiptir. Klinoptilolitli tüfler toprağa N ve K temin eden yavaş gübre verici olarak değerlendirilmektedir. Klinoptilolit NH₄⁺ 'e karşı seçici olduğundan topraktaki NH₄⁺ ün akararak gitmesini önler. Zeolit kanalları içindeki amonyum, nitratlaştırıcı bakterilere kapalı olmasından dolayı oksitlenerek azot okside dönüşmez, böylece amonyum kaybı önlenir. Ayrıca kanallar amonyum haznesi gibi davranır ve amonyum zehirlenmesi azalır.

Na'ca zengin zeolitler ile toprağın düzenlenmesinde iyi sonuç alınamayacağı, çünkü serbest kalan fazlaca miktarda Na^+ iyonlarının zehirleyici ve ozmotik problemler çıkaracağı belirtilmiştir. Buna karşın K'ca zengin klinoptilolitlerin yavaş K veren gübre gibi davrandığı bildirilmiştir.

Klinoptilolitlerin Ca^{+2} veya K^+ ile ön işlem yapıldıktan sonra kullanılmaları ile daha iyi sonuç elde edilmektedir. Ayrıca balıkların yaşadığı kapalı ya da dolaşımli su tanklarında dışkıların ve yem artıklarının ayrışması ile amonyum azotu ortaya çıkar ki bu madde balıklar için zararlıdır ve ölüme yol açmaktadır. Bu gibi durumlarda balık yetiştirilen havuzlarda su düzenleyicisi olarak klinoptilolit kullanılmaktadır.

Şehir ve sanayi atık sularının yanı sıra, sulama ve sel suları nehir ve gölleri kirletmektedir. Bu kirlenmede en önemli yeri hayvan dışkıları ve azotlu gübreler oynamaktadır. Bu durumu önlemek için özellikle Japonya'da, hem doğal hem de suni gübreler tarım alanlarında öğütülmüş klinoptilolitle karıştırılarak kullanılmaktadır. Böylece, bir taraftan azotun fazlası tutularak zararsız hale getirilmekte, diğer taraftan da gübre kullanımında tasarruf sağlanmaktadır [16].

5.6. Zeolitlerde Adsorbsiyon

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri daha önce de bahsedildiği gibi, bal peteğine benzeyen mikro gözenekli bir yapıya sahip olmasıdır. Mikro pencerelerle birleştirilerek bir boşluk veya kanal sistemi oluşturan bu mikro gözenekler, normal oda sıcaklığında su ile dolu durumdadır. Zeolitik su olarak anılan bu su, zeolitler ısıtıldığında yapıdan uzaklaşır ve bu olay, diğer bazı su minerallerinin aksine, zeolitlerin önemli bir kesiminde kristal yapıda önemli bir değişikliğe neden olmaz. Genellikle $350-400\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılarak buharlaştırılan suyun kristal yapıda oluşturduğu boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükteki gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Ancak zeolitler, diğer mikro gözenekli yüzey soğuruculardan (silika jel, aktif karbon, ve alümina gibi) farklı olarak homojen bir mikro pencere veya kanal giriş çapına sahiptir. Bu nedenle, bir gaz veya sıvı karışımından sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük olanlar zeolit yapısının dışında kalır. Si/ Al oranı ve katyon

bileşimi, kristal yapının anyonik niteliğini ve elektrostatik alan oluşumunu da belirlemektedir. Örneğin, Ca ile doyurulmuş sentetik zeolit-A' nın etkin pencere çapı 4.5 angstrom civarındadır. Pentan ve oktan gibi uzun eksenleri 4.3 angstrom mertebesindeki normal hidrokarbonlar bu zeolit tarafından kolaylıkla tutulur. Buna karşın, iso-pentan ve bunun gibi uzun eksenleri 5.0 angstrom civarında olan zincir yapılı hidrokarbonlar ise bu mineral tarafından adsorblanmaz.

Zeolitler yüksek sıcaklıklarda, adsorblanmış suyu yapısında bulundurabilir. Bu bakımdan zeolitler yüksek sıcaklıkta gaz akımlarının kurutulmasında kullanılır. Zeolitler H₂O, CO₂ ve H₂S gibi polar mükülleri, polar olmayan müküllere tercih ederler. Bu özellikleriyle tabii gazların CO₂ ve benzeri safsızlıklardan temizlenmesinde doğal zeolitlerden yararlanır.

Bir gaz veya sıvı ile temas eden zeolitın gözenekleri, bu müküllerce hızla doldurulur ve gözenekler tümüyle dolduğunda adsorpsiyon olayı durur. Bu olay diğer adsorbentlerden farklı olarak, adsorbe edilen gazların çok düşük kısmı basınçlarında bile mümkündür. Bu açıdan zeolitler, çok az miktarda su buharı içeren gaz sistemlerinin temizlenmesinde oldukça etkin olan adsorplayıcılardır.

Adsorpsiyonda özellikle önemli olan faktörler parçacık özelliği, kristal boyut ve kristalin yığılma derecesidir. Bu özellikler ise parçacık içindeki difüzyon hızını ve kütle transferini etkilemektedir.

Kırılmış ve elenmiş zeolitler çeşitli amaçlar için kullanılır. Parçacıkların poroziteleri ve yığılma dereceleri de adsorpsiyon ve desorpsiyon hızını büyük oranda etkiler.

Zeolitlede adsorplama olayı bir yüze tutuma olarak değil bir boşluğu doldurma olayı olarak düşünülebilir. Çünkü zeolit kristalinin dış yüzüne tutunan mükül miktarı kristal yapısı içindeki gözenekleri dolduran mükül miktarının yaklaşık yüzde biri kadardır.

Zeolitlerde, adsorpsiyona dayalı ayırma işlemi zeolitın gözenek boyutuna ve zeolit yüzeyinin seçiciliğine dayanır. Ayırma işlemi genel olarak ya ısıl salınım veya basınç

salınım çevrimiyle gerçekleştirilir. Her iki işlemde adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla azalma, basınçla artma temel ilkesine dayanır. Basınç salının çevriminde izotermal koşullarda basınçtaki bir artış adsorbentün yükünü artırır. Desorpsiyon çevriminde basınçtaki bir azalma adsorbentün yüklenmesini azaltır. Isıl salınım çevriminde, sıcaklığın değişmesi adsorpsiyonun alçak sıcaklıklarda meydana gelmesine neden olur. Desorpsiyon ise sıcaklığın artışından etkilenir. Basınç salınım adsorpsiyon işlemi birçok ticari uygulama alanı bulmuştur.

Bu uygulama alanları: Havanın kurutulması, rafineri atığı gazlardan hidrojen elde edilmesi, metan gazından karbondioksit arıtılması ile havadan azot ve oksijen elde edilmesi olarak sayılabilir. Adsorplanan moleküllerin desorpsiyonunda yaygın olarak kullanılan yöntemler, yine yukarıda sözü edilen ısıl ve basınç yöntemleri olup bunlar değişik adlar alabilirler.

Adsorpsiyon işleminin ekonomisine etki eden faktörler, sistemin karmaşıklığı ve adsorbentün fiyatı ile tekrar kullanılabilirliği gibi parametrelerdir. Zeolitlerin adsorbent olarak kullanım alanları iki ana grupta toplanabilir. Bunlar arıtma ve ayırma işlemleridir [17].

5.7. Türkiye’de Zeolit Yatakları

5.7.1. Ülkemiz yataklarındaki zeolit türleri ve rezerv miktarı

Ülkemiz ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara’nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volkano tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır. Tablo 5.9.’da Türkiye’de tespit edilmiş olan doğal zeolit yatakları ve türleri verilmiştir. Türkiye’de detaylı rezerv etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise Türkiye’nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiş olup yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir.

Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir [16].

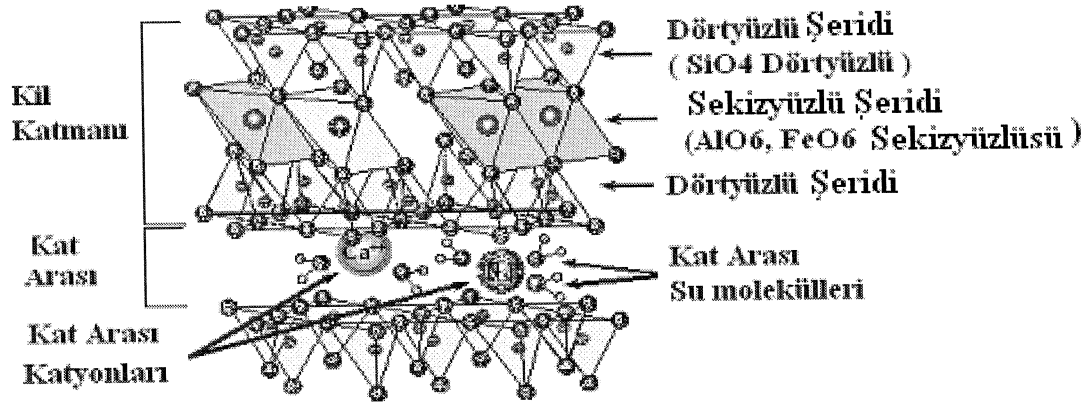
Tablo 5.9. Türkiye'deki doğal zeolit yatakları

Yöre	Zeolit Türü
Balıkesir-Bigadiç	Klinoptilolit
Manisa-Gördes	Klinoptilolit
Gediz-Hisarçık	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Emet-Yukarı Yoncağağaç	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Kapadokya Bölgesi (Tuzköy-Kayseri)	Klinoptilolit, Şabazit, Erionit
Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Ayaş	Analsim
Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı	Analsim
Bahçelik, Gölpaazarı, Göynük	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasayaz	Analsim

BÖLÜM 6. BENTONİT

6.1. Bentonit (Montmorillonit) Kilinin Yapısı

Bentonit, smektit grubu kil minerallerinden olup %80'den fazla montmorillonit içerir ve üç tabakalı(Tetrahedral silika-Oktahedral alümina- Tetrahedral silika) bir kristal yapısına sahip olup sisme özelliğine sahiptir. Volkanik kül veya tuf gibi camsı volkanik malzemenin kimyasal ayrışması ve bozması ile ortaya çıkan yaklaşık 2 mikron gibi oldukça küçük kristaller halindeki kil minerallerinden (başlıca montmorillonit) oluşan ve büyük oranda koloidal silisten meydana gelen bentonit yumuşak, şekillenebilir, gözenekli ve açık renkli bir kildir. Feldspatların asidik ortamda bozmasından kaolinit minerali, bazik ortamda bozmasından ise bentonitin minerali olan montmorillonit oluşmaktadır. Bentonitler, içerdikleri değişebilir nitelikteki sodyum ve kalsiyum iyonlarına göre; yüksek sisme özelliğine sahip Sodyum Bentonit, Karışık Bentonit(sodyum ve kalsiyumlu) ve düşük sisme kapasiteli Kalsiyum Bentonit olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır. Sahip oldukları doğal özelliklerine bağlı olarak yukarıdaki gibi sınıflandırılan bentonitler niteliklerini artırmak için asit, soda, organik ve inorganik bileşikler gibi katkı maddeleri ile iyon değiştirme reaksiyonlarına sokularak "Katkılı Bentonit" veya "Aktif Bentonit" olarak adlandırılırlar [18]



Şekil 6.1. Bentonitin yapısı

6.2. Bentonitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Başlangıçta Wyoming'de (USA) Ford-Benton yakınlarında bulunmuştur. Bentonit ismini bulunduğu bölgeden almıştır. Plastisitesi yüksek, koloidal özelliğe sahip bir kil çeşitidir. Daha sonra aynı kil çeşiti Fransa'nın Montmorillon bölgesinde de bulunduğu için bu kil çeşidine Montmorillonit adı verilmiştir. Bentonitle birlikte kuvars, mika feldispat, pirit ve bazı minareller bulunabilir. Bir kil çeşidi olan Bentonit'in kimyasal formülü $(Na, Ca) (Al, Mg)_6 (Si_4O_{10})_3(OH)_6.nH_2O$ olup, bu formülün yüzde olarak ağırlığı üretilen Bentonit teki Montmorillonit miktarını göstermektedir. Rengi beyaz, gri, yeşil, sarı, pembe, mor ve kırmızı olabilir. Yoğunluğu $2,6 \text{ gr/cm}^3$ olup, iyonlaşma kapasitesi oldukça yüksektir. Kimyasal özelliklerine göre başlıca üç gruba ayrılır:

1. Sodyum Bentonit:

Su ile temas halinde 5-10 kata kadar şişebilen, ağırlıklı olarak sondaj sanayi, döküm sanayi ve inşaat sanayinin kullandığı bentonit türüdür.

2. Kalsiyum Bentonit:

Su ile teması halinde 2-3 katı kadar şişer ve kedi kumu ile gıda sektöründe berraklaştırma amacı ile kullanılır.

3. Sodyum - Kalsiyum (Ara Tip) Bentonit:

Kimyasal aktifleştirmeler sonucu Sodyum Bentonit olarak kullanılır.

Bentonit büyük ölçüde montmorillonit veya montmorillonitten iyon değişimleri ile türemiş olan berdelit, saponit, hektorit ve nontronit gibi kil minerallerini içeren maddelere "bentonit" adı verilir. Jeolojik olarak, volkanik küllerin camsı yapışım kaybetmesi ile oluşan bentonitler içinde safsızlık olarak; kaolin ve illit gibi diğer kil mineralleri ile, jips, kuvars, rutil, kalsit, dolomit ve volkanik kül gibi kil minerali olmayan maddeler de bulunmaktadır.

Bentonitin genel formülü $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4nH_2O$ 'dur. Ancak, oluşturuca mineral montmorillonitse, bu mineralin yapısındaki kalsiyum, sodyum ve magnezyum bulunur. Bentonitler, içerdikleri montmorillonit minerallerinin özelliğine göre su ile az veya çok şişerler. Ham bentonit kaolin kıvamında, yumuşak ve parçaları kırılmaya elverişlidir. Ele sürülünce yağimsı bir görünüşle yayılır ve yüzeye yapışır. Beyaz, açık sarı, yeşilimtrak sarı, pembemsi bej veya açık pembe renklidir. Çok ince tanelidir. Su ile temasa geçince en az beş misli şişebiliyorsa, ticari bentonit sayılır. İyi bentonitler 10-20 kat şişer. Çok ender olarak 25-30 kat şişebilen bentonitler de vardır. Su ile şişme özelliği $600^{\circ}C$ 'den sonra kaybolan bentonitin kuru haldeki yoğunluğu $2,7-2,8 \text{ g.cm}^3$ 'tür.

Aynı bentonit toz haline getirilirse, yoğunluk hissedilir şekilde düşerek $1,6-1,8 \text{ g.cm}^3$ kadar olur. Bentonitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden çok farklıdır ve değişik türleri bulunmaktadır. Partikülleri tamamen veya kısmen kolloidal boyutlara sahip olduğundan su içinde uzun süre süspansiyon halinde kalabilirler. Çözelti iyonları adsorplayabilirler ve adsorplanan iyonlar çözelti derişiminde değişikliğe neden olurlar. Aynı zamanda küçük boyutların etkisi ile su ve organik maddeleri adsorplama yetenekleri sebebiyle plastitise özelliği gösterirler. Diğer bir deyişle ıslanıldığında biçimlendirilebilirler.

Bentonitlerin suya karşı duyarlı olmaları, kolay çözünüp dağılmaları ve hacimce genleşmeleri, sürekli bazik süspansiyon oluşturmaları, süspansiyonların genellikle

bazik reaksiyon göstermesi, benzidin ile reaksiyon sonucu lacivert renk vermeleri gibi özellikleri, ayırt edici özellikleridir. Bentonitler ve bentonitik killer montmorillonit mineralinden gelen değişken plastisite özelliğine sahiptir. Bu özelliği gösteren killer su içeriği sabit kaldığı halde, basınç ve sarsıntı gibi etkenlerle plastisitelerini değiştirirler ve hatta fazla basınç altında akıcı hale de gelebilirler. Taneciklerin çok ince olmasından dolayı, bentonit partikülleri ancak elektron mikroskobunda görülebilecek kadar küçüktür.

Bentonitlerin alkali veya toprak alkali bentonit olup olmadıkları H_2SO_4 ile verdikleri reaksiyonlardan anlaşılabilir. Bu reaksiyonlara göre bentonitler dört gruba ayrılırlar.

a) Alkali bentonitler: Asit ile reaksiyona girdiklerinde özelliklerini koruyan ve kolayca yer değiştiren alkali gruplar içeren bentonitlerdir.

b) Alkali yarı bentonitler: Yer değiştiren alkali gruplar içerirler, asitle reaksiyona girdiklerinde başlangıç özelliklerini kaybederler.

c) Toprak alkali bentonitler: Yer değiştirebilen toprak alkali gruplar içerirler, alkali tuz reaksiyonu ile alkali bentonit özelliği kazanabilirler.

d) Toprak Alkali Yarı Bentonitler: Asit ile işleme sokulduktan sonra alkali bentonit özelliği kazanamazlar [19].

6.3. Dünya'da Mevcut Durum

6.3.1. Rezervler

Dünyanın en önemli bentonit rezervleri Amerika Birleşik Devletleri, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere'de bulunmaktadır [20] .

Tablo 6.1. Dünya bentonit rezervleri (milyon ton)

AMERİKA	950
K.Amerika	900
ABD	800
Diğer	100
G.Amerika	50
AVRUPA	720
SSCB	250
Türkiye	370
Diğer	100
AFRİKA	Bilgi yok
ASYA	Bilgi yok
AVUSTRALYA	50
DİĞER	150
TOPLAM	1870

Kaynak : VII: Beş Yıllık Kalkınma Planı, ÖİK Raporu

6.4. Türkiye’de Mevcut Durum

6.4.1. Ürünlerin Türkiye’de bulunuş şekilleri

Bentonit Türkiye’de mağmatik kayalar,volkanik ara katkılı çökel ve salt çökel birimlerin içinde mercek, cep, kütle, ara seviyeler ve kırıklar boyunca düzensiz bir biçimde yataklanmalar gösterir. Piyasada bentonit ham, öğütölmüş yığın ve torbalanmış ve aktifleştirilmiş halde satılmaktadır. Başlıca sondaj, paketlenme, ilaç, dolgu, döküm ve yav ağartma cinsi bentonit çeşitleri olarak ölkemizde bilinmektedir [20].

6.4.2. Rezervler

Tablo 6.2. Türkiye’de bentonit yatakları

YERİ	REZERVİ (TON)	KALİTE/TENÖR
Ankara-Kalecik-Haçili	19.000.000 (1+2)	İyi
Ankara-Keskin-Besler	240.000 (1+2)	İyi
Artvin-Derinköy	800.000 (k)	-
Çankırı-Çerkes-Bayındır	43.000 (1+2)	İyi
Çankırı-Eldivan-Küçük Hacıbey Köyü	300.000 (1+2)	İyi
Çankırı-Eldivan-Büyük Hacıbey Köyü	100.000 (1+2)	İyi
Çankırı-Ilgaz-Kızılibrik	200.000 (1+2)	İyi
Çankırı-Eskipazar-Başpınar	800.000 (T)	İyi
Çorum-Sungurlu-Mecitözü	400.000 (1+2)	İyi
Edirne-Enez	50.000.000 (1+2)	İyi
Giresun-Tirebolu	4.000.000 (1+2)	Kötü
İstanbul-Şile-Kızılcaköy-Çamaşirdere	180.000 (3)	
Konya-Sağlık	2.400.000 (1+2)	
Konya-Sille	24.000 (1+2)	
Ordu-Fatsa-Ünye	2.564.000 (3)	
Tokat-Reşadiye-Akdoğan-Kaşpınar	200.000.000 (k)	
Trabzon-araklı-Arşın-Yolüstü	60.000 (2)	iyi
Toplam Bentonit Rezervi (R)	79.000.000	

1: Görünür Rezerv 2: Muhtemel rezerv 3: Mümkün Rezerv
(Kaynak: Türkiye Bentonit Envanteri 1982)

Son yıllarda rezervleri ve önemi gittikçe artan beyaz bentonitler Ünye, Fatsa, Giresun - Tirebolu, Harşit Vadisi, Tekkiraz Yaylası ve Kütahya - Başören'de bulunmaktadır.

İşletilen ocaklarda 60 - 70 m'ye varan kalınlıklar tesbit edilmiştir. Ca - Bentonitlerin beyazlık derecesi % 86, aşındırma kaybı ise 23.5 mg olarak ölçülmüştür. En büyük rezervler Fatsa - Kavaklar Deresinde bulunmaktadır. Buradaki 5 yatağın 700 000 m² alan kapladığı bilinmektedir. Deterjan hammaddesi ve tasfiye toprağı olarak kullanılan bu bentonitlerin kağıt sanayiinde de kullanılabilceğı ortaya konabilir ve Avrupa pazarlarında İngiliz kağıt kaolini ile rekabet edebilirse rezervlerimizin 50 milyon tona çıkarılabilmesi mümkündür [20].

6.4.3. Türkiye’de bentonit üretimi

Tablo 6.3. Türkiye’nin yıllara göre bentonit üretimi (ton) [20]

Yıllar	Üretim (ton)
1993	456.597
1994	516.187
1995	602.499
1996	517.971
1997	519.487
1998	607.156

(Kaynak: USGS ve DIE)

6.5. Bentonitin Tüketim Alanları

Çok geniş bir kullanım alanı olan bentonit başlıca aşağıdaki işlevleri için tüketilir.

Sondajlarda sondaj çamurunu ağdalaşp kırıntıların yukarı çıkmasını sağlar, su kaçaklarını önler;Döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanmasında (1600 °C’ ye kadar dayanmaktadır); Demir tozlarının peletlenmesinde; İnşaat mühendisliğinde temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığı elde etmede, Hayvan yemi yapımında; Yemeklik sıvı yağların ağartılmasında; Şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında; İlaç, kağıt, lastik sanayiinde dolgu maddesi olarak; Çimento sanayiinde, seramik sanayiinde katkı maddesi olarak; Evcil hayvanların altlarına yayılacak atıklarının kolay temizlenmesinde, Petrol rafinasyonunda; Atık suların temizlenmesinde, Boya sanayiinde ve yangın söndürücülerde, Gübre yapımı ve toprak ıslahında.

Türkiye’de bentonitin en çok tüketildiği alanlar sondaj, paketlenme ve döküm sanayileridir. Ayrıca yağların ağartılmasında kullanıldığı gibi temizlik maddeleri yapımında ve kağıt sanayiinde de kullanılması yönünde araştırmalar yapılmaktadır. Ülkemizde özellikle 1960’ lardan itibaren bentonit tüketimi giderek artmıştır.

Kullanım alanlarına göre bentonitin çeşidi değişir veya uygun işlemlerle o kullanım alanı için hazırlanır [20] .

6.6. Çevre Sorunları

Bentonit işletme ocaklarında oluşan işletme çukurları su ile dolmakta, işletme panolarında heyelan ve düşmeler, toprak akmaları sık sık ortaya çıkmaktadır. Ayrıca kaldırılan örtü gelişigüzel çevreye yığılmaktadır. İşleme tesislerinde öğütmeden kaynaklanan bentonit tozları genelde filtrelerle tutulmadığından çevreye yayılmaktadır. İşletmenin sona erdiği bentonit ocaklarında çukurların doldurulmadığı, çevresinde güvenlik önlemlerinin alınmadığı bir gerçektir. İşletme alanlarının tesviye edilerek tarıma uygun hale getirilmesinde önemli yararlar vardır [20].

BÖLÜM 7. MATERYAL VE METOD

7.1. Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Deneysel çalışmalarda bor analizi Optima 2100 DV model ICP cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar kesikli olarak yapılmıştır. Karışırmalar için hızı 120 devir/dakika olarak ayarlanan jar test cihazı kullanılmıştır. Çalışmalarımızda ayrıca etüv, hassas terazi, pH metre, ısıtıcılı karıştırıcı, vakumlu filtre ve cam malzemeler (beher, mezür, pipet, erlen, balon joje) kullanılmıştır.

7.2. Adsorban Olarak Klinoptilolit Perlit ve Bentonit Kullanımı

Bu çalışmanın amacı daha önce doğal halde ve aktive edilmesini takiben çeşitli amaçlarla kullanılabilirliği araştırılmış olan klinoptilolit, perlit ve bentonit doğal malzemelerinin atık sulardaki boru adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırma kapasitesinin araştırılmasıdır.

7.3. Deneysel Çalışma Yöntemi

Mol ağırlığı 61,83 gr olan H_3BO_3 'ten 5,71gr hassas terazide tartıldıktan sonra 1000ml'ye saf suyla tamamlanarak 1000 mg/lt'lik H_3BO_3 stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiden sırayla 5, 10, 20, 25, 50, 100 ve 150 ml alınarak 1000ml'ye saf su ile tamamlanarak oda sıcaklığında 5, 10, 20, 25, 50, 100 ve 150 mg/lt'lik H_3BO_3 çözeltileri hazırlanmıştır.

Bor iyonunun, adsorban olarak klinoptilolit, perlit ve bentonit kullanılarak çözeltilerden adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu, adsorbent dozu, pH, karıştırma süresi ve sıcaklık etkisinin incelenmesi ve en uygun şartlara karar verilmesi amacıyla yapılan kesikli deneyler yapılmıştır.

Adsorban olarak aktifleştirilmemiş klinoptilolit ve perlitin ayrı ayrı kullanıldığı deneylerde ilk olarak 5 mg/litlik H_3BO_3 çözeltisinden 250'şer ml alınarak 5 adet behere konulmuştur. Hassas terazide tartılan 0,1 , 0,2 , 0,5 , 1 , 2 gr ağırlığındaki klinoptilolit beherlerde bulunan H_3BO_3 çözeltilerine ilave edilmiş ve 120 devir/dakika sabit karıştırma hızındaki jar test cihazında sırasıyla 5, 10, 20, 30 ve 50'şer dakika karıştırılmıştır. Aynı deneyler perlit kullanılarak da yapılmıştır. Karıştırma için gereken süre tamamlandıktan sonra numuneler bir süre bekletildikten sonra cam numune şişelerine alınmıştır. Bu her ppm için tekrar edilmiştir.

Hazırlanan numunelerin ölçümleri Adasu Karaman Atık Su Kontrol Laboratuvarında ICP cihazında gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerin neticesinde adsorpsiyon verimleri çok düşük çıkmıştır.

Bunun üzerine klinoptilolit HCl ile aktifleştirilmiştir. Klinoptilolitin HCl ile aktifleştirilmesi şu şekilde yapılmıştır : İlk olarak pH'ı 3 olarak ayarlanan HCl stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan asidik çözeltiden 100 ml alınıp üzerine 5 gr klinoptilolit atılarak bir beherde 1 saat boyunca karıştırılmıştır. 1 saatin sonunda karışım süzülerek filtre kağıdında kalan klinoptilolit 100 ml saf su içerisine konularak 1 saat daha karıştırılmıştır. İşlem sonunda karışım süzülerek destile su ile yıkanmıştır. Yıkama sırasında klinoptilolite temas eden saf suyun son damlalarında $AgNO_3$ ile Cl kontrolü yapılmıştır. Eğer bulanıklık oluşuyorsa, bulanıklık giderilene kadar saf su ile yıkama işlemi devam etmiştir. Saf su ile yıkanan klinoptilolit süzülerek $105\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıktaki etüvde 3 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra klinoptilolit desikatöre alınmıştır. Aktifleştirilen klinoptilolitten 1 gr ve 5 gr alınarak, 1 M HCl çözeltisi kullanılarak pH'ı 3'e ve 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak pH'ı 8'e getirilen 50 mg/lit konsantrasyonundaki H_3BO_3 çözeltisine konularak 120 devir/dak'lık sabit karıştırma hızındaki jar test cihazında 1 saat karıştırılmıştır. Aynı şekilde aktifleştirme işlemi ve deneyler perlit için de gerçekleştirilmiştir. Süzüntüde bor ölçümü yapılmıştır. Ölçümlerin neticesinde adsorpsiyon verimleri yine çok düşük çıkmıştır.

Adsorbent olarak bentonitin kullanıldığı deneylerde en iyi durumu sağlayan adsorbent dozunun bulunması için bentonitten 0,5-15 gr aralığında tartılarak 250'şer ml'lik 50 mg/lt H_3BO_3 konsantrasyonundaki çözeltilere ilave edilmiş ve 1 saat süresince 120 rpm sabit karıştırma hızındaki jar test cihazında karıştırılmıştır. Vakumlu filtrede süzülen numunelerde bor ölçümü yapılmıştır. Farklı pH'lardaki 250'şer ml'lik 50 mg/lt H_3BO_3 konsantrasyonundaki çözeltilere hesaplanan en iyi dozdaki bentonit ilave edilerek 1 saat süresince 120 devir/dakika sabit karıştırma hızındaki jar test cihazında karıştırıldıktan sonra süzülen numunede bor ölçümü yapılarak en iyi verim değerini veren pH değeri hesaplanmıştır. Daha sonra bu pH değerinde 250'şer ml'lik 50 mg/lt konsantrasyonundaki H_3BO_3 çözeltilerine en iyi durumu sağlayan dozdaki bentonit katılarak 10, 30, 60 ve 90 dakikalık karıştırma sürelerinde 120 devir/dakika sabit karıştırma hızındaki jar test cihazında karıştırılarak en iyi verimi sağlayan karıştırma süresi hesaplanmıştır. Bor adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık etkisinin belirlenmesinde 250'şer ml'lik hesaplanan pH değerindeki 10, 25, 50, 100 ve 150 mg/lt konsantrasyonundaki H_3BO_3 çözeltilerine en iyi durumu sağlayan bentonit dozu katılarak en iyi karıştırma hızında 293 K (20 °C) ve 313 K (40 °C) sıcaklıklarda karışımlar gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda bor analizi, Adasu Karaman Atık Su Kontrol Laboratuvarında Optima 2100 DV model ICP cihazı ile ölçülmüştür. Hesaplanan adsorban dozu , pH, karıştırma süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık değişimlerinin bor adsorpsiyonuna etkilerinin verim grafikleri çizilmiştir. Bor adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisinin hesaplanarak sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanmış bor adsorpsiyonunun hangi izoterm eşitliğine uyum sağladığı tespit edilmiştir.

BÖLÜM 8. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

8.1. Bor İyonu Adsorpsiyonuna Klinoptilolit Kullanımının Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu (C_0), adsorban dozu (gr/250ml) ve karıştırma süresi etkisinin bor adsorpsiyonuna etkisinin araştırılması için kesikli deneyler yapılmıştır. 5 mg/lt konsantrasyonundaki H_3BO_3 çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltinin 250 ml'sine 0,1 , 0,2 , 0,5 , 1 ve 2 gr ağırlığındaki klinoptilolitler ilave edilerek 120 devir/dak sabit devirdeki jar test cihazında 5, 10, 20, 30 ve 50 dakika süresince karıştırılmıştır. Bu işlemler 5, 10, 20, 50 ve 100 mg/lt konsantrasyonlarındaki H_3BO_3 çözeltilerine de tatbik edilmiştir. Vakumlu filtrede süzdürülen numuneler cam şişelere alınıp ölçümleri Adasu Karaman Atık Su Kontrol Laboratuvarında Optima 2100 DV model ICP cihazı ile yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 8.1'de verilmiştir.

Tablo 8.1. Bor iyonu adsorpsiyonuna klinoptilolit kullanımının etkisi

C_0 (mg/lt)	Adsorban Dozu (gr/250ml)	Karıştırma Süresi t_k (dakika)	C_e (mg/lt)
5	0,1	5	4,627
5	0,2	5	4,987
5	0,5	5	4,950
5	1	5	5,067
5	2	5	5,271
5	0,1	10	4,977
5	0,2	10	5,003
5	0,5	10	5,158
5	1	10	5,258
5	2	10	5,436
5	0,1	20	5,214
5	0,2	20	5,334
5	0,5	20	5,167
5	1	20	5,704
5	2	20	5,917
5	0,1	30	5,164
5	0,2	30	5,293

Tablo 8.1 (Devam) Bor iyonu adsorpsiyonuna klinoptilolit kullanımının etkisi

C₀ (mg/lt)	Adsorban Dozu (gr /250ml)	Karıştırma Süresi t_k (dakika)	C_e (mg/lt)
5	0,5	30	5,218
5	1	30	5,258
5	2	30	5,633
5	0,1	50	5,459
5	0,2	50	5,237
5	0,5	50	5,244
5	1	50	6,279
5	2	50	6,203
10	0,1	5	10,44
10	0,2	5	10,22
10	0,5	5	10,80
10	1	5	10,52
10	2	5	10,70
10	0,1	10	9,947
10	0,2	10	9,988
10	0,5	10	10,52
10	1	10	10,36
10	2	10	10,62
10	0,1	20	10,24
10	0,2	20	10,29
10	0,5	20	10,09
10	1	20	10,15
10	2	20	10,32
10	0,1	30	9,905
10	0,2	30	9,858
10	0,5	30	10,11
10	1	30	10,18
10	2	30	10,53
10	0,1	50	9,974
10	0,2	50	10,01
10	0,5	50	10,01
10	1	50	10,36
10	2	50	10,24
20	0,1	5	19,82
20	0,2	5	20,20
20	0,5	5	20,81
20	1	5	19,84
20	2	5	21,05
20	0,1	10	20,63
20	0,2	10	20,96
20	0,5	10	19,23
20	1	10	21,77

Tablo 8.1 (Devam) Bor iyonu adsorpsiyonuna klinoptilolit kullanımının etkisi

C_0 (mg/l)	Adsorban Dozu (gr/250ml)	Karıştırma Süresi t_k (dakika)	C_e (mg/l)
20	2	10	21,21
20	0,1	20	20,28
20	0,2	20	20,81
20	0,5	20	21,18
20	1	20	20,61
20	2	20	21,36
20	0,1	30	21,00
20	0,2	30	21,17
20	0,5	30	20,88
20	1	30	20,75
20	2	30	21,20
20	0,1	50	20,37
20	0,2	50	20,65
20	0,5	50	21,93
20	1	50	22,09
20	2	50	21,75
50	0,1	5	49,98
50	0,2	5	50,90
50	0,5	5	48,23
50	1	5	50,58
50	2	5	48,86
50	0,1	10	47,00
50	0,2	10	47,81
50	0,5	10	47,76
50	1	10	47,31
50	2	10	48,73
50	0,1	20	47,17
50	0,2	20	46,92
50	0,5	20	47,52
50	1	20	47,85
50	2	20	48,82
50	0,1	30	48,79
50	0,2	30	50,72
50	0,5	30	48,25
50	1	30	50,36
50	2	30	49,91
50	0,1	50	47,91
50	0,2	50	48,67
50	0,5	50	49,29
50	1	50	48,96
50	2	50	50,90

Tablo 8.1 (Devam) Bor iyonu adsorpsiyonuna klinoptilolit kullanımının etkisi

C_0 (mg/Lt)	Adsorban Dozu (gr/250ml)	Karıştırma Süresi t_k (dakika)	C_e (mg/Lt)
100	0,1	5	97,25
100	0,2	5	97,34
100	0,5	5	100,8
100	1	5	99,78
100	2	5	105,1
100	0,1	10	95,45
100	0,2	10	99,69
100	0,5	10	99,65
100	1	10	101,5
100	2	10	97,83
100	0,1	20	97,87
100	0,2	20	102,6
100	0,5	20	100,5
100	1	20	100,9
100	2	20	101,9
100	0,1	30	101,1
100	0,2	30	100,8
100	0,5	30	101,5
100	1	30	105,0
100	2	30	105,2
100	0,1	50	101,5
100	0,2	50	101,1
100	0,5	50	101,9
100	1	50	107,0
100	2	50	106,3

8.2. Bor İyonu Adsorpsiyonuna Perlit Kullanımının Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu (C_0), adsorban dozu (gr/250ml) ve karıştırma süresi etkisinin bor adsorpsiyonuna etkisinin araştırılması için kesikli deneyler yapılmıştır. İlk olarak 5 mg/Lt konsantrasyonundaki H_3BO_3 çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltinin 250 ml'sine 0,1 , 0,2 , 0,5 , 1 ve 2 gr ağırlığındaki klinoptilolitler ilave edilerek 120 devir/dak sabit devirdeki jar test cihazında 5, 10, 20, 30 ve 50 dakika süresince karıştırılmıştır. Bu işlemler 5, 10, 20, 50 ve 100 mg/Lt konsantrasyonlarındaki H_3BO_3 çözeltilerine de tatbik edilmiştir. Daha sonra vakumlu filtrede süzdürülen

numuneler cam şişelere alınıp ölçümleri ICP cihazı ile yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 8.2’de verilmiştir.

Tablo 8.2. Bor iyonu adsorpsiyonuna perlit kullanımının etkisi

C_0 (mg/l)	Adsorban Dozu (gr/250ml)	Karıştırma Süresi t_k (dakika)	C_e (mg/l)
5	0,1	5	6,061
5	0,2	5	5,852
5	0,5	5	5,545
5	1	5	5,624
5	2	5	5,385
5	0,1	10	5,590
5	0,2	10	5,300
5	0,5	10	5,287
5	1	10	5,434
5	2	10	5,218
5	0,1	20	5,528
5	0,2	20	5,477
5	0,5	20	5,589
5	1	20	5,402
5	2	20	5,019
5	0,1	30	5,210
5	0,2	30	5,446
5	0,5	30	4,984
5	1	30	5,227
5	2	30	5,163
5	0,1	50	5,046
5	0,2	50	5,455
5	0,5	50	5,172
5	1	50	5,281
5	2	50	5,606
10	0,1	5	9,844
10	0,2	5	10,90
10	0,5	5	9,963
10	1	5	9,687
10	2	5	10,20
10	0,1	10	10,18
10	0,2	10	10,65
10	0,5	10	11,22
10	1	10	10,35
10	2	10	10,39
10	0,1	20	10,62
10	0,2	20	10,48

Tablo 8.2 (Devam) Bor iyonu adsorpsiyonuna Perlit kullanımının etkisi

C_0 (mg/l)	Adsorban Dozu (gr/250ml)	Karıştırma Süresi t_k (dakika)	C_e (mg/l)
10	0,5	20	10,12
10	1	20	10,15
10	2	20	10,83
10	0,1	30	10,20
10	0,2	30	10,93
10	0,5	30	10,48
10	1	30	10,32
10	2	30	10,89
10	0,1	50	10,81
10	0,2	50	10,74
10	0,5	50	10,68
10	1	50	10,59
10	2	50	21,49
20	0,1	5	10,25
20	0,2	5	20,03
20	0,5	5	21,79
20	1	5	20,77
20	2	5	20,72
20	0,1	10	20,65
20	0,2	10	19,89
20	0,5	10	19,82
20	1	10	21,53
20	2	10	20,30
20	0,1	20	20,24
20	0,2	20	20,26
20	0,5	20	20,01
20	1	20	21,13
20	2	20	20,13
20	0,1	30	21,17
20	0,2	30	21,33
20	0,5	30	20,56
20	1	30	20,83
20	2	30	21,63
20	0,1	50	20,45
20	0,2	50	20,61
20	0,5	50	20,72
20	1	50	21,46
20	2	50	20,37
50	0,1	5	54,26
50	0,2	5	52,09
50	0,5	5	56,15

Tablo 8.2 (Devam) Bor iyonu adsorpsiyonuna Perlit kullanımının etkisi

C_0 (mg/l)	Adsorban Dozu (gr/250ml)	Karıştırma Süresi t_k (dakika)	C_e (mg/l)
50	1	5	55,40
50	2	5	53,48
50	0,1	10	52,96
50	0,2	10	55,07
50	0,5	10	55,05
50	1	10	53,43
50	2	10	55,00
50	0,1	20	54,75
50	0,2	20	63,87
50	0,5	20	64,58
50	1	20	64,23
50	2	20	63,13
50	0,1	30	52,18
50	0,2	30	53,83
50	0,5	30	53,96
50	1	30	53,13
50	2	30	56,04
50	0,1	50	52,34
50	0,2	50	55,45
50	0,5	50	56,96
50	1	50	57,15
50	2	50	55,12
100	0,1	5	107,7
100	0,2	5	109,9
100	0,5	5	103,9
100	1	5	108,6
100	2	5	105,8
100	0,1	10	117,6
100	0,2	10	108,8
100	0,5	10	110,7
100	1	10	118,1
100	2	10	103,2
100	0,1	20	107,8
100	0,2	20	115,7
100	0,5	20	105,4
100	1	20	110,3
100	2	20	108,2
100	0,1	30	107,2
100	0,2	30	106,7
100	0,5	30	118,9
100	1	30	106,9

Tablo 8.2 (Devam) Bor iyonu adsorpsiyonuna Perlit kullanımının etkisi

C_0 (mg/lt)	Adsorban Dozu (gr/250ml)	Karıştırma Süresi t_k (dakika)	C_e (mg/lt)
100	2	30	109,6
100	0,1	50	122,2
100	0,2	50	118,8
100	0,5	50	117,3
100	1	50	115,6
100	2	50	110,3

8.3. Bor İyonu Adsorpsiyonuna Aktifleştirilmiş Klinoptilolit ve Perlit Kullanımının Etkisi

Adsorban olarak kullanılan klinoptilolit ve perlitin HCl ile aktifleştirilmesi ile bir dizi deney yapılmıştır. Adsorbanların HCl ile aktifleştirilmesi şu şekilde yapılmıştır : İlk olarak pH'ı 3 olarak ayarlanan HCl stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan asidik çözeltiden 100 ml alınıp üzerine 5 gr adsorban madde atılarak bir beherde 1 saat boyunca karıştırılmıştır. 1 saatin sonunda karışım süzülerek filtre kağıdında kalan adsorban madde 100 ml saf su içerisine konularak 1 saat daha karıştırılmıştır. İşlem sonunda karışım süzülerek destile su ile yıkanmıştır. Yıkama sırasında Adsorban maddeye temas eden saf suyun son damlalarında $AgNO_3$ ile Cl kontrolü yapılmıştır. Eğer bulanıklık oluşuyorsa, bulanıklık giderilene kadar saf su ile yıkama işlemi devam etmiştir. Saf su ile yıkanan adsorban madde süzülerek $105\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıktaki etüvde 3 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra adsorban madde desikatöre alınmıştır. Aktifleştirilen adsorban maddeden 1 gr ve 5 gr alınarak, 1 M HCl çözeltisi kullanılarak pH'ı 3'e ve 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak pH'ı 8'e getirilen 50 mg/lt konsantrasyonundaki H_3BO_3 çözeltisine konularak 120 devir/dakika'lık sabit karıştırma hızındaki jar test cihazında 1 saat karıştırılmıştır. Süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

Tablo 8.3. Bor iyonu adsorpsiyonuna aktifleştirilmiş klinoptilolit ve perlit kullanımının etkisi

pH	Adsorbanın Adı	Adsorban miktarı (gr)	Çıkış Konsantrasyonu C_e (mg/l)	Çalışma Şartları
8	Zeolit	1	49,81	$C_0 = 50$ mg/l $t_k = 60$ dakika $V_k = 120$ devir/dak
8	Zeolit	5	50,90	
8	Perlit	1	48,93	
8	Perlit	5	49,64	
3	Zeolit	1	52,40	
3	Zeolit	5	52,99	
3	Perlit	1	52,09	
3	Perlit	5	51,50	

8.4. Bor İyonu Adsorpsiyonuna Bentonit Kullanımının Etkisi

Deneysel çalışmada adsorban olarak bentonit kullanılarak yapılan kesikli deneylerle bentonitin bor adsorpsiyonu için en iyi durumu sağlayan dozu bulunmuştur. Yapılan deneylerde en iyi durumu sağlayan bentonit dozu kullanılarak pH, karıştırma süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın bor adsorpsiyonuna etkileri incelenerek verim grafikleri çizilmiştir. Bor adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etki değerleri Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanarak bor adsorpsiyonunun hangi izoterm eşitliğine uyum sağladığı tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmada adsorban olarak kullanılan bentonit ilk olarak 105⁰C sıcaklıktaki etüvde 1 saat kurutularak nem kaybetmesi sağlanmış ve daha sonra desikatöre alınarak oda sıcaklığına getirilmiştir.

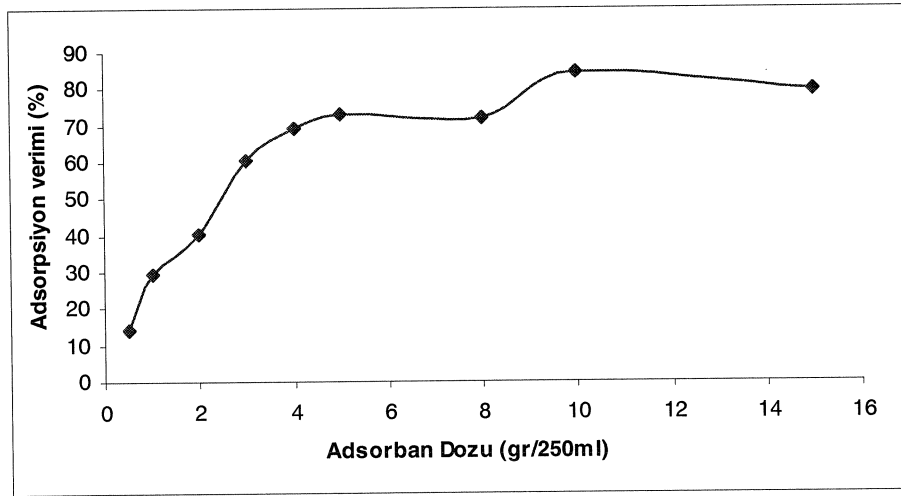
8.4.1. Bor iyonu adsorpsiyonuna adsorban dozu değişimi etkisi

Bor iyonu adsorpsiyonuna adsorban doz değişiminin etkisinin incelendiği kesikli deneylerde 0,5 , 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10 ve 15 gr adsorban dozu 50 mg/l konsantrasyonunda hazırlanan H₃BO₃ çözeltilerinin 250 ml'lerine ilave edilerek 293 K (20 °C) sıcaklıkta 120 devir/dak sabit karıştırma hızındaki jar test cihazında 60 dakika süreyle karıştırılmıştır. Vakumlu filtrede süzülen numunelerin ICP cihazı ile

yapılan analizlerinin sonuçları Tablo 8.4'te verilmiştir. Adsorpsiyon verimi karıştırma süresi değişimi Şekil 8.1'de gösterilmiştir.

Tablo 8.4. Bor iyonu adsorpsiyonuna adsorban dozu değişiminin etkisi

Adsorban Dozu (g/250 ml)	C_e (mg/lt)	% Adsorpsiyon	Adsorplanan Miktar (mg B/g Bentonit)	Çalışma Şartları
0,5	42,95	14,1	3,525	$C_0 = 50$ mg/lt pH = 7,90 $t_k = 60$ dak $V_k = 120$ devir/dak $T = 293$ K (20°C)
1	35,33	29,34	3,67	
2	29,70	40,6	2,54	
3	19,84	60,32	2,51	
4	15,48	69,04	2,16	
5	13,50	73	1,82	
8	13,95	72,1	1,13	
10	7,654	84,7	1,06	
15	10,31	79,38	0,66	



Şekil 8.1. Bor iyonu adsorpsiyon verimi-adsorban dozu değişim eğrisi

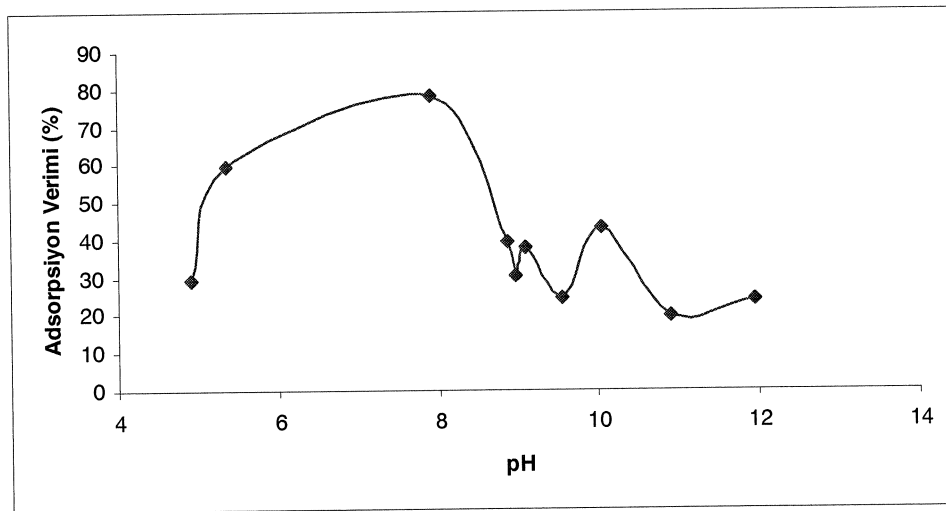
Yapılan analiz sonuçlarına göre yapılan adsorpsiyon verimi hesaplamasında bor adsorpsiyonunda en iyi durumu veren adsorban dozu 5 gr/250 ml çözüldür.

8.4.2. Bor iyonu adsorpsiyonuna pH değişimi etkisi

Bor iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisinin incelendiği kesikli deneylerde pH'ı 4,91 , 5,35 , 7,90 , 8,87 , 8,97 , 9,08 , 9,54 , 10,03 , 10,9 , 11,95 olmak üzere 50 mg/lt konsantrasyonunda hazırlanan H₃BO₃ çözeltilerinin 250 ml'lerine en iyi durumu veren adsorban dozu olan 5 gr bentonit ilave edilerek 293 K (20 °C) sıcaklıkta 120 devir/dak sabit karıştırma hızındaki jar test cihazında 60 dakika süreyle karıştırılmıştır. Vakumlu filtrede süzölen numunelerin ICP cihazı ile yapılan analizlerinin sonuçları Tablo 8.5'de verilmiştir. Adsorpsiyon verimi pH değişimi şekil 8.2'de gösterilmiştir.

Tablo 8.5 Bor iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisi

pH	C _e (mg/lt)	% Adsorpsiyon	Adsorplanan Miktar (mg B/g Bentonit)	Çalışma şartları
4,91	35,35	29,3	0,73	C ₀ = 50 mg/lt Doz = 5gr/250 ml çöz. t _k = 60 dak V _k = 120 devir/dak T = 293 K (20 °C)
5,35	20,31	59,38	1,48	
7,90	10,92	78,16	1,95	
8,87	30,18	39,64	1	
8,97	34,69	30,62	0,76	
9,08	31,20	37,6	0,94	
9,54	37,80	24,4	0,61	
10,03	28,43	43,14	1,08	
10,90	40,27	19,46	0,48	
11,95	38,13	23,74	0,6	



şekil 8.2. Bor iyonu adsorpsiyon verimi-pH değişimi eğrisi

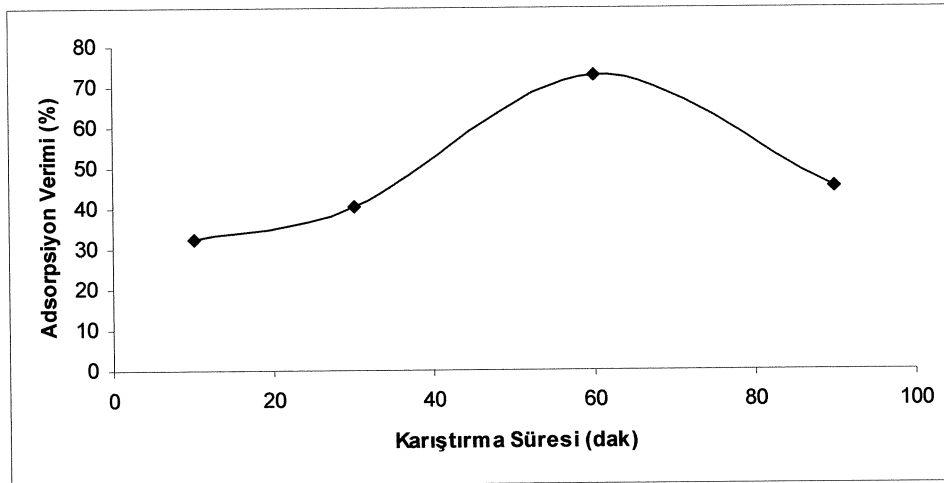
Yapılan analiz sonuçlarına göre yapılan adsorpsiyon verimi hesaplamasında bor adsorpsiyonunda en iyi durumu veren pH 7,90'dır.

8.4.3. Bor iyonu adsorpsiyonuna karıştırma süresi değişimi etkisi

Bor iyonu adsorpsiyonuna karıştırma süresinin değişiminin etkisinin incelendiği kesikli deneylerde karıştırma süresi 10, 30, 60 ve 90 dakika olmak üzere pH'ı 7,90 olan 50 mg/lit konsantrasyonunda hazırlanan H₃BO₃ çözeltilerinin 250 ml'lerine en iyi durumu veren adsorban dozu olan 5 gr bentonit ilave edilerek 293 K (20 °C) sıcaklıkta 120 devir/dak sabit karıştırma hızındaki jar test cihazında karıştırılmıştır. Vakumlu filtrede süzülen numunelerin ICP cihazı ile yapılan analizlerinin sonuçları Tablo 8.6'de verilmiştir. Adsorpsiyon verimi karıştırma süresi değişimi Şekil 8.3'de gösterilmiştir.

Tablo 8.6. Bor iyonu adsorpsiyonuna karıştırma süresi değişiminin etkisi

Karıştırma Süresi t_k (dak)	C_e (mg/lit)	% Adsorpsiyon	Adsorplanan Miktar (mg B/g Bentonit)	Çalışma Şartları
10	33,9	32,2	0,805	C ₀ = 50 mg/lit Doz = 5gr/250 ml çöz. pH = 7,90 V _k = 120 devir/dak T = 293 K (20 °C)
30	29,76	40,5	1,012	
60	13,50	73	1,825	
90	27,33	45,34	1,133	



Şekil 8.3. Bor iyonu adsorpsiyon verimi-karıştırma süresi değişimi eğrisi

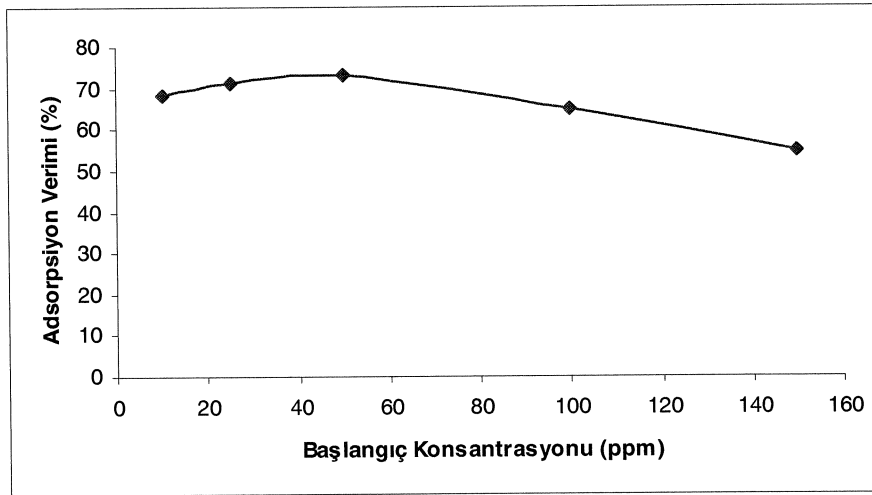
Yapılan analiz sonuçlarına göre yapılan adsorpsiyon verimi hesaplamasında bor adsorpsiyonunda en iyi durumu veren karıştırma süresi 60 dakikadır.

8.4.4. Bor iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık değişimi etkisi

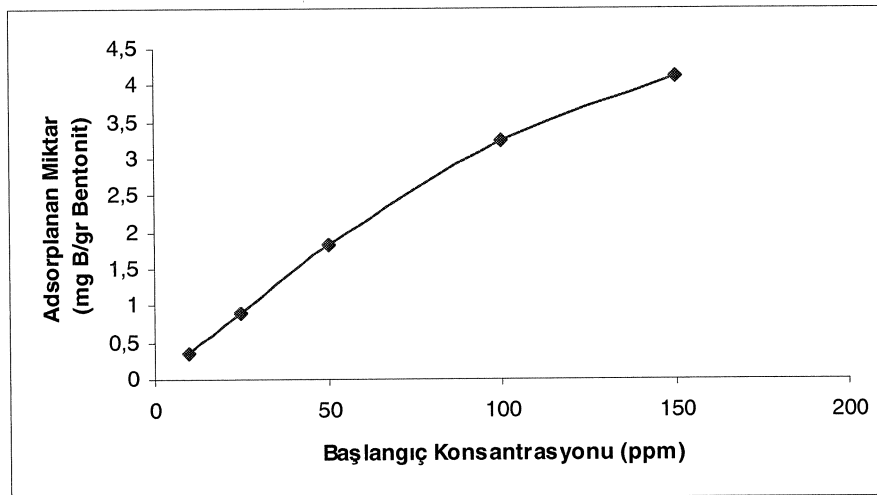
Bor iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık değişiminin etkisinin incelendiği kesikli deneylerde pH'ı 7,90 olan 10, 25, 50, 100 ve 150 mg/lt konsantrasyonlarında hazırlanan H_3BO_3 çözeltilerinin 250 ml'lerine en iyi durumu veren adsorban dozu olan 5 gr bentonit ilave edilerek 293 K (20 °C) ve 313 K (40 °C) sıcaklıkta 120 devir/dak sabit karıştırma hızındaki jar test cihazında en iyi durumu veren karıştırma süresi olan 60 dakika süresince karıştırılmıştır. Vakumlu filtrede süzülen numunelerin ICP cihazı ile yapılan analizleri yapılmıştır. Tablo 8.7 ve Tablo 8.8'de verilmiştir. 293 K (20 °C) sıcaklık için sıcaklıktaki adsorpsiyon verimi-başlangıç konsantrasyonu değişimi Şekil 8.3, 293 K (20 °C) sıcaklıktaki adsorplanan miktar-başlangıç konsantrasyonu değişimi Şekil 8.4, 313 K (40 °C) sıcaklıktaki adsorpsiyon verimi-başlangıç konsantrasyonu değişimi Şekil 8.5, 313 K (40 °C) sıcaklıktaki adsorplanan miktar-başlangıç konsantrasyonu değişimi Şekil 8.6'da gösterilmiştir.

Tablo 8.7. Bor iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu değişiminin 293 K (20 °C) sıcaklıkta etkisi

C_o (mg/lt)	C_e (mg/lt)	% Adsorpsiyon	Adsorplanan Miktar (mg B/g Bentonit)	Çalışma Şartları
10	3,14	68,6	0,343	Doz = 5gr/250 ml çöz. pH = 7,90 t_k = 60 dak. V_k = 120 devir/dak T = 293 K (20 °C)
25	7,21	71,16	0,889	
50	13,5	73	1,825	
100	35,25	64,75	3,237	
150	67,69	54,87	4,11	



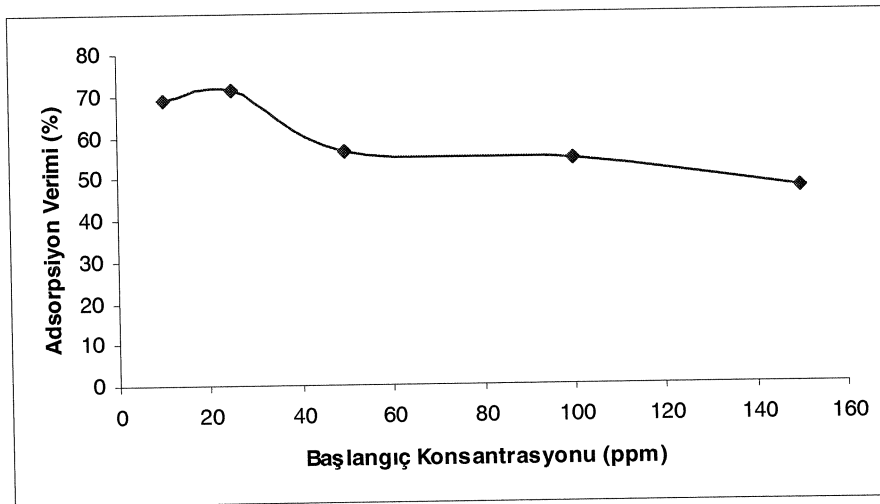
Şekil 8.4. Bor iyonunun 293 K (20 °C) sıcaklıktaki adsorpsiyon verimi-başlangıç konsantrasyonu değişim eğrisi



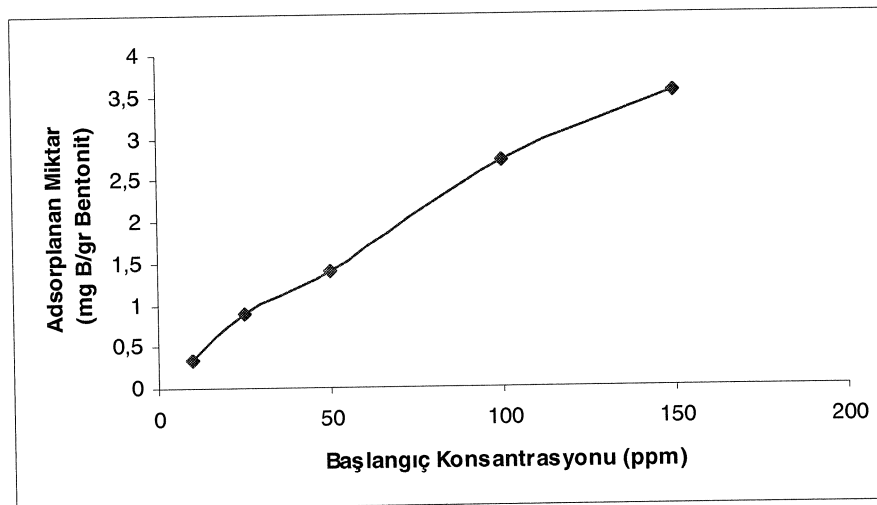
Şekil 8.5. Bor iyonunun 293 K (20 °C) sıcaklıktaki adsorplanan miktar-başlangıç konsantrasyonu değişim eğrisi

Tablo 8.8. Bor iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu değişiminin 313 K sıcaklıkta etkisi

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	% Adsorpsiyon	Adsorplanan Miktar (mg B/g Bentonit)	Çalışma Şartları
10	3,09	69,1	0,345	Doz = 5gr/250 ml çöz. pH = 7,90 t_k = 60 dak. V_k = 120 devir/dak T = 313 K (40 °C)
25	7,18	71,28	0,891	
50	21,86	56,28	1,407	
100	45,45	54,55	2,727	
150	78,95	47,36	3,552	



Şekil 8.6. Bor iyonunun 313 K (40 °C) sıcaklıktaki adsorpsiyon verimi-başlangıç konsantrasyonu değişim eğrisi



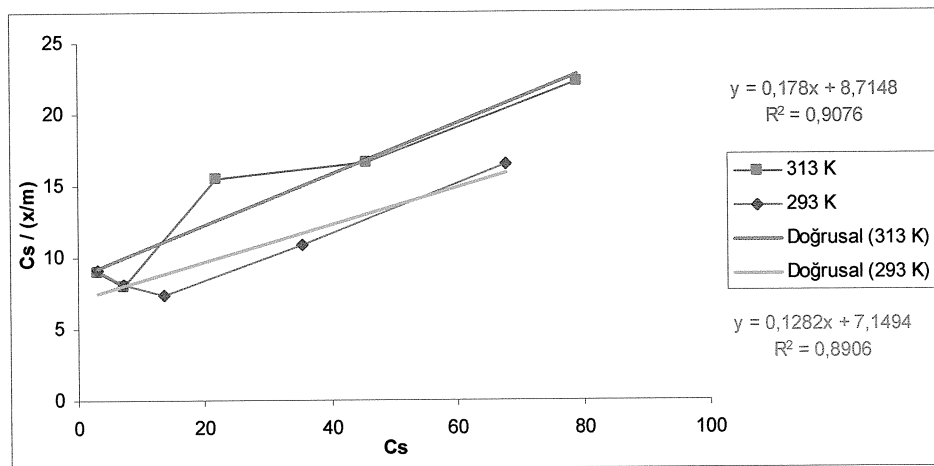
Şekil 8.7. Bor iyonunun 313 K (40 °C) sıcaklıktaki adsorplanan miktar-başlangıç konsantrasyonu değişim eğrisi

8.4.5. Bor iyonu adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Langmuir izoterm eşitliğine uygulanması

Bor iyonuna ait Tablo 8.7 ve Tablo 8.8'deki sonuçlar Langmuir eşitliğine $(\frac{C_s}{x/m} = \frac{1}{KX_m} + \frac{C_s}{X_m})$ uygulanarak gerekli hesaplamalar yapılmış ve sonuçlar Tablo 8.9'da verilmiştir. Sonuçlara göre çizilen Langmuir izotermi grafiği Şekil 8.7'de gösterilmiştir.

Tablo 8.9. Bor adsorpsiyonu için Langmuir eşitliği değerleri

C ₀ (mg/l)	C _s (mg/l)		x / m (mg/g)		C _s / (x/m)	
	293 K (20 °C)	313 K (40 °C)	293 K (20 °C)	313 K (40 °C)	293 K (20 °C)	313 K (40 °C)
10	3,14	3,09	0,343	0,345	9,154	8,956
25	7,21	7,18	0,889	0,891	8,11	8,058
50	13,50	21,86	1,825	1,407	7,397	15,536
100	35,25	45,45	3,237	2,727	10,889	16,666
150	67,69	78,95	4,115	3,552	16,449	22,226



Şekil 8.8. Bor iyonu adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi grafiği

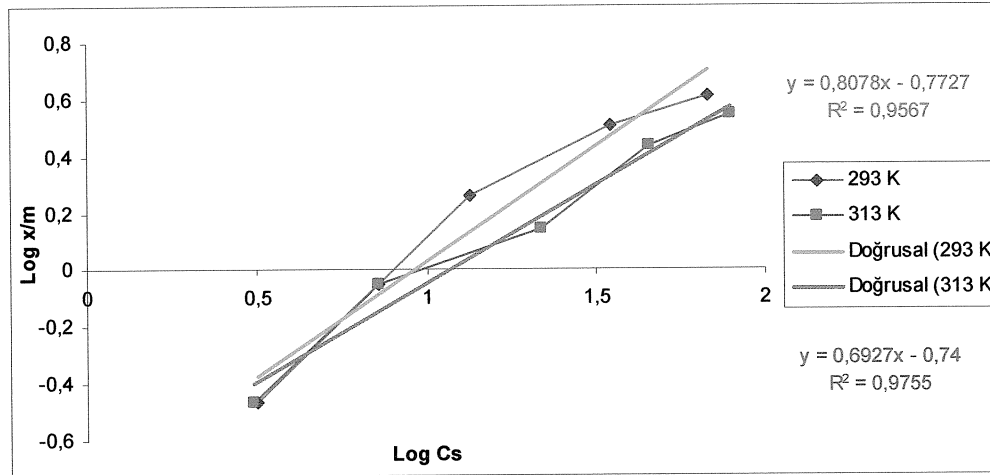
Şekil 8.7'den anlaşılacağı gibi Langmuir izotermine göre her iki sıcaklık için korelasyon katsayısı olan R² değeri 0,89-0,90 aralığındadır.

8.4.6. Bor iyonu adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Freundlich izoterm eşitliğine uygulanması

Bor iyonuna ait Tablo 8.7 ve Tablo 8.8'deki sonuçlar Freundlich eşitliğine ($\log x/m = \log k + n \log C_s$) uygulanarak gerekli hesaplamalar yapılmış ve sonuçlar Tablo 8.10'da verilmiştir. Sonuçlara göre çizilen Freundlich izotermi grafiği Şekil 8.8'de gösterilmiştir.

Tablo 8.10 Bor adsorpsiyonu için Freundlich eşitliği değerleri

C_0 (mg/lt)	C_s (mg/lt)		x/m (mg/g)		$\log C_s$		$\log x/m$	
	293 K (20°C)	313 K (40°C)	293 K (20°C)	313 K (40°C)	293 K (20°C)	313 K (40°C)	293 K (20°C)	313 K (40°C)
10	3,14	3,09	0,343	0,345	0,496	0,489	-0,464	-0,462
25	7,21	7,18	0,889	0,891	0,857	0,856	-0,051	-0,05
50	13,50	21,86	1,825	1,407	1,13	1,339	0,261	0,148
100	35,25	45,45	3,237	2,727	1,547	1,657	0,51	0,435
150	67,69	78,95	4,115	3,552	1,830	1,897	0,614	0,55



Şekil 8.9. Bor iyonu adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi grafiği

Şekil 8.8'den anlaşılacağı gibi Freundlich izotermine göre her iki sıcaklık için korelasyon katsayısı olan R^2 değeri 0,95-0,98 aralığında olup 1'ye yakın bir durum sergilemiştir.

Şekil 8.7 ve Şekil 8.8’de gösterilen korelasyon katsayılarından anlaşılacağı gibi Bor adsorpsiyonu Langmuir izoterm eşitliğine göre Freundlich izoterm eşitliğine daha iyi uyum sağlamıştır.

BÖLÜM 9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada klinoptilolit, perlit ve bentonit doğal malzemelerinin borlu çözeltilerden bor iyonununun adsorpsiyon yoluyla giderilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda adsorpsiyon prosesini etkileyen adsorbent dozu, pH, karıştırma süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık faktörleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Adsorban olarak aktifleştirilmemiş ve HCl ile aktifleştirilmiş klinoptilolit ve perlitin kullanıldığı deneysel çalışmalar sonucunda bu doğal malzemelerin bor adsorpsiyonunda etkili olmadığı, bentonit doğal malzemesinin etkili olduğu belirlenmiştir.

Adsorban olarak bentonitin kullanıldığı kesikli deney çalışmalarında ilk olarak en iyi durumu sağlayan adsorban dozu 5 gr/250 ml çözelti olarak belirlenerek sonraki deneylerde bu doz kullanılmıştır. Daha sonra bor adsorpsiyonuna pH etkisi incelenerek en iyi verimi veren pH değerinin 7,90 olduğu hesaplanmıştır. Karıştırma süresinin en uygun değeri olarak 60 dakika belirlenmiştir. En iyi başlangıç konsantrasyonu değeri de 50 mg/l olarak bulunmuştur.

Başlangıç konsantrasyonu değişiminin bor adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar 293 K (20 °C) ve 313 K (40 °C) sıcaklıklarda yapılmış, değerler Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanarak adsorpsiyonun hangi izoterm eşitliğine uyum sağladığı tespit edilmiştir. 293 K (20 °C) sıcaklıkta bor gideriminin Langmuir izotermindeki korelasyon katsayısı değerinin 0,89 , Freundlich izotermindeki korelasyon katsayısı değerinin 0,95 olduğu; 313 K (40 °C) sıcaklıkta bor gideriminin Langmuir izotermindeki korelasyon katsayısı değerinin 0,90 , Freundlich izotermindeki korelasyon katsayısı değerinin 0,97 olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak, yapılan adsorpsiyon alışması Freundlich izotermine uyum sağlamıştır. Literatür bilgilerinde de bentonit ile bor adsorpsiyonu çalışmalarında Freundlich izotermi Langmuir izotermine oranla daha fazla uyum göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] KARAHAN, S., YURDAKOÇ, M., SEKİ, Y., YURDAKOÇ, K., Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays, Journal of Colloid and Interface Science, 293,pp .36-42, 2006
- [2] ÖZTÜRK, N., KAVAK, D., Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash:Batch and column studies, Journal of Hazardous Materials, B127, pp. 81-88, 2005
- [3] BONCUKÇUOĞLU, R., YILMAZ, A.E., KOCAKERİM, M.M., ÇOPUR M., An empirical model for kinetics of boron removal from boron-containing wastewaters by ion exchange in a batch reactor, Desalination, 160, pp.159-166, 2004
- [4] YILMAZ, A.E., BONCUKÇUOĞLU, R., YILMAZ M.T., KOCAKERİM, M.M., Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor, Journal of Hazardous Materials, B117, pp. 221–226, 2005
- [5] POLAT, H., VENGOSH, I., PANKRATOV, M., POLAT, M., A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash, Desalination, 164, pp. 173-188, 2004
- [6] ÇENGELOĞLU, Y., TOR, A., ARSLAN, G., ERSOZ, M., GEZGİN S., Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud, J. Hazard. Mater., 1, pp. 1 - 1, 2006
- [7] SEYHAN, S., SEKİ, Y., YURDAKOÇ, M., MERDİVAN, M., Application of iron-rich natural clays in Camlica, Turkey for boron sorption from water and its determination by fluorimetric azomethine H method, J.Hazard.Mater, 2007
- [8] ÖZTÜRK, N., KAVAK, D., Boron removal from aqueous solutions by adsorption on waste sepiolite and activated waste sepiolite using full factorial design , Chemistry and Materials Science, Volume 10, pp. 245-257, 2004
- [9] KARAHAN, S., Bor Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2004
- [10] www.kimyasanal.net, Mart 2008

- [11] ÇAKMAK, E., Adsorpsiyon Teorisi
- [12] DEMİR, S., Sanayi Nitelikli Atık Sularda Klinoptilolit ile Kurşun Adsorpsiyonu, Bitirme Ödevi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2004
- [13] KULÇUK, B., Atık Su Arıtımında Adsorban Kullanımı, Bitirme Ödevi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2000
- [14] www.mta.gov.tr, Mart 2008
- [15] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Zeolit>, Mart 2008
- [16] ATEŞ, A., Otomotiv Endüstrisi Atık Sularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2006
- [17] ÖZER, Ç., Endüstriyel Atık Sulardan Kaynaklanan Nikel Ağır Metalinin Doğal Malzeme Olarak Klinoptilolit Kullanımıyla Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2007
- [18] GÜNDOĞDU, S., Bazı Ağır Metallerin (çinko,mangan) Doğal ve Aktive Edilmiş Farklı Kil Mineralleri (Kütahya bentonit,kaolin) Üzerinde Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi,Van, 2006
- [19] <http://www.buyrukmadencilik.com/bentonit.htm>, Mayıs 2008
- [20] <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik632.pdf>, Mayıs 2008

EKLER

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan bentonit doğal malzemesinin analiz sertifikası, test raporu ve güvenlik bilgi formu ekte verilmiştir.

EK A

BENTONİT ANALİZ SERTİFİKASI

ÜRETİCİ FİRMA : Karakaya Bentonit Sanayi ve Ticaret A.Ş.

ÜRÜN : Doğal, işlem görmemiş Sodyum Bentonit

ÜRÜN TANIMI

Yüksek şişme kapasiteli doğal sodyum içerikli (katkısız) en az % 90 montmorillonit, API 13 A (Nontreated bentonit) ve TS 977 Tip -2 standartlarına uygun kil mineralidir. Suya karıştırıldığında kolayca dağılır ve topaklaşmaz. TS 977'ye uygunluk belgesi vardır.

Ürünler üretici firmanın stoklarından alınıp, uluslararası standartlara göre hazırlanmış ve test edilmiştir. Aşağıdaki değerler elde edilmiştir.

Kimyasa Analiz

SiO ₂	= 61.28 %
Al ₂ O ₃	= 17.79 %
Fe ₂ O ₃	= 3,01 %
CaO	= 4,54 %
Na ₂ O	= 2.70 %
MgO	= 2.10 %
K ₂ O	= 1.24 %

Fiziksel Özellikler

Nem (%)	= 8.0
Elek Analizi (200 mesh) %	= 1.24
Viskozite 600 rpm 'de	= 46
Plastik Viskozite (PV)	= 15.6
YP(Yield Point/plastic viscosity)	= 0,4
Filtrasyon Hacmi	= 11,2

NOT : Yukarıdaki değerler birçok test sonucunda elde edilmiş ortalama değerlerdir.

AMBALAJ BİLGİLERİ

Çok katlı 50 kg'lık kağıt torbalarda ve 1000 veya 1200 kg'lık bez torbalarda (big-bag), kuru ve serbestçe akabilen toz şeklinde pazarlanmaktadır.

EK B

BENTONİT TEST RAPORU

Karakaya Bentonit Sanayi ve Ticaret A.Ş.

TARİH: 13/02/2008

1. NUMUNENİN TARİFİ

MENŞEİ

Reşadiye Çankırı Y:

Yabancı ise adı:

Adresi:.....

ALINDIĞI YER

Ocak Yıgın İmalat Teslimat

Teslimat ise Adı: T.P.A.O 6108 son 13619 dosya konusu 2500 ton bentonit ihalesi

2. TSE YE GÖRE

A-) TİPİ

Tip 1 Tip 2

B-) ELEK ANALİZİ

a-)Yaş elek analizinde

200 mesh(75mikron)elekte elek üstü kalıntısı % 1,95

b-) Kuru elek analizinde

100 mesh(150 mikron) elekte elek altı % -C-) RUTUBET (Ağırlıkça) % 7,5D-) FİLTRASYON ml 11,2

E-) VİSKOSİTE (direkt viskosite ölçen aletle)

Hazırlanan süspansiyonda 350 ml suya katılan bentonit miktarı
22,5gr (% 6,43) 25gr(%7,15) a-) 600 devir / dakika'da okunan değer 36b-) 300 devir / dakika'da okunan değer 21

F-) HESAPLAMA

a-) Plastik viskosite PV =600d/d okuma-300d/d okuma (36) - (21) = 15b-) Akma Noktası (Yield point)YP = 300d/d -Pv (2) - (15) = 6c-) Akma noktası Yp / Plastik viskosite oranı Pv oranı (6) / (15) = 0,4

DENEYİ YAPAN

DÜŞÜNCELER

Bünyamin ERTEK
Maden Müh.T.P.A.O nun katkısız bentonit TS 977 TİP 2
Teknik Şartnamesine uygundur.

EK C

GÜVENLİK BİLGİ FORMU (MSDS)
Karakaya Bentonit Sanayi ve Ticaret A.Ş.

Ürün: KATKISIZ BENTONİT

I. ÜRÜN TANIMI

GENEL ADI	Sodyum Montmorilonit (Bentonit)
PAKET MİKTARI	50kg Torba, 1000kg Big bag
KİMYASAL FORMÜL	Al ₂ O ₃ .SiO ₂ .
BİRİM	Kg
UYGULAMA	Viskozite yapıcı

II. FİZİKSEL VERİ

KAYNAMA NOKTASI: 760 mm Hg	-	ERİME NOKTASI	-
Ph (1 % Soln)	-	BUHAR BASINCI 20^C	-
ÖZGÜL AĞIRLIK (H²O=1)	2,60 – 2,70	SU İÇİNDE ÇÖZÜNÜRLÜK 20^C	Çözünmez
BUHAR YOĞUNLUĞU (hava=1)	-	BUHARLAŞMA ORANI (BUTİL İNCE=1)	-
FİZİKSEL GÖRÜNÜM	Toz	ALEVLENME NOKTASI	-
HACİM YOĞUNLUĞU	69,9 Lb / ft3 (1,12 g/cm ³)	RENK	Sarımsı bej

III. TEPKİSEL VERİ

ÜRÜN DAYANIKLIMI?	Evet
ÜRÜN DAĞILIYORMU(AYIRIŞIYORMU)?	Hayır
ÜRÜN POLİMERLESMESİ	Hayır

IV. ATEŞ VE PATLAMA TEHLİKESİ BİLGİLERİ

ÜRÜN ATEŞ İLE TEMASA GEÇİNCE ALEVLENİYORMU?	Hayır
SÖNDÜRME ORTAMI	Kuru veya köpüren bir kimyasal, su kullanımı güvenli. Yanmaz

V. SAĞLIK GÜVENLİĞİ BİLGİLERİ

KALICI ZARARLARI VARMI?	Tozu derin bir şekilde soluma, üst solunum tahrişine neden olabilir. Bol miktar tozun göz ile teması zarar verebilir.
KRONİK ETKİLERİ	Tozun birkaç defa solunması sonucunda pnömokonyoz meydana gelebilir.
ZEHİRLİLİK BİLGİSİ	Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi (IARC), 1987 deki raporunda kristal silisin çok fazla miktar solunması sonucunda, insanlar üzerinde kansorejen olabileceğini bildirdi.

VI. ACİL DURUM ve İLK YARDIM PROSEDÜRLERİ

GÖZ	En az 15 dakika bol su ile yıkanması gerekir
DERİ	Sabun ve bol su ile yıkanmalı. Kıyafetler tekrar kullanılmadan önce iyi bir şekilde yıkanmalı
YUTMA	Bol miktarda su içilmesi etkisini azaltacaktır
SOLUMA	Açık ve temiz havaya çıkılmalı

VII. MESLEKİ KONTROL ÖLÇÜLERİ

SOLUNUM	Onaylanmış NIOSH/MSHA respiratörü kullanın
HAVALANDIRMA	Doğal koşullara uygun ve mekanik havalandırma sağlanmalı
DERİ	Lastik veya koton eldiven giyilmeli
GÖZLER	Kimyasal koruyucu gözlük kullanılmalı
DİĞER KORUYUCU EKİPMAN	Uzun ve koruyucu kıyafetler giyilmeli

VIII. ÖZEL GÜVENLİK ÖNLEMLERİ

<p>GÜVENLİK ÖNLEMLERİNİ SINIFLANDIRMA</p>	<p>Zararlı toz ve silisleri uygun bir şekilde ısıtarak yok etme. Islak zeminde, bentonit kaygan bir yüzey oluşturarak kazalara sebep olabilir, bu yüzden çalışılan mahal zemini kuru tutulmalıdır.</p>
<p>TAŞIMA ve DAĞITMA İÇİN GÜVENLİK ÖNLEMLERİ</p>	<p>Kuru ortamda muhafaza edilmeli ve tozu minimuma indirmeli.</p>

IX. DÖKME veya SIZDIRMA PROSEDÜRLERİ

<p>BENTONİTİ BOŞALTIRKEN İZLENMESİ GEREKEN ADIMLAR</p>	<p>Süpürülür, kürek veya vakum ile maddeyi atık konteynerine doldurulur. Mümkünse tekrar paketlenir.</p>
<p>ATIK YOK ETME METHODU</p>	<p>Kaynak Koruma ve İflah Kurumu(Resource Conservation and Recovery Act-RCRA) katkısız bentonit tehlikeli atık sınıfına koymamıştır.</p>

X. ÇEVRESEL TEHLİKE BİLGİLERİ

<p>BENTONİTİN ÇEVREYE VERDİĞİ BİR ZARAR BULUNMAKTAMIDIR?</p>	<p>Bentonit hava kirliliği veya çevresel başka bir zarara neden olmaz. Katkısız bentonit herhangi bir kimyevi madde içermediği için çevre kirliliği oluşturması söz konusu değildir.</p>
--	--

ÖZGEÇMİŞ

Büşra Erden, 1983 yılında Adapazarı'nda doğdu. İlk, orta ve liseyi Adapazarı'nda okudu. 2001 yılında Sakarya Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. Aynı sene Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2005 yılında mezun olarak Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2005 yılı Aralık ayında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Teknolojileri Anabilim Dalına Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir.