

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



BORLU ATIKSULARDAN BİGADIÇ ZEOLİTİ
KULLANILARAK SERTLİK VE BOR GİDERİMİNİN
OPTİMİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF ÇALGAN

BALIKESİR, HAZİRAN - 2016

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



BORLU ATIKSULARDAN BİGADIÇ ZEOLİTİ
KULLANILARAK SERTLİK VE BOR GİDERİMİNİN
OPTİMİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF ÇALGAN

Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Elif ÖZMETİN (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Yüksel ABALI

Yrd. Doç. Dr. Zürrriye GÜNDÜZ

BALIKESİR, HAZİRAN - 2016

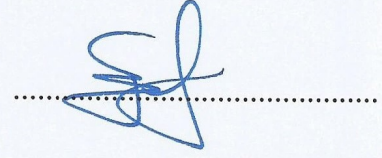
KABUL VE ONAY SAYFASI

Elif ÇALGAN tarafından hazırlanan “**BORLU ATIKSULARDAN BİGADIÇ ZEOLİTİ KULLANILARAK SERTLİK ve BOR GİDERİMİNİN OPTİMİZASYONU**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 24.06.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

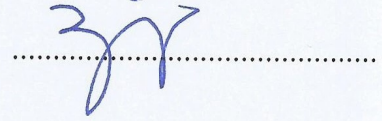
Danışman
Yrd.Doç.Dr. Elif ÖZMETİN



Üye
Prof. Dr. Yüksel ABALI



Üye
Yrd. Doç. Dr. Züriye GÜNDÜZ



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

(

ÖZET

**BORLU ATIKSULARDAN BİGADIÇ ZEOLİTİ KULLANILARAK
SERTLİK VE BOR GİDERİMİNİN OPTİMİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ELİF ÇALGAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. ELİF ÖZMETİN)
BALIKESİR, HAZİRAN - 2016**

Yapılan bu çalışmada, Bigadiç klinoptilolitinin ham, NaOH ile modifiye edilmiş ve HCl ile modifiye edilmiş formlarıyla, içeriğinde bor ve sertlik bulunan atık suyun arıtılması çalışılmıştır. Çalışmalarımızda Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) kullanılarak optimum şartlara ulaşmak hedeflenmiştir. Doz, süre, sıcaklık ve seyreltme oranı bağımsız değişkenler olarak seçilmiş, YYY ile bulunan optimum koşullarda deneyler yapılarak, yüzde giderim verimleri ve adsorbentlerin optimum adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır. Sonuçta, ham klinoptilolit, NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit ve HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit birbirlerine üstünlükleri tartışılmıştır. NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile yapılan işlemlerde en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Optimum koşullarda, NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit çalışmaları sonucunda toplam sertlik için %96,96, kalsiyum sertliği için %94,4 ve bor için %52,23 giderim verimine ulaşılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Sertlik giderimi, bor giderimi, Bigadiç zeoliti, yanıt yüzey yöntemi.

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF REMOVAL BORON AND HARDNESS BY USING BİGADIÇ ZEOLITE FROM WASTE WATER CONTAINING BORON

MSC THESIS

ELİF ÇALGAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. ELİF ÖZMETİN)

BALIKESİR, JUNE 2016

In this study, natural clinoptilolite of Bigadiç, modified clinoptilolite with HCl and modified clinoptilolite with NaOH for purification of waste water which containing high amounts of boron and hardness were studied. It was intended to reach optimum conditionals by using Response Surface Methodology (RSM). Dose, time, temperature and dilution were chosen as independent variables. The experiments made using the optimal conditions found by RSM. Percent removal efficiencies and optimum adsorption capacities of the adsorbent are calculated. As a result, natural Bigadiç clinoptilolite, modified clinoptilolite with NaOH and modified clinoptilolite with HCl superiority to others were discussed. The results of modified clinoptilolite with NaOH gave the best removal efficiencies and adsorption capacities. %96,96 removal efficiency for total hardness, %94,4 removal efficiency for calcium hardness and %52,23 removal efficiency for boron were obtained under optimum conditionals for clinoptilolite with modified NaOH.

KEYWORDS: Removal of hardness, removal of boron, Bigadiç zeolite, response surface methodology.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Sertlik	1
1.1.1 Sertlik Çeşitleri	3
1.1.2 Sertlik Verisinin Halk Sağlığı Açısından Önemi.....	4
1.1.3 Sertlik Ölçüm Metotları	4
1.1.4 Sertlik Giderim Yöntemleri	6
1.2 Bor	8
1.2.1 Bor Elementi	8
1.2.2 Bor Mineralleri	10
1.2.3 Bor Mineralinin Kullanım Alanları	14
1.2.4 Borun Çevre ve Sağlık Açısından Etkileri.....	16
1.2.5 Bor Giderim Yöntemleri	17
1.3 Adsorpsiyon.....	18
1.3.1 Adsorpsiyon İzotermi	19
1.4 İyon Değişimi	23
1.4.1 İyon Değişiminin Kuramı	23
1.4.2 İyon Değişim İşlemleri	24
1.4.3 İyon Değişimine Etki Eden Faktörler	26
1.4.4 İyon Değişimi Dengesi	26
1.4.5 İyon Değişimi Mekanizmaları	26
1.5 Zeolit	28
1.5.1 Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	29
1.5.2 Zeolitlerin Modifikasyonu	33
1.6 Yanıt Yüzey Metodu ile Deney Tasarımı.....	35
1.6.1 Deney Tasarımı.....	37
1.6.2 Matematiksel Modelleme	38
1.6.3 Model Doğrulama	39
1.6.4 Optimizasyon	39
1.7 Literatür Çalışmaları.....	39
2. MATERYAL VE METOT	46
2.1 Atık Suyun Temini ve Karakterizasyonu	46
2.2 Bigadiç Klinoptilolitinin Karakterize Edilmesi.....	46
2.3 Kullanılan Kimyasallar.....	48
2.4 Kullanılan Cihazlar.....	49
2.5 Deneysel Metotlar	49
2.5.1 YYY ile Deneysel Tasarım.....	49
2.5.2 Deneylerin Yapılışı	52
3. BULGULAR	55

3.1	Ham Klinoptilolite Ait Deneysel Bulgular.....	55
3.2	NaOH ile Modifiye Edilmiş Klinoptilolite Ait Deneysel Bulgular....	66
3.3	HCl ile Modifiye Edilmiş Klinoptilolite Ait Deneysel Bulgular	78
4.	SONUÇLAR.....	89
KAYNAKLAR		92



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Sertlik giderme prosesi.....	6
Şekil 1.2: Borun kristal yapısı	9
Şekil 1.3: Boraks mineralinin kristal olarak görünümü.....	11
Şekil 1.4: Kolemanit mineralinin kristal görünümü.	11
Şekil 1.5: Üleksit minerali.	12
Şekil 1.6: Kernit mineralinin kristal görünümü.	13
Şekil 1.7: Propertit mineralinin kristal görünümü.	13
Şekil 1.8: Elektrodializ prosesinin ayırma prensibi.	18
Şekil 1.9: Langmuir izoterm eğrisi	21
Şekil 1.10: Freundlich izoterm eğrisi	22
Şekil 1.11: İyon değişim kolonu.	25
Şekil 1.12: Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli.	28
Şekil 1.13: SiO ₄ tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi.	29
Şekil 1.14: Klinoptilolit yapısını oluşturan 4-4-1 halkalarının bağlantısı.	30
Şekil 1.15: Klinoptilolit kristal yapısının modellenmiş görünümü.	31
Şekil 1.16: Klinoptilolit birim hücre yapısı.	32
Şekil 1.17: Merkezi kompozit tasarımın bölümleri	38
Şekil 2.1: Ham Bigadiç klinoptilolite ait XRD analizi.	47
Şekil 3.1: Toplam sertlik giderimi için contour grafiği.	57
Şekil 3.2: Ham zeolit için q ₁ verisine ait contour grafikleri	58
Şekil 3.3: Kalsiyum sertliği giderimi için contour grafiği.	60
Şekil 3.4: Ham klinoptilolit için q ₂ contour grafikleri.	61
Şekil 3.5: Bor giderim verimi için contour grafiği.	63
Şekil 3.6: Ham klinoptilolite ait q ₃ değerleri için contour grafiği.	64
Şekil 3.7: Toplam Sertlik-Kalsiyum Sertliği-Bor Giderimi için belirlenen optimum koşullar.....	65
Şekil 3.8: Ham klinoptilolit için q ₁ -q ₂ -q ₃ verilerinin optimum koşulları.....	66
Şekil 3.9: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait toplam sertlik giderim verimi contour grafiği.	68
Şekil 3.10: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit için q ₁ değerlerine ait contour grafiği.	69
Şekil 3.11: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait kalsiyum sertliği giderim verimi contour grafiği.	71
Şekil 3.12: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit için q ₂ verisine ait contour grafikleri.....	72
Şekil 3.13: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit için bor giderim verimi contour grafiği.	74
Şekil 3.14: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait q ₃ verileri için contour grafikleri.....	75
Şekil 3.15: NaOH ile modifiye zeolit için toplam sertlik-kalsiyum sertliği- bor optimum koşullar.....	76
Şekil 3.16: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait q ₁ -q ₂ -q ₃ verileri için optimum koşullar.....	77
Şekil 3.17: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için contour grafiği.	79

Şekil 3.18: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait q_1 verileri için contour grafikleri.....	80
Şekil 3.19: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için kalsiyum sertliği contour grafiği.	82
Şekil 3.20: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait q_2 verileri için contour grafikleri.....	83
Şekil 3.21: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait bor contour grafiği.	85
Şekil 3.22: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite için q_3 verilerine ait contour grafikleri.....	86
Şekil 3.23: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait toplam sertlik-kalsiyum sertliği-bor verileri için optimum koşullar.	87
Şekil 3.24: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait q_1 - q_2 - q_3 verileri için optimum koşullar.....	88



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Suların sertlik derecelerine göre sınıflandırılması.	2
Tablo 1.2: Sertlik derecelerinin mg CaCO ₃ /L cinsinden değerleri.....	2
Tablo 1.3: Başlıca bor minerallerinin kimyasal bileşimi.	10
Tablo 1.4: Klinoptilolit kanal karakteristikleri ve katyon durumları	32
Tablo 1.5: Klinoptilolit yapı özellikleri.	32
Tablo 2.1: Atık su karakterizasyonu.	46
Tablo 2.2: Bigadiç klinoptiloliti kimyasal bileşimi.....	47
Tablo 2.3: Tasarım faktörleri ve seviyeleri.	50
Tablo 2.4: Deneysel tasarım matrisi.....	51
Tablo 3.1: Ham klinoptilolit için toplam sertlik verileri (gerçek)-(tahmin).....	55
Tablo 3.2: Ham klinoptilolit için kalsiyum sertliği verileri.	59
Tablo 3.3: Ham klinoptilolit için bor verileri.....	62
Tablo 3.4: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit için toplam sertlik verileri.	67
Tablo 3.5: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit için kalsiyum sertliği verileri.	70
Tablo 3.6: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit için bor verileri.	73
Tablo 3.7: HCl ile modifiye edilmiş klinoptiloliti için toplam sertlik verileri.	78
Tablo 3.8: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için kalsiyum sertliği verileri.	81
Tablo 3.9: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için bor verileri.....	84
Tablo 4.1: Optimum koşullarda toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor giderim verimlerinin gerçek değerleri.	89
Tablo 4.2: Optimum koşullar altında q ₁ , q ₂ , q ₃ verilerinin gerçek değerleri....	91

KISALTMALAR LİSTESİ

YYY : Yanıt Yüzey Yöntemi
MKT : Merkezi Kompozit Tasarım
XRF : X-Ray Fluorescence
XRD : X-Ray Diffraction
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı



ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım ve akademik olarak yetişme sürecimde desteğini esirgemeyen değerli tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Elif ÖZMETİN' e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Tüm çalışmamız boyunca fikirleri ve yönlendirmeleriyle desteğini hep hissettiğim Sayın Prof. Dr. Cengiz ÖZMETİN' e teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar tecrübeleri ve bilgi birikimlerini benimle paylaşan, çalışmalarına yön veren hocam Arş. Gör. Mustafa KORKMAZ' a teşekkürü borç bilirim.

Desteklerini arkamda hissettiğim, varlıklarının bana her zaman güç verdiği sevgili eşim Haris ÇALGAN, annem Gülser TEKİN, babam Servet TEKİN ve kardeşim Serhat TEKİN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Su kirliliği, gün geçtikçe değişen ve gelişen dünyamızda çevre sorunlarının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. İnsan hayatı için vazgeçilmez olan su ekonomik büyüme ve gelişmenin bir sonucu olarak içme, kullanma ve sanayi için daha fazla tüketilmeye başlanmıştır. Tüketimin artması beraberinde kirliliği de getirmektedir. İçme suyu kaynaklarının az oluşu ise kirliliklerin önlenmesi gerektiği sonucunu doğurmuştur.

Bor elementi ise birçok kullanım alanı olmasının dışında çevre açısından kritik bir parametredir. Sınır değerin üzerinde bulunması halinde bitkiler, hayvanlar ve insanlar için toksik etki oluşturan bu elementin farklı metotlarla arıtma işlemleri yapılmaktadır. Ülkemiz oldukça fazla miktarda bor rezervlerine sahiptir. Bor çıkarılan tesisler ise toprağa, suya bor karışma riski dolayısıyla arıtma işlemleri uygulamak durumundadırlar.

Sularda sertlik, +2 değerlikli katyonlardan kaynaklanmaktadır ve fazla miktarlarda olması özellikle birikinti oluşturmaya sebebiyle arıtma sistemlerinde istenmeyen bir durumdur. Çalışılan atık su, borun yanı sıra yüksek miktarda sertlik içermektedir. Bor giderimi için kullanılan ters osmoz ünitesi öncesinde, eğer suda yumuşatma işlemi yapılmazsa sistem üzerinde tıkanmalar meydana gelmektedir.

Adsorpsiyon ve iyon değiştirme özellikleriyle ortamdaki sertlik yapan iyonların giderilmesinde etkili olan klinoptilolit aynı zamanda ucuz bir adsorbent olduğundan dolayı tercih edilir. Bu çalışmada borlu atık sulardan sertliğin giderilmesi için bölgede bolca bulunan Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak sertlik ve aynı zamanda bor gideriminin optimum şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

1.1 Sertlik

Köpük oluşturmak için fazla miktarda sabun kullanımı ihtiyacı doğuran sert sular, sıcak halde bir yerden başka bir yere iletilirken, içinden geçtikleri boru veya kazanda çökelti oluşturarak ısı transferini güçleştirip, sıvı akışının hidrolik

özelliklerini olumsuz etkiler. Ayrıca deri tahrişi, porselenlerde renk değişimi ve kumaşlarda erken deformasyona neden olurlar [1] .

Oluşturduğu problemlerden dolayı, sertlik giderme işlemi içme ve kullanma suyunun arıtılmasında önemli bir aşamadır. Suların sertliği değişkenlik göstermekle beraber yüzeysel suların, yer altı sularına oranla daha yumuşak oldukları bilinmektedir. Bu değişkenlik suyun bulunduğu ve geçtiği ortamların jeolojik yapısından kaynaklanmaktadır.

Sular, Tablo 1.1’ de görüldüğü gibi sertlik derecelerine göre sınıflandırılmaktadırlar.

Tablo 1.1: Suların sertlik derecelerine göre sınıflandırılması.

mg CaCO ₃ /L	Sertlik Derecesi
0-75	Yumuşak
75-150	Orta Sertlikte
150-300	Sert
300 ve üzeri	Çok Sert

Yaygın kullanılan sertlik derecelerinin mg CaCO₃/L cinsinden değerleri ise Tablo 1.2’ de verilmektedir.

Tablo 1.2: Sertlik derecelerinin mg CaCO₃/L cinsinden değerleri.

Fransız Sertliği	10 mg/L
İngiliz(Clark) Sertliği	17,8 mg/L
Alman Sertliği	14,3 mg/L

Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ gibi +2 değerlikli katyonlar sularda sertliğe sebep olmaktadır ancak bu iyonlara karşılık HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SiO₃²⁻ gibi anyonlarda doğal olarak suda bulunmaktadır. Al³⁺ ve Fe³⁺ gibi yüksek değerlikli katyonlar, çözünürlük çarpımları pH=7 dolaylarında düşük olduğundan suda kolayca çökebilirler ve bu yüzden sertliğe sebep olmazlar.

Sertlik, sulara doğada bulunan kayaç yapılarının yağmur suları tarafından çözülmesiyle veya teması yoluyla geçmektedir. Ancak bu çözünme işleminin artması için asidik koşulların sağlanması gerekmektedir. Toprakta yaşayan bakteriler CO₂ gazı oluşturmaktadırlar. CO₂ gazının suda çözünmesi, suyun asidik olmasını sağlar. CO₂ asiditesi ise suda sertliğe sebep olan kalsiyum bileşiklerinin çözünabilirliğini artırır [1].

1.1.1 Sertlik Çeşitleri

a) Kalsiyum ve Magnezyum Sertliği

Sudaki sertliğin büyük kısmı kalsiyum ve magnezyum iyonlarından kaynaklandığı için toplam sertlik bu iki iyonun toplamı şeklinde ifade edilebilir. Kalsiyum ve magnezyum sertliklerinin ayrı ayrı bilinmesi gereken bazı durumlarla karşılaşılabilir. Bu durumda, her bir parametre kimyasal olarak analiz edilebileceği gibi toplam sertlik değerinden kalsiyum veya magnezyum sertliği çıkarılarak da hesaplanabilir [2].

$$\text{Toplam Sertlik} - \text{Kalsiyum Sertliği} = \text{Magnezyum Sertliği} \quad (1.1)$$

b) Karbonat Sertliği ve Karbonat Olmayan Sertlik

Kalsiyum karbonat, sertliğin ve alkalinitenin ifade edildiği birim olduğu için, karbonat sertliği eğer toplam sertlik alkaliniteden büyükse alkaliniteye; toplam sertlik alkaliniteye eşit veya daha küçükse toplam sertliğe eşit şeklinde ifade edilebilir.

Alkalinite < Toplam Sertlik durumunda,

$$\text{Karbonat Sertliği} (mg / L) = \text{Alkalinite} (mg / L) \quad (1.2)$$

Alkalinite $\geq$ Toplam Sertlik durumunda,

$$\text{Karbonat Sertliği} (mg / L) = \text{Toplam Sertlik} (mg / L) \quad (1.3)$$

Toplam Sertliğin, karbonat ve bikarbonat iyonlarına karşılık gelen kısmına karbonat sertliği denilmektedir. Karbonat sertliği de genel bir ifadeyle yüksek

sıcaklıklarda çökmeye eğilimli olduğu için uzun süreli kaynatmayla giderilebilen sertlik olarak “geçici sertlik” ifadesiyle de bilinmektedir.

Karbonat sertliği haricindeki kısım karbonat olmayan sertliktir. Karbonat olmayan sertlik, kaynatma yoluyla giderilemediği için kalıcı sertlik olarak adlandırılır. Bu sertliğe ise sülfat nitrat ve klorür iyonları neden olmaktadır. Bu durumda toplam sertlik, geçici sertlik ile kalıcı sertliğin toplamı şeklinde de ifade edilebilmektedir.

$$\text{Karbonat Olmayan Sertlik} = \text{Toplam Sertlik} - \text{Karbonat Sertliği} \quad (1.4)$$

$$\text{Toplam Sertlik} = \text{Kalıcı sertlik} + \text{Geçici Sertlik} \quad (1.5)$$

c) Yalancı Sertlik

İçeriğinde Na^+ iyonu bulunan sular, sabunun iyonlaşması engellendiğinden dolayı köpürmez. Bu durum sodyum iyonunun ortak iyon etkisi oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Na^+ iyonu, sertlik oluşturan iyonlardan değildir fakat özellikle tuzlu sularda Pseudo yani yalancı sertlik denilen sertliğe sebep olmaktadır. Deniz suyu gibi tuz konsantrasyonu oldukça yüksek olan sularda bu durumla karşılaşılır [2].

1.1.2 Sertlik Verisinin Halk Sağlığı Açısından Önemi

Sağlık açısından değerlendirildiğinde, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının kalp için koruyucu olması sebebiyle sert sular içme suyu amaçlı tercih edilmektedirler.

1.1.3 Sertlik Ölçüm Metotları

Standart metotlardan olan hesaplama metodu ve EDTA titrimetrik yöntemi sertlik tayini için kullanılmaktadır.

1.1.3.1 Hesaplama Metodu

İki değerlikli tüm katyonların analizlerinin mevcut olduğu durumda uygulanabilen bu yöntem, sertlik ölçümü için kullanılabilecek en hassas metottur.

Toplam sertlik, kalsiyum ve magnezyum sertliğinin toplamı şeklinde ifade edilse de bazı sert sular yüksek konsantrasyonda stronsiyum içermektedirler. Eğer stronsiyum iyonu göz ardı edilerek hesaplamalar yapılırsa hatalı sonuçlar bulanacaktır.

Hesaplama metodunda kullanılan formül aşağıdaki gibidir.

$$\text{Sertlik (mg CaCO}_3 \text{ / L olarak)} = M^{2+} \text{ (mg/ L)} \cdot \frac{50}{M^{2+}} \quad (1.7)$$

Formüldeki M^{2+} , iki değerlikli metalik iyon konsantrasyonuna karşılık gelmektedir [2].

1.1.3.2 EDTA Titrimetrik Yöntemi

Etilendiamin tetra asetik asit ya da bunun sodyum tuzunun titrant olarak kullanıldığı analiz yöntemidir.



EDTA olarak adlandırılan bileşikler şelat oluşturmaktadırlar ve sertliğe sebebiyet veren kalsiyum, magnezyum ve diğer +2 değerlikli iyonlarla denklem 1.8' de gösterildiği şekilde kararlı kompleksler oluştururlar.

Eriochrome siyahı ve kalgamit gibi indikatör olarak kullanılan boyalar, sertlik ölçümünde EDTA'nın başarısını önemli oranda etkileyen parametrelerdir. Bu boyalar pH değeri 10 civarındaki bir suya ilave edilince,



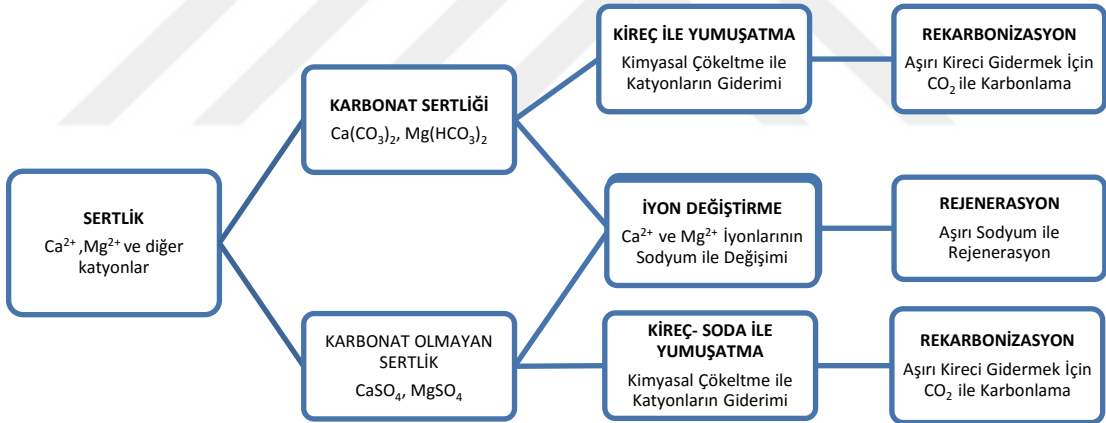
denkleminde de görüldüğü gibi sertlik iyonlarının birkaçı ile zayıf kompleksler oluşturup şarap kırmızısı rengini alırlar. Sonrasında Denklem 1.9 'da görüldüğü gibi

titrasyon esnasında EDTA sertlik iyonlarıyla daha kompleks ve kararlı bileşikler oluşturup şarap kırmızısı komplekslerinin bozunup Eriochrome Black T indikatörünün serbest kalıp, rengin tekrar maviye dönüşmesiyle titrasyonun tamamlandığını gösterirler.

Bu metot uygulandığında, hesaplama yönteminde olduğu gibi her bir +2 değerlikli katyonun analiz edilmesi gerekmez. Uygulamasında girişimlerle karşılaşlabilmektedir ancak bunlar alınacak bazı önlemlerle giderilebilmektedirler. Laboratuvarlarda en çok uygulanan sertlik analiz metotudur [2].

1.1.4 Sertlik Giderim Yöntemleri

Sertlik giderme yöntemleri aşağıda verilen tabloda şematik olarak gösterilmiştir [3].



Şekil 1.1: Sertlik giderme prosesi

1.1.4.1 İyon Değiştirme Metodu

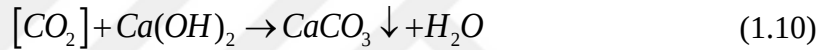
Tersinir bir reaksiyon olan iyon değiştirme prosesi reçinelerle yapılmaktadır. Prosesin prensibi suda bulunan bir iyonun reçinelere tutunmuş olan bir başka iyonla

yer değiştirmesi esasına dayanmaktadır. Sentetik olarak elde edilebileceği gibi aynı zamanda doğal zeolitler de reçine olarak kullanılabilirler.

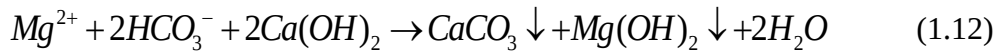
İyon değiştirme prosesleri, gelişen teknolojiyle birlikte yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip ve istenmeyen iyonlara karşı seçici özelliklerde seçici reçinelerin üretilebilmesi, kolayca rejenerasyonlarının yapılabilmesi gibi özelliklerinden ötürü tercih edilmektedirler [3].

1.1.4.2 Kireç-Soda Metodu

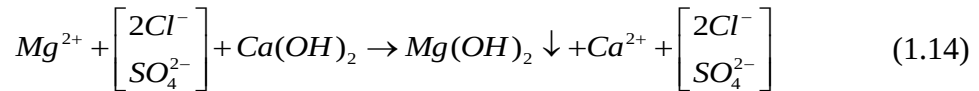
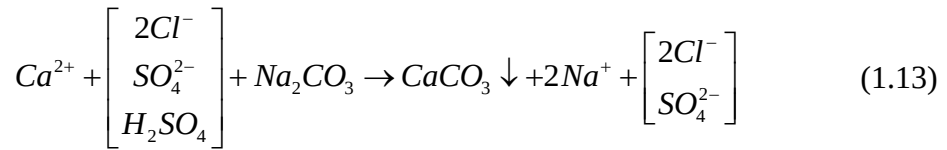
İyon değiştirme metoduna göre işletme maliyetinin düşük olduğu kireç-soda metodunda Ca(OH)_2 ve Na_2CO_3 kullanılmaktadır. Meydana gelen çökeltme reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



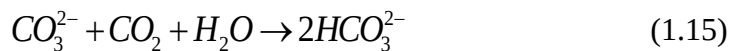
Karbonat (Geçici) sertliğinin giderilmesi,



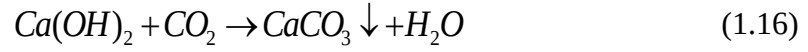
Karbonat olmayan (Kalıcı) sertliğin giderilmesi,



pH kontrolü için karbonizasyon,



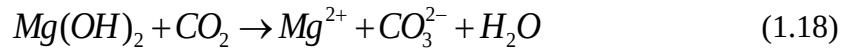
Aşırı kirecin giderilmesi ve pH kontrolü için rekarbonasyon,



(pH düşürme + fazla kireci çöktürme)



(CaCO₃ ve MgCO₃ çözündürme)



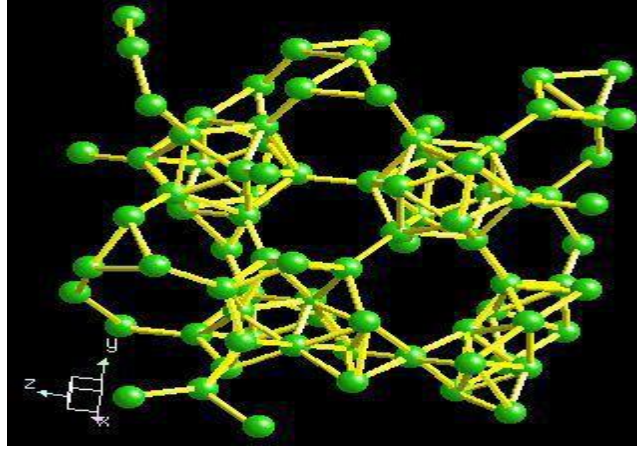
Kimyasal çökeltme işleminden sonra pH' ı 9,2-9,7 civarına düşürebilmek için rekarbonasyon yapmak gerekir. Bu işlem ise suya karbondioksit vererek yapılmaktadır.

Kireçle yumuşatma işleminden sonra suda kalsiyum ve OH⁻ bulunduğu için bu iyonların stabilizasyonunun yapılması gerekir. Bunun için sudan karbondioksit geçirilir. Ayrıca suda kireçle yumuşatma prosesinin ardından CaCO₃'e aşırı doymuş olduğundan dengeyi sağlamak ve sistemde meydana gelebilecek tıkanıklıkları önlemek için bu işlemi takiben genellikle flokülasyon, çökeltme ve filtrasyon prosesleri uygulanır [3].

1.2 Bor

1.2.1 Bor Elementi

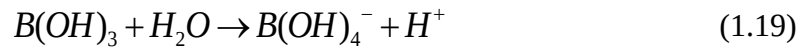
Periyodik cetvelin 3A grubunda yer alan bor elementinin atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81 g/mol, kütle numarası 10 ve 11 olan iki kararlı izotopa sahiptir. Ayrıca Şekil 1.2' de görülen bor, kristal yapıda olup sertlik ve optik özellikler bakımından elmasa oldukça benzerdir. Erime noktası 2200°C, kaynama noktası 2500°C ve özgül ağırlığı 2.33 g/cm³ tür [4].



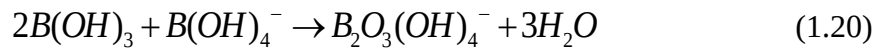
Şekil 1.2: Borun kristal yapısı

Elementel bor, sentetik olarak elde edilebilmektedir ve kristal ve amorf olmak üzere iki farklı şekilde bulunabilir. Kristal bor sert, kırılkan, parlak ve siyah renktedir. Amorf bor ise kristal bor gibi siyah olabildiği gibi kahverengi toz olarak da bulunabilir. Amorf borun yoğunluğu 1.73 g/cm^3 kaynama noktası 2550°C ve erime noktası ise 2300°C 'dir. Bu yüksek erime ve kaynama noktaları borun polimerik işlemlerde yüksek gerilme ve eğilme mukavemetlerine sahip olan bor lifleri olarak kullanılmasına imkan tanır. Bu özellikleriyle de bor oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptir [2].

Bor elementi yarı iletken olup, sıcaklıkla iletkenliğinde artış görülse de, elektriği iyi iletmez. Bor, inert maddedir ancak alkali yükseltgeyici karışımlar olan sodyum hidroksit ve sodyum nitrat ile tepkime oluşturabilirler. Elektron alıcı olduklarından Lewis asidi özelliğindedirler. Bu sebeple de asit katalizörü olarak bazı organik tepkimelerde kullanılabilirler. Bor oksitler, su ortamında borik asit ve boraks olarak bulunmaktadır. Borik asit, su ortamında;



tepkimesini vermektedir [2]. Sulu ortamda BO_3^{3-} halinde bulunamazlar ve borik asit konsantrasyonunun $0,2 \text{ M}$ ' dan fazla olduğu durumlarda triborat iyonları oluşmaktadır.



Bor konsantrasyonunun 0,025-0,6 M aralığında ve pH değerinin 6-11 civarında olduğu durumlarda farklı poli anyonik türler bulunabilmektedir. Örneğin; $B_3O_3(OH)_4$, $B_5O_6(OH)_4$, $B_2O_3(OH)^{2-}_6$, $B_4O_5(OH)^{2-}_4$ vb. [5].

1.2.2 Bor Mineralleri

Tablo 1.3’ de ticari önem taşıyan bazı bor türleri ve kimyasal içerikleri yer almaktadır [6].

Tablo 1.3: Başlıca bor minerallerinin kimyasal bileşimi.

Mineralin Adı	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	CaO %	Na ₂ O %	MgO %	Cl %	SiO ₂ %	MnO ₂ %
Sassolite	56,3	43,7	-	-	-	-	-	-
Colemanite	50,8	21,9	27,2	-	-	-	-	-
Pandermite	49,84	18,0	32,0	-	-	-	-	-
İnyoite	37,62	42,2	20,2	-	-	-	-	-
Mayerhofferite	46,72	28,3	25,0	-	-	-	-	-
Boraks	36,51	47,2	-	16,2	-	-	-	-
Kernite	51,02	26,3	-	22,7	-	-	-	-
Borasit	62,5	-	-	-	31,4	7,9	-	-
Üleksit	42,95	35,5	13,8	7,7	-	-	-	-
Hydroboracite	50,53	26,1	13,5	-	9,8	-	-	-
Sussexide	34,1	8,8	-	-	15,60	-	-	41,5
Datolite	21,8	5,6	35,0	-	-	-	37,6	-
Donburite	28,4	-	22,8	-	-	-	48,8	-
Hawlite	44,59	11,4	28,6	-	-	-	15,3	-

1.2.2.1 Boraks (Tinkal)

%36,5 oranında B₂O₃ içeren boraks, Na₂B₄O₇.10H₂O formülü ile gösterilmektedir. Kristal halindeki sertliği 2-2,5, öz kütlesi 1,7 g/cm³ renksiz ve saydamdır. Türkiye ve Amerika Birleşik Devletleri, en büyük boraks rezervlerine sahip ülkelerdir.



Şekil 1.3: Boraks mineralinin kristal olarak görünümü.

1.2.2.2 Kolemanit

%15,7 bor ve %50,8 bor oksit içeriğine sahip olan kolemanit, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formülü ile gösterilmektedir. Boraks gibi renksiz ve saydam olup 4-4,5 Mohs sertliğine ve $2,42 \text{ g/cm}^3$ özkütleye sahiptir [4].



Şekil 1.4: Kolemanit mineralinin kristal görünümü.

Kolemanit, bor minerallerinden en yaygın olanı olup, Türkiye’ de ve A.B.D.’ de bulunmaktadır. Çözünürlüğü suda yavaş, HCl’ de (hidroklorik asit) ise hızlı gerçekleşir [4].

1.2.2.3 Üleksit

Türkiye’de üleksit rezervleri Marmara, Orta Anadolu ve Ege Bölgelerinde bulunmaktadır. $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ formülü ile gösterilmektedir.



Şekil 1.5: Üleksit minerali.

Bileşiminde %42,97 B_2O_3 , %7,65 Na_2O , %13,83 CaO ve %35,55 oranında H_2O içermektedir. Sertliği 2,5 Mohs’dur. $1,955 \text{ g/cm}^3$ özgül ağırlığına sahip olan üleksit, şeffaf ve renksizdir [7].

1.2.2.4 Kernit

Formülü $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olan kernit %51 oranında B_2O_3 içermektedir. Dünyada Türkiye, ABD ve Arjantin’de bulunmaktadır. Türkiye’de ise Kırka’ da çıkarılmaktadır [8].



Şekil 1.6: Kernit mineralinin kristal görünümü.

1.2.2.5 Propertit

Formülü $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. %49,6 oranında B_2O_3 içermektedir. Dünyada Türkiye ve ABD’ de bulunmaktadır. Türkiye’de Mustafa Kemal Paşa, Kestelek Köyü ve Emet Doğanlar da çıkarılmaktadır.



Şekil 1.7: Propertit mineralinin kristal görünümü.

1.2.3 Bor Mineralinin Kullanım Alanları

a) Cam ve Seramik Endüstrisi

B_2O_3 'ün %0,5-23 oranında eklenip borosilikatlar oluşturulmasıyla, özel camlar elde edilir. Borun eklenmesiyle camın ısı genleşme katsayısı düşürülür ve ısı dayanıklılığı yüksek camlar üretilir [4]. Bunun dışında B_2O_3 'ün eklenmesiyle asitlere karşı camın direnci artar, renkte iyileşme olur ve çizilmelere karşı camın dayanıklılığı artar [9].

Cam lifi yapısına %5-7 B_2O_3 eklenmesiyle, cam liflerinin bozulmasına sebep olan kimyasal maddelerin etkisi azaltılır. Cam lifleriye, katkı maddesi olarak çeşitli plastikler, lastikler, dokumalar ve endüstrilerde kullanılan kalın kağıtların dayanıklılıklarının artırılmasında kullanılırlar.

Seramik malzemelerde sırlama işleminde boraks kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Boraks, seramiğe katıldığı orana göre renk tonunu, sertliği, dayanıklılığı ve parlaklığı değiştirir. %20-40 arasında değişen oranlarda boraks ilavesiyle istenen özelliklerde sırlama işlemleri gerçekleştirilmektedir [4].

b) Temizleme ve Beyazlatma Endüstrisi

Mikroplar yok edici ve sularda yumuşatma etkisi göstermesi sebebiyle boraks dehidrat sabun ve deterjanlara %10 oranında katılırken aynı zamanda beyazlatma etkisi sebebiyle de %10-20 oranında sodyum perborat aktif bir oksijen kaynağı olarak toz deterjanlarda kullanılır. Ancak beyazlatma işlemi için perboratların aktif olması sıcaklığa bağlı olup $348^{\circ}K$ üzerine çıkılması gerekmektedir [9].

c) Tarım

Bor, bitkiler üzerinde öldürücü etkisinin yanı sıra bir miktar ihtiyaç duyulan bir element olması dolayısıyla gübre ve tarım ilaçlarının yapılarında bulunur. Bunun için en uygun bor bileşikleri ise kuru boraks ve boraks dehidrattır. Bitkilere doğrudan püskürtmeyle uygulanabilecek pentaborat ve disodyum oktaborat tetrahidrat bileşikleri de bulunmaktadır. Gübreleme işleminin uzun süreli etkili olması istendiğinde ise borosilikatlar kullanılabilir.

Bor bileşiklerinden başta boraks olmak üzere bazı çeşitleri istenmeyen bitki türlerinin yok edilmesinde kullanılırlar. Uzun süreli bitki büyümesinin engellenmesi istenen ve gereken bölgelerde yine bor bileşikleri kullanılmaktadır [4].

d) Yanmayı Önleyici Maddeler

Borik asit ve boratlar, tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozun yapısındaki su moleküllerini uzaklaştırıp, kömürün yüzeyini kaplayarak yanmanın ilerlemesini önlerler. Selülozik malzemelerin yanı sıra plastiklerde yanmayı engelleyici madde olarak kullanımları gün geçtikçe artmaktadır. Çinko borat, borfosfatlar, baryum metaborat ve amonyum fluoborat gibi bileşikler yanmayı önleyici madde olarak kullanılmaktadırlar [9].

e) Metalurji Endüstrisi

Metal endüstrisinde, koruyucu cüruf oluşturu ve ergitme hızlandırıcı olarak boratlar kullanılmaktadırlar. Ayrıca bor bileşikleri, nikel kaplamada, elektrolit kaplama endüstrilerinde, çeliğin sertliğini arttırmada kullanılmaktadırlar. Çeliğin sertliğini arttırmada 50 ppm bor ilavesi yapılır ayrıca ülkemizde çelik yapımında kolemanit kullanılmaktadır [9].

f) Nükleer Endüstrisi

Bor içeren çeşitli alaşımlar atom reaktörlerinde kullanılmaktadırlar. Ayrıca nötron absorbanı olarak da paslanmaz borlu çelikler ve soğutma havuzlarıyla atom reaktörlerinin kontrol mekanizmalarında bor kullanılmaktadır.

g) Tekstil Endüstrisi

Kumaş boyalarını koruyucu özelliğinden dolayı ve yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı tekstil endüstrisinde kumaş boyalarında, kumaş üretiminde ve aprelemede kullanılmaktadırlar [9].

h) Diğer Kullanım Alanları

Bor karbon gibi farklı bileşikler yapmaya uygundur ve oldukça fazla kullanım alanına sahiptir. Uzay araçlarında, diğer araçlarda yakıtların yanmasında katkı maddesi olarak, dayanıklılık ve sertlik özelliklerinden ötürü uçak ve askeri araç gereçlerin yapımında, yine dayanıklılığının fazla özgül ağırlığının düşük olması

sebebiyle yüksek binalarda ve asma köprüler gibi yapılarda kullanım alanları mevcuttur [4].

1.2.4 Borun Çevre ve Sağlık Açısından Etkileri

Bor ve bor bileşikleri, hidrolojik çevrimle yeraltı sularına veya akarsulara karışarak bu ortamlarda su kalitesi üzerinde olumsuz etkiler yaratabilmektedirler. Özellikle bitkiler için çok önemli bir element olan bor çeşitli sınır değerlere sahiptir.

Bor, genel olarak oksijenle bağlanmış halde doğada bulunmakta olup, tarımsal açıdan mikro besin olarak iki yüzden fazla üründe yer almaktadır.

Bor çevremize akarsular, denizler, yanardağlar, kaplıcalar, kayalar, yeraltı suları, endüstriyel atıklar, güç kaynaklarından vb. yerlerden gelmektedir. Yapıştırıcı, koruyucu olarak kullanıldığı malzemelerden, deterjanlardan, yapay gübrelerden, pestisitlerden, kozmetik ürünlerinden suda kolayca eriyerek çevreye kirletici olarak karışırlar. Cam, porselen, seramik yapılarından ise bu şekilde eriyip suya geçemezler [10].

İnsan sağlığı açısından bakıldığında, bor mineralinin beyin fonksiyonlarında, eklem iltihabı türlerini önlemede, menopoz döneminde, vücut minerallerinden özellikle kalsiyumun düzenlenmesinde, çocukların öğrenme becerilerinin artmasında, fiziksel aktivitelerde performans açısından olumlu etkileri bulunmaktadır. Bununla beraber 60 kg bir kişi için ortalama bor alım sınırı 18 mg B/ gün olarak söylenebilir. Toksik etkisinin başlaması ise 15-30 g boraks veya 2-5 g borik asit alımı durumunda ortaya çıkar. Bir miktar fazla bulunması, protein metabolizmasını ve idrardaki azot miktarını değiştirir. 1 mg/L sınır değerine kadar bor içeren sular ise 1. kalite su sınıfına girmektedir [11].

Hayvan sağlığı açısından, tavuklarda kemik gelişimini arttırdığı, farelerde beyin aktivitesini geliştirdiği ayrıca kalsiyum ve magnezyum gibi minerallerin emilimini arttırdığı gözlemlenmiştir [11].

1.2.5 Bor Giderim Yöntemleri

Atık sulardan bor gideriminde; adsorpsiyon, elektrodiyaliz, ters osmoz, hidrotermal mineralizasyon, kimyasal ve elektrokimyasal çöktürme, nano filtrasyon, ekstraksiyon ve termal yöntemler gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Bor giderimi, insanlar, bitkiler, hayvanlar ve çevresel açıdan borun zararlarını en aza indirmek amacıyla yapılmaktadır [9].

➤ Adsorpsiyon

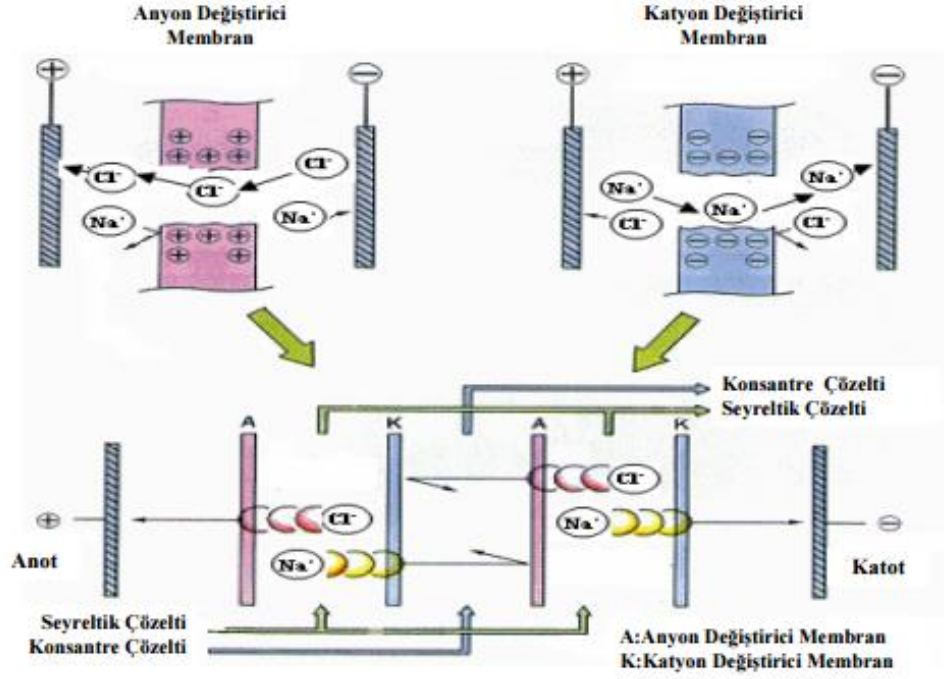
Bor giderimi için en yaygın kullanılan yöntemlerden birisi de adsorpsiyondur. Bor gideriminde en başarılı yöntem, iyon spesifik reçineler olmasına rağmen bor miktarının ve su miktarının fazla olduğu durumlarda maliyeti yüksek olduğu için alternatif arıtma yöntemleri araştırılmaktadır [4]. Bor gideriminde kullanılabilen aktif karbon, selüloz, organik ve inorganik çeşitli adsorbanlar yardımıyla ekonomik açıdan daha uygun arıtım işlemleri gerçekleştirilmektedir [11].

➤ Ters Osmoz

Etkin bir şekilde bor giderimi için kullanılan yöntemlerdendir. Yüksek konsantrasyonlarda bor içermeyen atık sulardan %80' e yakın verimle arıtım yapılabildiği gibi özellikle deniz suyundan bor gideriminde uygun pH koşulları sağlandığında %100'e yakın arıtım verimleri elde edilmiştir [11,12].

➤ Elektrodiyaliz

Potansiyel farkın itici güç olarak kullanıldığı, iyon geçirici membranlar içinden iyonların taşınması esasına dayanan elektroliz yöntemiyle bor giderimi yapılabilmektedir. Ancak yatırım ve işletme maliyetleri yüksektir [13].



Şekil 1.8: Elektrodializ prosesinin ayırma prensibi.

➤ Hidrotermal Mineralizasyon

Termodinamik özelliklerle termodinamik olmayan özelliklerin yani sıcaklık, basınç gibi özelliklerle karıştırma gibi özelliklerin kontrol edilerek malzemelerin kristallendirilmesi ve kimyasal yapılarının değiştirilmesi esasına dayanır. Bu yöntemle elde edilen yeni malzemenin boraks üretimi gibi yerlerde kullanılabilmesi de diğer yöntemlere göre daha çevre dostu bir arıtım metodu olduğunu göstermektedir [14].

➤ Ekstraksiyon

Yöntemin esası, suda çözünmeyen polihidroksil grup içeren bir bileşiğin yine suyla karışmayan bir çözelti içerisinde çözünerek bor ile kompleks oluşturmaya dayanmaktadır. Yüksek bor konsantrasyonu içeren sularda hem etkili bir arıtım metodu olup hem de borik asit üretim yöntemi olarak da söylenebilir [11].

1.3 Adsorpsiyon

Yüzeyde tutma, soğurucu yüzeyine bileşiklerin toplanması; emme-soğurma ise sudaki maddelerin katının içine emilmesidir. Ancak bu iki proses genelde bir

arada gerçekleştiği için olay soğurma(sorpsiyon) olarak adlandırılır. Yüzeyde tutulma ve emilim, aktif karbon veya diğer katılarla soğurma şeklinde olsa da bu temel işlem tutma-soğurma(adsorpsiyon) olarak adlandırılır [15].

Adsorpsiyon (soğurma), fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılabilir. Tersinir bir işlem olan fiziksel adsorpsiyon, van der Waals kuvvetleri sebebiyle gerçekleşir. özünen ve çözücü molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden daha büyük bir kuvvet çözünen ile soğurucu (adsorban) arasında olduğunda çözünen madde soğurucu yüzeyine tutunacaktır. Aktif karbon fiziksel soğurma işlemi için en yaygın kullanılan maddelerdendir. Aktif karbon ise katıların karbonlaştırılıp sonrasında sıcak hava ya da buharla aktiveştirilmesi şeklinde oluşturulur [15].

Kimyasal soğurma ise katı ile soğurucu yüzey arasındaki tersinmez bir kimyasal tepkime olup, evre Mühendisliği uygulamalarında nadiren kullanılmaktadır [15]. Kimyasal adsorpsiyon, kemisorpsiyon olarak da adlandırılmaktadır. Kemisorpsiyonda bazı kimyasal bağların koparken bazılarının bağlanması sonucunda adsorpsiyon ısısı birkaç kaloriden 100 kaloriye kadar değişmektedir. Fiziksel adsorpsiyona göre yüzeye adsorplanan moleküller arası mesafe daha kısadır. Sıcaklıkla kimyasal adsorpsiyonun hızı artarken, genelde adsorpsiyon tüm yüzeyde değil bazı aktif merkezlerde gerçekleşmektedir [16].

1.3.1 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta, denge şartlarının grafik yardımıyla gösterilmesine izoterm denilmektedir. Adsorpsiyonun hızı hakkında bilgi vermemesine rağmen adsorpsiyonu anlama ve yorumlamanın en iyi yolu adsorpsiyon izotermidir [16]. Adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Birçok izoterm modelleri olmasına karşın en çok kullanılanlar Langmuir ve Freundlich izotermidir [5].

1.3.1.1 Langmuir İzotermi

Adsorpsiyon için verilen izotermlerden ilki Langmuir izotermidir. Her konsantrasyon aralığında kullanılabilmektedir. Modele göre, adsorban yüzeyindeki belli aktif merkezlerde sadece tek tabakalı adsorpsiyon olabilir ve belli iyon konsantrasyonuna gelindiğinde yüzeyin doyumluğa ulaştığı kabul edilmektedir [16]. İzotermin eşitliği aşağıda ifade edilmektedir.

$$c_e / q_e = (c_e / Q_0) + (1 / Q_0 \cdot b) \quad (1.19)$$

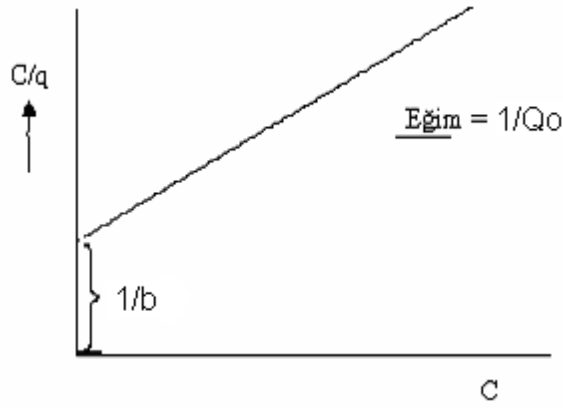
q_e : Denge halinde birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan/g adsorban)

c_e : Denge halinde adsorplanmadan çözeltide kalan bileşen miktarı (mmol adsorplanan bileşen / L çözelti)

Q_0 : Langmuir adsorpsiyon kapasitesi sabiti/ tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi)/doygunluk sabiti (mmol/g)

b : Adsorpsiyon entalpisiyle ilgili sabit (L/mmol)

C_e/q_e 'nin C_e ile değişiminin gösterildiği grafikte $1/Q_0 \cdot b$ y eksenini kesilen noktayı gösterirken, $1/Q_0$ ise eğime denk gelmektedir. Burada b sabitinin küçük olduğu durumda adsorbanın adsorplama kapasitesinin düşük ve bu denge aralığında iyi sonuç verdiği anlaşılırken, b sabiti büyükse adsorpsiyonun düşük konsantrasyonlarda tamamlanacağı anlaşılır. Q_0 'ın büyük olduğu durum adsorbanın kapasitesinin büyük olduğunu gösterirken genel olarak da adsorpsiyon ısısının büyük olduğu durumlarda b değerinin büyük olduğu söylenebilir [16].



Şekil 1.9: Langmuir izoterm eğrisi

Boyutsuz ayırma faktörü (R_L), Langmuir izoterminin uygunluğunu belirlemek için,

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0) \quad (1.21)$$

şeklindeki denklem yardımıyla bulunabilir. Eğer R_L değeri 0-1 aralığında ise izotermin Langmuir ile uyumlu olduğu bulunur [5].

Bu durumda adsorpsiyonun tek tabakalı olduğu, soğuma için sınırlı bir alan olduğu, soğurmanın tersinir ve bir denge koşuluna ulaşılabilir olduğu, adsorpsiyon alanlarının eşdeğer olduğu, yüzey düzgünlüğünün mükemmel olduğu ayrıca farklı merkezlere bağlanmış olan moleküller arasında etkileşimin olmadığı sonuçlarına ulaşılır [15, 16].

Adsorpsiyonda birbirine ters olan iki etki olduğu kabul edilmekte olup bunlar yüzeyde çözeltinin adsorpsiyonu ve yüzeyden çözelti moleküllerinin desorpsiyonudur. Adsorpsiyon dengesi ise bu iki olay birbirine eşit olduğu durumda oluşmaktadır [16].

1.3.1.2 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi deneysel bir eşitlik olup, sınırlı çözünen derişimi aralığında adsorpsiyon dengesini göstermektedir. Eşitliği ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{x}{m} = X, q = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.22)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada,

x: adsorplanan çözünen kütlesi

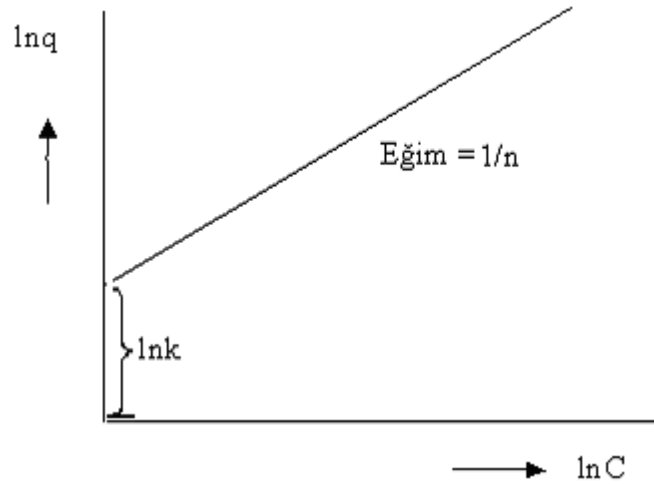
m: adsorbanın kütlesi

X, q: katı evresi kütle oranı, soğurucunun kütlesi başına adsorplanan çözünen kütlesi

C_e: çözünenin denge konsantrasyonu, kütle/hacim

K, n: dengesel sabitler [15].

Denklemden kullanılan sabitlerden ‘K’ adsorbanın adsorplama kabiliyetini, ‘n’ ise adsorpsiyon kapasitesinin konsantrasyon ile değişimini ifade etmektedir. Dolayısıyla bu sabitlerin yüksek olması adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorbanın adsorpsiyona karşı eğiliminin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. ‘q’ değerinin logaritmasının, konsantrasyon değerinin logaritması ile grafiğinin çizilmesiyle kesim noktasından ‘K’ ve eğiminden ‘n’ değerleri bulunmaktadır [16].



Şekil 1.10: Freundlich izoterm eğrisi

Freundlich izotermi anlam olarak sonsuz yüzey kaplama durumunu ifade etmektedir. Aşağıdaki eşitlikle de ifade edilebilmektedir.

$$\ln q = \ln K + \frac{1}{n \cdot \ln C} \quad (1.23)$$

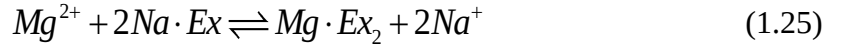
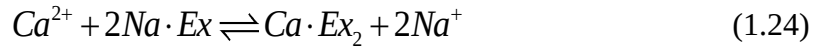
1.4 İyon Değişimi

İyon değişimi, bir sıvı içindeki iyonlarla bir katı içindeki iyonların arasında gerçekleşen tepkimeye dayanmaktadır [15].

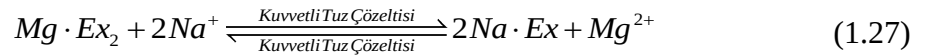
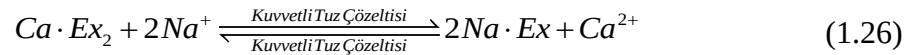
İyon değiştiriciler ise çözünür olmayan katı maddeler olup katyon ve anyon taşıyan maddelerdir. Temelde iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar katyon değiştirici reçineler ve anyon değiştirici reçinelerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değiştirme yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler olarak adlandırılırlar [17].

1.4.1 İyon Değişiminin Kuramı

Sert bir suyun, iyon değişimi ile yumuşatılması işleminde zeolit veya sentetik reçine kullanılıyorsa aşağıdaki gibi tepkimeler meydana gelmektedir.

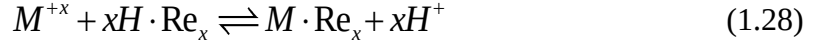


Ex , değişim katısını temsil ederken, değişim katısındaki sodyum iyonları suya sertlik veren kalsiyum ve magnezyum iyonlarıyla yer değiştirerek su yumuşatma işlemi gerçekleştirilebilir. Katı, kalsiyum ve magnezyum ile doyduktan sonra ise tepkime tersinir olduğu için katı, kuvvetli tuz çözeltisi ile geri kazandırılabilir.

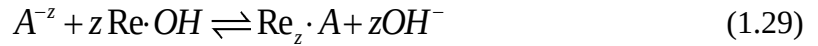


Bu işlemin ardından kalan tuzun uzaklaştırılması için katı yıkanarak yeniden su yumuşatma işlemine devam edilebilir [15].

Suyun iyonlarının giderilmesinde, ilk olarak hidrojen yüklü kation değişim reçinelerinden geçirilen su ve katı arasında aşağıdaki gibi tepkime gerçekleşir.



M^+ artı yüklü bileşeni, x ise değerliğini göstermektedir. Su, kation değiştirici reçinenin ardından anyon değiştirici reçineden geçirilir. Hidroksil yüklü anyon değiştirici reçinede ise aşağıdaki tepkime meydana gelmektedir.



A^- eksi yüklü bileşeni ve z değerliğini göstermektedir. Reçineler tükendikten sonra, kation değiştirici reçine H_2SO_4 veya HCl gibi kuvvetli bir asitle, anyon değiştirici reçine ise $NaOH$ gibi kuvvetli bir bazla yenilenip tekrar kullanılabilir [15].

1.4.2 İyon Değişim İşlemleri

Kesikli, sürekli veya kolonda iyon değişimi işlemleri gerçekleştirilebilir.

1.4.2.1 Kesikli Sistemle İyon Değişimi

İyon değişim yöntemlerinden en basiti olan kesikli sistemde arıtılacak suyun özelliğine göre seçilen iyon değiştirici reçineden bir miktar ilave edilir. Denge sağlanınca iyon değişim işlem tamamlanmış olur. Yöntem, giderilecek iyonların seçiciliğinin yüksek olduğu durumda avantaj sağlayabilir. Gerçekleşen tepkimenin genel gösterimi şu şekildedir [17].



Burada iyon değiştirici üzerindeki C_1 iyonu ortamdaki C_2 iyonu ile dengeye ulaşınca kadar yer değiştirir [18].

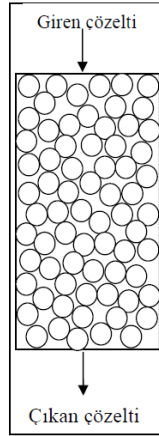
1.4.2.2 Sürekli Sistemle İyon Değişimi

Sürekli sistemlerde, sıvı ve iyon değiştirici genellikle ters akım prensibine göre birbirlerine doğru hareket halindedirler. Doygunluğa ulaşan iyon değiştirici kolondan kısım kısım alınarak rejenere edilip tekrar sisteme verilir.

Teknik açıdan bakıldığında iyon değiştirici reçinelerin yoğunluklarının sudan çok az miktarda fazla olması, yukarı doğru akmakta olan suya karşı gereken çökmeye zor ulaşılabacağından işletilmesinde güçlüklerle karşılaşmaktadır [17].

1.4.2.3 Kolonda İyon Değişimi

Laboratuvarlarda en çok kullanılan yöntem olan kolonla iyon değiştirme işlemi, iyon değiştiricinin kolona doldurulup, bütün işlemlerin bu yatakta gerçekleştirilmesi şeklindedir. Kolon, cam veya plastik olabilir. Burada iyon değiştiricinin akış yönü yukarıdan aşağıya doğrudur. Sıvı kolonda ilerlerken, iyonlar sürekli yeni iyon değiştiriciyle temas ettiğinden denge istenilen yöne doğru ilerleme gösterir.



Şekil 1.11: İyon değişim kolonu.

Kullanılan diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, iyon değişimi tam anlamıyla gerçekleştirilmektedir. Yöntemin uygulanması esnasında yukarıdan aşağıya doğru belirli doygunluk tabakaları oluşmaktadır [17].

1.4.3 İyon Değişimine Etki Eden Faktörler

pH, iyonik yük, iyonik yarıçap, reçine gözenekliliği, sıcaklık gibi etmenler reçinenin iyon değiştirme kapasitesine etki etmektedirler. Genel anlamda reçinenin iyonla olan ilgisi iyonun yükü ile artmakta olup aynı değerlikli iyonlar söz konusu olduğunda da atom ağırlığının artmasıyla artış gösterir [18].

1.4.4 İyon Değişimi Dengesi

İyon değişimi, adsorpsiyon sürecinin bir parçası olduğu için bu süreçte adsorpsiyon izotermiyle açıklanabilmektedir. En çok kullanılan izotermier ise Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleridir [18].

1.4.5 İyon Değişimi Mekanizmaları

Çözelti içerisindeki iyonlarla reçinedeki iyonlar arasındaki iyon değişimi süreci heterojen bir işlemle tamamlanır. Kullanılan modeller, iyon değişimi ile difüzyon basamaklarının her ikisini de içerir. Film difüzyonu, tanecik difüzyonu ve kimyasal tepkime dirençleri iyon değişimi mekanizmasında hızı etkileyen faktörlerdir.

Reçine maddesiyle sorpsiyon 4 basamakta gerçekleşmektedir :

- 1) Sorplanan bileşenin yığın çözeltiden sorbent taneciğini çevreleyen dış filme taşınması,
- 2) Sorplanan bileşenin sıvı filminden sorbentin dış yüzey merkezlerine taşınması (sıvı filmde yayılım),
- 3) Sorplanan bileşenin sorbentin gözenekleri içinde tanecik yayılım ile hareketi (tanecik içi yayılım),
- 4) İç yüzey merkezlerinde sorplananın sorpsiyonu (tepkime)

Sonsuz çözelti hacmi modeli ve sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli olarak iki model vardır [18].

❖ Sonsuz Çözelti Hacmi Modeli

Çözeltideki tanecikler reçine yüzeyindeki film tabakasına doğru difüzenip, çözeltiyle tanecik arasındaki ara yüzeye taşınarak reçine taneciğinin içine difüzenmelidir.

İki tür kontrol basamağı vardır ;

1.Tanecik difüzyon kontrol,

İyon değiştirici reçinenin içine, sossuz hacimli çözeltiden iyonların faz kontrollü geçişi (difüzyonu) aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir.

$$-\ln(1-x^2) = 2k \cdot t \quad (1.31)$$

$$k = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (1.32)$$

x: Dönüşüm kesri

k: Hız sabiti, L/s

t: Zaman, s

D_r : Katı fazdaki difüzyon sayısı, m^2/s

r_0 : Ortalama tanecik yarıçapı, mm

2.Sıvı film difüzyon kontrol,

Eğer değişim hızı sıvı film kontrollü ise aşağıdaki denklem kullanılabilir.

$$-\ln(1-x) = 2k_{li} \cdot t \quad (1.33)$$

$$k_{li} = \frac{3DC}{r_0 C_r} \quad (1.34)$$

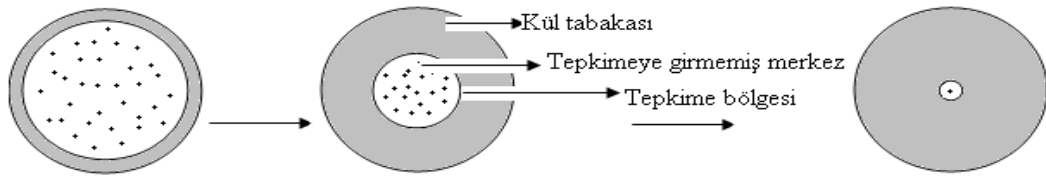
k_{li} : Hız sabiti, L/s

D: Difüzyon katsayısı, m^2/s

C: Değiştirilen taneciklerin toplam konsantrasyonu (mol/L)

❖ Sabit Hacimli Henüz Tepkimeye Girmemiş Çekirdek Modeli

Katı ile akışkan tepkimelerinde, katı faz yüksek oranda safsızlık içerdiği durumda tepkime ilerledikçe katı hacminde küçülme olmaz ancak yüzeye sıkı bağlı bir ürün tabakası oluşur. Bu tepkimeleri açıklamak için de sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli uygulanır. Model Şekil 1.12’ de gösterildiği gibidir [17],[18].

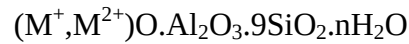


Şekil 1.12: Sabit hacimli henüz tepkimeye girmemiş çekirdek modeli.

1.5 Zeolit

Doğal zeolitler, geniş kullanım alanları ve tabiatta büyük rezervler şeklinde bulunup, işletilmelerinin diğer madenlere göre daha ucuz ve kolay olması sebepleriyle oldukça önemlidirler. Fakat tüm bu özelliklerle beraber istenen saflıkta ve çapta olmamaları sebebiyle genellikle yapay zeolitler kullanılmaktadır. Oldukça yüksek miktarda rezervlere sahip olan ülkemizin bundan yararlanması için yapılan araştırmaların artırılması gerekmektedir [19].

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip olan sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. Zeolitler, iskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve katyon cinsi ve miktarlarındaki değişikliklere rağmen genel olarak aşağıdaki formülle gösterilmektedirler.

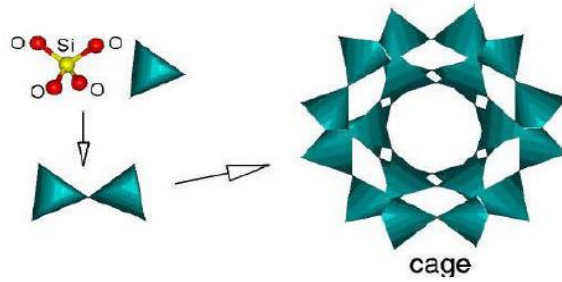


M^+ , genellikle sodyum veya potasyum ve nadiren de lityum gibi katyonları temsil eder. M^{2+} ise magnezyum, kalsiyum, demir ve bazı durumlarda da baryum ve stronsiyumu temsil etmektedir.

Zeolitlerde, toplam hacmin %20-50’si arasında boşluk miktarı bulunmaktadır. Zeolitlerin en önemli özelliği ise boşluklar ve boşluklara girebilen ve yer

değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan kaynaklanan ‘moleküler elek’ olmalarıdır [19].

Zeolit kristalinin yapı birimi, SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerinden biri olup, bunların merkezlerinde Si^{4+} veya Al^{3+} atomu, köşelerinde ise oksijen atomu bulunmaktadır. Her oksijen atomu ise komşu iki dörtyüzlü tarafından paylaşılmaktadır. Bu dörtyüzlülerin birbirlerine bağlanmalarıyla farklı özelliklerde kristal yapıdaki zeolitler oluşur [20].



Şekil 1.13: SiO_4 tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi.

1.5.1 Zeolitlerin Sınıflandırılması

Doğal ve yapay zeolitler olarak ikiye ayrılırlar. Zeolitlerle herhangi bir işleme başlanmadan önce özelliklerinin bilinmesi gerekir. Eğer istenen özelliklerde değilse başka bir sentez yöntemiyle veya modifiye yöntemiyle istenen özelliklerde zeolitler elde edilir. Karakterizasyon yöntemi olarak; X ışını floresans analizi (XRF), yüksek kararlılıklı elektron mikroskopisi (HREM), elektron ışınımı, yüksek kararlılıklı NMR spektroskopisi, X ışınımı kırınımı (XRD) vb. yöntemler kullanılabilir [21].

a) Doğal Zeolitler

Oluştukları jeolojik yapılara, kayalara ve kayaların yapılarındaki bileşenlere, sıcaklığa, suyun kompozisyonuna ve zamana bağlı olarak farklı özelliklerde doğal zeolitler bulunmaktadır. Ayrıca zeolitlerin yapısı tuzluluk, pH, basınç, sudaki çözünmüş iyon derişimi gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. 2 nm’ den daha küçük gözenek boyutlarına sahip olup, 0,7nm’ den küçük olanlar ultra

mikro yapılar olarak, 0,7-2 nm aralığında gözenek boyutuna sahip olanlar ise süper mikro gözenek olarak sınıflandırılırlar [20].

Doğal zeolitler kolay bulunmaları, ucuz olmaları gibi sebeplerle oldukça yaygın kullanım alanlarına sahiptirler. Yapılan çalışmalarda 40'dan fazla doğal zeolit türü olduğu tespit edilmiştir. Bunların büyük kısmını ise analsim, klinoptilolit, gabazit, erionit, ferionit, hölandit gibi mineraller oluşturmaktadır [20].

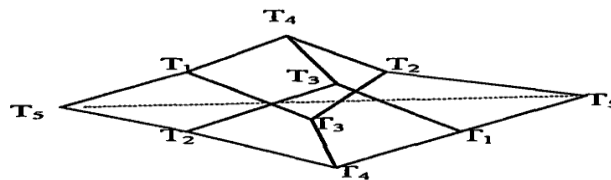
✓ **Klinoptilolit**

Klinoptilolit $(\text{Na}_6\text{K}_2\text{CaMg})_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)]_{30}24\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)]_{30}24\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formüllerine sahiptir. Monoklinik ve ısıya dayanıklıdır. Klinoptilolit minerali hölandit mineraliyle oldukça benzer özelliklerde olup ayırt etmek oldukça zordur. Araştırmacılar tarafından belirlenen belli kriterlere bakılarak ancak karar verilebilmektedir [20-22]. Bu kriterler ise şöyledir;

- Klinoptilolitin birim hücresinde $\text{Na}+\text{K}>\text{Ca}$ şartı bulunmaktadır. $(\text{Na}+\text{K})/(\text{Na}+\text{Ca}+\text{Mg}+\text{K})$ oranı 0,5 'den büyükse mineral hölandit, küçükse klinoptilolittir.
- $(\text{Na}+\text{K})/(\text{Mg}+\text{Ca})$ oranı 0,69'dan küçükse hölandit, büyükse klinoptilolittir.
- Si/Al oranı 4'den küçükse hölandit, büyükse klinoptilolittir.
- Klinoptilolit 800°C'ye kadar yapısını korurken, hölandit ortalama 350°C'de faz dönüşümüne uğramaktadır.

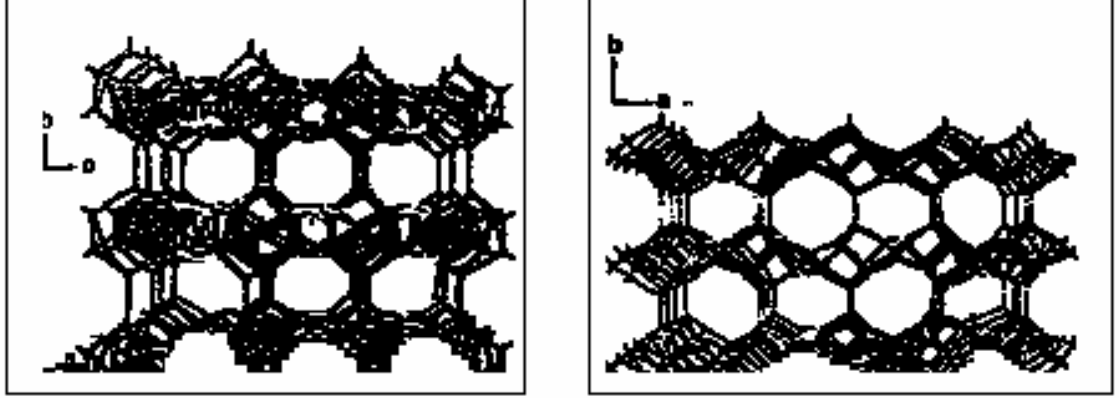
✓ **Klinoptilolitin Kristal Yapısı ve Katyonların Yerleşimi**

7 gruba ayrılan zeolitler içinde yedinci olan hölandit grubuna girmektedirler. Yapısında sodyumun yanında, kalsiyum, potasyum ve magnezyum katyonları bulunmaktadır. Kristal yapıdaki SiO_4 ve AlO_4 tetrahedrallerinin birleşerek SBU denilen ikincil yapı birimleri oluştururlar. Bunlar kompleks 4-4-1 halkalarıdır [22].



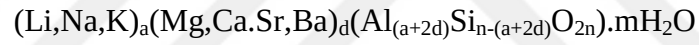
Şekil 1.14: Klinoptilolitin yapısını oluşturan 4-4-1 halkalarının bağlantısı.

Bu ikincil yapı birimlerinin birleşmesiyle de sekizli ve onlu halkalardan oluşan iki boyutlu kanallar meydana gelerek klinoptilolit yapıları tamamlanır. Şekil 1.15’ de görünüm verilmektedir.

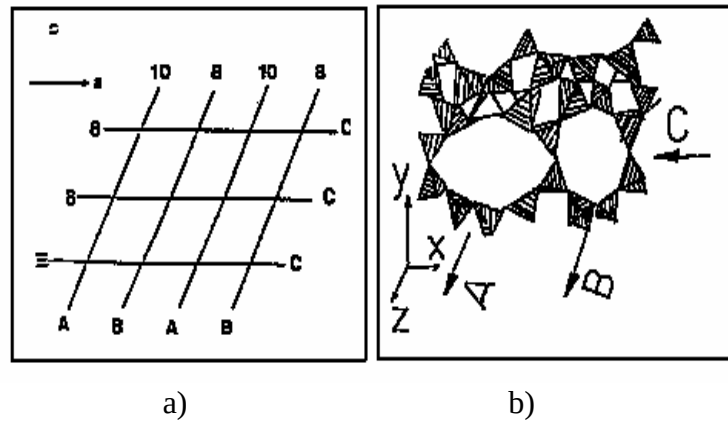


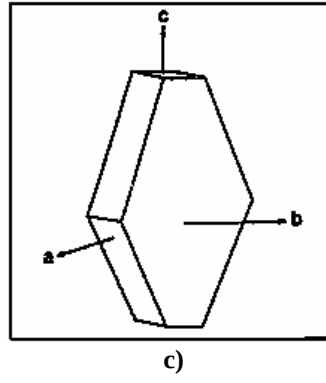
Şekil 1.15: Klinoptilolit kristal yapısının modellenmiş görünümü.

800°C’ ye kadar kristal yapısını koruyabilen klinoptilolit genel yapısal formülü aşağıdaki gibidir.



Sodyum, kalsiyum, magnezyum ve potasyum gibi iyon yükünü dengeleyen katyonlar ile 72 oksijen atomu ve su molekülü dikkate alınarak karakterize edilen klinoptilolit $(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72})20H_2O$ şekli için birim hücrenin koordinat sistemi tek bir kristal için şöyledir,





Şekil 1.16: Klinoptilolit birim hücre yapısı.

- a) Kanal Eksenleri
- b) Kafes Yapısı
- c) Tek Kristal İçin Koordinat Sistemi

Tablo 1.4: Klinoptilolit kanal karakteristikleri ve katyon durumları.

Kanal	Tetrahedral halka büyüklüğü/ Kanal eksenleri	Katyonik durum	Katyon	Yaklaşık kanal boyutu nm*nm
A	10/c	M(1)	Na, Ca	0,72*0,44
B	8/c	M(2)	Ca, Na	0,47*0,41
C	8/a	M(3)	K	0,55*0,40
D	10/c	M(4)	Mg	0,72*0,44

C kanalı sekiz üyeden oluşmakta, A ve B kanallarının ara yüzeyinde bulunmaktadır. Tetrahedral yüzeyleri ayıran oksijen atomlarıysa üç halka tarafından kullanılır [19]. Klinoptilolit yapı Tablo 1.5’ de özetlenmiştir [21].

Tablo 1.5: Klinoptilolit yapı özellikleri.

Kimyasal İçerik	$(\text{Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Simetri	Monoklinik
Sınıfı	Silikatlar
Renk	Renksiz, beyaz, pembe, sarı ve açık kahverengi

Birim Hücre Sabitleri	a= 7.41 Å° b= 17.89 Å° c= 15.85 Å° β= 91°29'
Birim Hücre Hacmi	2100 Å³
Yoğunluk	2.16 g/cm³
Birlikte Olduğu Mineraller	Kalsit, aragonit, tenarid, hektorit, kuvars, apoflitre, opal, kil, pirit, mordenit, hülandit, şabazit, analsim, erionit, filipsit ve çeşitli borat mineralleri

b) Yapay Zeolitler

Sentetik zeolitler, doğal zeolitlere oranla daha yüksek miktarda değişebilen katyona ve iyon değişim kapasitesine sahiptirler. Sentetik zeolitler, özelliklerine göre sanayide daha çok kullanım alanlarına sahiptirler [20]. Şimdiye kadar 150'nin üzerinde yapay zeolit, laboratuvar şartlarında ve çeşitli başlangıç materyalleri kullanılarak elde edilmiştir [23]. Yapay zeolit üretmek için yapılan araştırmalarda, özel uygulamalar için istenen yapısal özelliklere ve ucuz üretim yöntemlerine odaklanılmaktadır [24].

1.5.2 Zeolitlerin Modifikasyonu

Doğal zeolitlerin özelliklerinin belli bir gaye için farklı yöntemlerle geliştirilmesi işlemine zeolitlerin modifikasyonu denilmektedir. Bu yöntemler kimyasal, fiziksel veya termal işlemler olabilir. Modifikasyon işlemiyle mikro gözenekli olan zeolite şu özellikler kazandırılabilir [25];

- ✓ Farklı metallere karşı seçici duruma getirilebilir.
- ✓ Moleküler elek özelliğinden ötürü, modifikasyon işlemleriyle belli gazların sorpsiyonları gerçekleştirilebilir.
- ✓ Bazı ağır metal ve radyoaktif maddelerin adsorpsiyonu artırılabilir.
- ✓ Katalizör olarak kullanımı çeşitlendirilebilir.
- ✓ İstenmeyen gazlar, su buharları ve metale karşı adsorpsiyon kapasiteleri artırılabilir.

Zeolitlere başlıca şu modifikasyon işlemleri uygulanmaktadır; kalsinasyon, metal katyonlarıyla muamele, asit veya baz ile muamele, kızgın buhar uygulaması, çeşitli tuz bileşikleriyle ve şelatlaştırıcılarla muamele, silanlama yöntemiyle modifikasyon.

➤ **Asit ile modifikasyon;**

Dörtyüzlülerde bulunan alüminyum yerleri su buharı, su ve aside karşı zayıftır. $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı artıkça zeolitlerin asit ve sıcaklığa karşı dayanıklılıkları artmaktadır. Zeolitlerin asitle muameleleri sonucunda sorpsiyon özelliklerinde iyileşme olduğu ve özellikle bazı gazların giderilmesinde etkinleştiği bilinmektedir. Zeolit gözenek boyutunun değiştirilmesiyle, giderilmesi istenen bazı moleküllere karşı seçicilik kazandırılabilir.

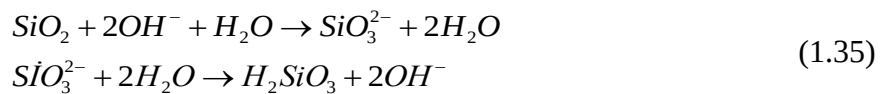
Zeolitlerin uygun derişimdeki asitlerle reaksiyonunda, ilk basamakta zeolitin yapısındaki katyonun hidronyum ile yer değıştirdiğı düşünölmektedir. Eğer sonrasında ısıtma işlemi yapılırsa su uzaklaşır ve Denklem 1.34’ de verildiğı gibi zeolitin H formu oluşur.



Bu yöntemin yanı sıra NH_4^+ ile katyonların yer değıştirmesi ve sonrasında termal işlem yardımıyla NH_3^+ ün uçurulmasıyla da zeolitin H formu elde edilebilmektedir. Deaminasyon denilen bu işlem yardımıyla, katyon açısından yoksun molekül elekleri hazırlanabilir. Bunlar 1000°C ’ nin üzerindeki sıcaklıklara dayanabilmektedirler ve böylece petrokimya alanında katalitik tepkimeler için kullanılabilirler.

➤ **Baz ile modifikasyon;**

Eğer bu işlemde NaOH çözeltisi kullanılırsa, zeolitin Na formu oluşur. Böylece SiO_2 miktarı önemli derecede azılırken, Al_2O_3 miktarı ise artar.



Baz modifikasyonu, katyon tutma kapasitesini arttırmaktadır. Bu durumun sebebi ise Si/Al oranının azalması veya zeolit yapısındaki Al miktarının artmasıdır. Baz konsantrasyonu ile orantılı olarak katyon tutma kapasitesinin arttığı fakat belli bir noktadan sonra zeolitin yapısı ve fiziksel özelliklerinde değişime sebep olduğu bilinmektedir. Modifikasyonla zeolitte meydana gelen değişimler şu şekilde özetlenebilir;

- Dealüminasyon ile yapı dışına çıkan Al tekrar yapıya alınır ve realüminasyonla Si/Al oranı azaltılır ve katyon tutma kapasitesi artırılır.
- Eğer uygun şartlarda uygulama yapılırsa tekrar alümine edilmiş örneklerin kristal yapıları eski hallerine döner.
- Yeniden alüminasyon işlemi ise yapı içinde uygun ve yeterli miktarda Si yüzeyi varsa gerçekleştirilir.
- Zeolitlerin alüminyum miktarları kalsinasyon, asit modifikasyonu ve kızgın buhar işlemleriyle azaltılabilmekte iken, bazik modifikasyon Al miktarını arttırmak için tek seçenektir [25] .

1.6 Yanıt Yüzey Metodu ile Deney Tasarımı

Deneyisel çalışmalarda genel olarak deneme yanılma yöntemleriyle sonuca ulaşılmaya çalışılmaktadır. Bu yöntemler geleneksel olarak yürütülmeye çalışılırsa oldukça yüksek maliyet ve uzun zaman gerektirirler. Bu problemlerin ortadan kalkması için istatistiksel deney tasarımı yöntemleri kullanılmaktadır [26].

Yanıt yüzey yöntemi ise işlemde kullanılan değişkenlerin deneyel uzayını araştırmak için deney stratejileri, sistemin cevabı ve sistemde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkileri belirlemek için deneyel modelleme tekniklerini kapsamaktadır. Bu yöntem, verileri en küçük kareler yöntemine göre bir modelle bağdaştırmak amacıyla merkezi kompozit tasarım gibi bir metot kullanılmaktadır [27].

Yanıt yüzey metodunda izlenecek işlem sıralaması aşağıdaki şekilde özetlenebilir[28]:

1.Ön çalışmalar ve incelemeler sonucunda en önemli değişkenlerin ve bunların düzeyleri belirlenir.

2. Deney stratejisi belirlenerek, deneyler seçilen deney matrisine uygun olarak yapılır.
3. Toplanan deneysel bilgiler polinomal bir fonksiyona uydurulup, matematiksel ve istatistiksel analizler gerçekleştirilir.
4. Modelin uygunluğu ve uyumluluğu değerlendirilir.
5. Optimum bölgeye doğru yer değiştirme ihtimali ve gerekliliği doğrulanır.
6. Her bir değişken için optimum değerler elde edilir.

Genellikle YYY uygulamasında kodlanmış değişkenler kullanılmaktadır. Kodlanmış değişkenler ise doğal ya da gerçek değişkenlerin dönüştürülmesiyle elde edilmektedir. Oluşturulan denklem aşağıdaki gibidir.

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (1.36)$$

Genellikle birinci ve ikinci dereceden modellerle kullanılan YYY uygulamalarında öncelikle birinci dereceden denkleme uyarılama önerilmektedir. Birinci dereceden bir model denklemi aşağıda verildiği gibidir.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \quad (1.37)$$

Faktörler arasında etkileşim olduğu durumda ise modele etkileşim terimi eklenerek denklem aşağıdaki halini alır.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (1.38)$$

Birinci model denklem denenip uygun olmadığı anlaşıldıktan sonra ikinci dereceden bir modele geçilmesi uygun olacaktır. İkinci dereceden modele ait denklem ise şöyledir:

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (1.39)$$

En küçük kareler yöntemiyle denklemden kullanılan parametreler tahmin edilebilmektedir [28] .

Yanıt yüzey yöntemi, deney tasarımı, matematiksel modelleme ve model doğrulama olarak genel hatlarıyla 3 aşamadan oluşmaktadır [29] .

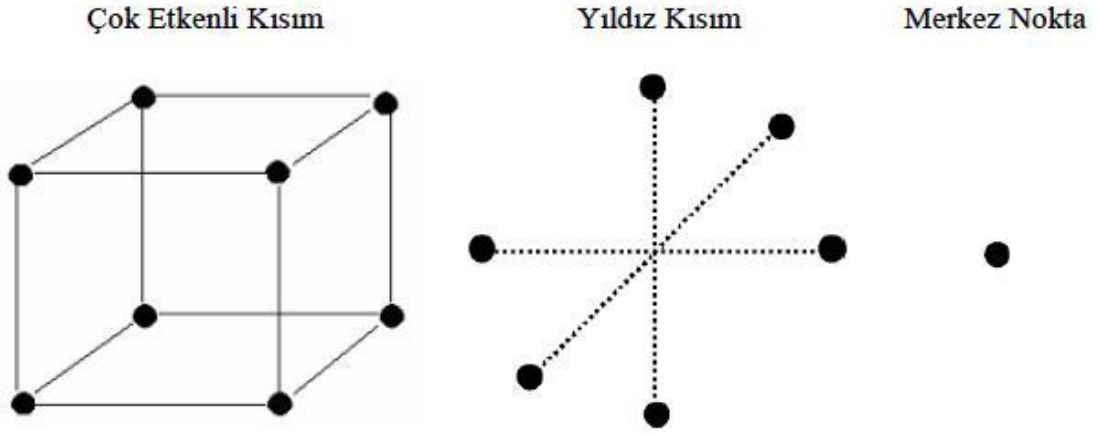
1.6.1 Deney Tasarımı

Bu çalışmalarda, veri toplanma aşaması oldukça önemlidir. Geleneksel yöntemlerde, parametrelerin deney üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için diğer parametreler sabit tutularak tek seferde bir parametrenin denenmesi şeklinde süreç tamamlanmaya çalışıldığından ötürü oldukça uzun zaman ve malzeme gereksinimi duyulmaktadır. Bu tür sıkıntıların giderilmesi ve daha etkin çalışmaların yapılabilmesi için yapılacak deneylerin tasarlanması yani matematiksel modelin çıkarılması gerekmektedir. Yanıt modellerini oluşturmak için kullanılacak veriler ise genellikle merkezi kompozit tasarım, tam faktöriyel, kesirli faktöriyel gibi istatistiksel deney tasarımı yöntemleriyle elde edilmektedir [27] .

1.6.1.1 Merkezi Kompozit Tasarım

Yöntem, 3^k faktöriyel tasarımlara alternatif olarak önerilmiştir. Merkezi kompozit tasarım sistemi, ikinci derece yanıt yüzeyi oluşturmada kullanılan oldukça popüler bir metottur.

Merkezi kompozit tasarım aşağıdaki bölümlerden oluşmaktadır:



Şekil 1.17: Merkezi kompozit tasarımın bölümleri

1. k , faktör sayısı olup 2^k faktöriyel veya 2^{k-m} kesirli faktöriyel tasarım. Faktör seviyeleri ise -1 , $+1$ olarak kodlanmaktadır. Tasarımın faktöriyel parçası denir.
2. Her bir tasarım değişkeninin eksenı üzerinde, tasarım merkezine α kadar uzaklıkta olan iki yıldız noktası olup, eksen parçası veya yıldız parçası olarak adlandırılmaktadır.
3. n_0 tane merkez noktası ($n_0 \geq 1$) [29]

$N = 2^k + 2k + n_0$ formülü yardımıyla tasarım noktası sayısı bulunur. Merkez noktalar vasıtasıyla sistemin eğriselliği test edilirken, ikinci dereceden denklemin temel etkileri ve birinci dereceden interaksiyon etkileri de 2^k denemesinden elde edilir [29] .

1.6.2 Matematiksel Modelleme

Bu aşamada eğer girdi değişkenleri ve yanıt değişkenlerinin birbirleriyle olan ilişkileri bilinirse girdi değişken seviyeleri de istenen değerde sonuçlar elde edilecek şekilde seçilebilecektir. Fakat aralarındaki yapı bilinmediğinde, ampirik olarak girdi değişkenlerinin yanıt üzerindeki etkilerinin bulunması söz konusudur. İlk olarak verilere en uygun matematiksel modelin bulunması gereklidir. Sistemin bu durumda yanıtı bağımsız değişkenin bir doğrusal fonksiyonu olarak uyumluysa, birinci dereceden bir lineer denklem, sistem için model seçilebilir.

Birinci dereceden polinom modellerinin, gerçek yanıt yüzey üzerindeki eğriliği tahmin etmekte yetersiz kaldığı durumlarda ikinci derece veya daha yüksek dereceli polinom denklemler kullanılmalıdır [27] .

1.6.3 Model Doğrulama

Üçüncü aşama olarak model doğrulama, matematiksel modelin tahmin edilmesinden sonra denklemin ilişkiyi ne ölçüde ifade ettiği ve denklem kullanılarak yapılan tahminlerin ne oranda hassas olduğunun tespit edilmesi gerekmektedir. Doğrulama işlemi için yapılan deneylerle matematiksel modellerden elde edilen sonuçların karşılaştırılmasıyla aralarındaki hatanın kabul edilebilir olup olmadığına bakılır ve duruma göre modelin prosesi temsil durumuna karar verilir[30] .

1.6.4 Optimizasyon

Bir optimizasyon işlemi önceden tanımlanmış ve belirlenmiş olan kriterleri maksimize veya minimize etmek amacıyla bağımsız değişkenlerin koşullarının değiştirilmesi işlemidir. Tasarımların verimli hale getirilmesi için kullanılmaktadırlar [29] .

1.7 Literatür Çalışmaları

Seok-Jun Seo ve arkadaşları, su yumuşatma işlemleri için kapasitif deiyonizasyon prosesiyle çalışmışlardır. Aktif karbon yüzeyinin ve kompozit elektrotların gözenek yapısının ve ıslanabilirliklerinin araştırılması için, yüzey morfolojisi ve elektrokimyasal özellikleri gözlemleyerek, yüksek oranda ıslatılabilir elektron yüzeyinin devamlı arıtma sistemindeki iyonlarda daha hızlı adsorpsiyon/desorpsiyon sergilediği sunucuna varmışlardır. Daha güçlü adsorban olan Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarıyla, adsorbe edilen Na^{+} iyonlarının rekabetçi yer değiştirmeleri araştırmış ve öncelikli olarak, elektrotlarda por özellikleri ve iyon seçiciliği açısından iki değerlikli iyonların giderilmesi çalışılmış. Sonuç olarak, iki

değerlikli iyonların etkin bir şekilde uzaklaştırılması için karbon elektrotların yapısı ve optimum gözenek boyutlarının önemi kapsamlı bir şekilde tartışılmıştır [31].

Bably Prasad ve arkadaşları, Hindistan'ın Dhanbad şehrinin Jharia Coalfields bölgesinde, maden suyu faaliyetlerini gerçekleştirebilmek için büyük miktarlarda dışarı verilen suda evsel kullanım için uygun olmayan yüksek miktarlarda toplam sertlik olduğunu tespit ederek bununla ilgili çalışmalar yapmışlardır. Kömür yakan termik santrallerde üretilen atık uçucu kül, zeolit mineraline dönüştürülüp, maden suyu arıtımında kullanılabilmektedir. Yapılan çalışmada, kül zeolitinin maden sularından toplam sertliği gidermede etkili olduğu belirlenmiştir. 40g/L uçucu kül dozajında yaklaşık olarak %72 sertlik giderimi sağlanmıştır. Ancak, maden suyunun içilebilir şartlara gelmesi için hala toplam çözünmüş katı maddenin ilave arıtmalarla giderilmesine ihtiyaç duyulduğu tespit edilmiştir [32] .

Mohammad Noori Sepehra ve arkadaşları, doğal ve alkali modifiye edilmiş pomzayı, suya sertlik veren Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmışlar. Adsorbentler XRF, XRD, SEM ve FTIR enstrümantal tekniklerle karakterize edilmiştir. Denge zamanında ve 150 mg/L konsantrasyonun da ham ve modifiye pomza için sırasıyla kalsiyum giderim verimi % 83 ve % 94, magnezyum giderim verimi ise %48 ve %73 tür. Ham ve modifiye pomza için optimum pH' nın 6 olacağı ve bu durumda 10 gr/L pomza ile giderim veriminin sırasıyla kalsiyum için %79 ve %96, magnezyum için %51 ve %93 olacağı tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ham ve modifiye pomza için kalsiyum gideriminde sırasıyla 57,27 ve 62,35 mg/g, magnezyum gideriminde ise 44,53 ve 56,11 mg/g' dır. Yarışan katyonların bulunduğu durumda pomzanın kalsiyum ve magnezyum adsorpsiyon kapasitesi azalır. Sırasıyla adsorbe edilen kalsiyumun %99 ve %92, magnezyumun %100 ve %89 desorpsiyonu için 300 dakikadan daha az süreye ihtiyaç vardır. Gerçek su çözeltisinin simülasyonu olan sentetik suyun alkali modifiye pomzayla arıtmadan sonra toplam sertlik içme suyu standartlarının gerektirdiği değere yani 300 mg/L $CaCO_3$ 'ın altına (297,5mg/L) düşmüştür. Çalışılan pomza adsorbanları ve özellikle de arıtılmış pomza düşük fiyatlı olmasından ötürü içme sularından sertlik iyonlarının giderilmesi için uygundur [33] .

Ruba A. Al-Thawabeia ve arkadaşları, ham kaolinitten zeolit 4A'nın sentezini asit baz aktivasyon metodu kullanarak çalışılmışlardır. Oluşturulan kristalize edilmiş

4A zeolit ayrıştırılmış, distile suyla iyice yıkanmış, XRF, XRD taramalı elektron mikroskopisiyle karakterize edilmiş ve su yumuşatma da test edilmiştir [34] .

Suli Zhi ve arkadaşları, konvansiyonel elektrokoagülasyon prosesiyle, elektrokimyasal çöktürme prosesini birleştirerek yeni bir yöntem olan elektrokimyasal sertlik türlerinin giderilmesi çalışmalarında kullanmışlar; toplam sertlik giderim verimini %69.19'a çıkarmış ayrıca katot yüzeyindeki çökelek miktarını %22,79 'a kadar azaltmışlardır. Maliyeti ise geleneksel elektrokimyasal çöktürmeye kıyasla %53,09 oranında düşürmüşlerdir [35] .

Shan Zhao ve arkadaşları, ters osmoz membranlarındaki kirlenme ve kireç tabakası oluşumunu azaltmak için pilot ölçekli bir elektrokoagülasyon sistemiyle çalışarak, KOİ ve bulanıklıkla beraber sertlik gidermeyi hedeflemişlerdir. Öncelikle anlık pH, yoğunluk ve elektroliz zamanının giderim verimi üzerindeki etkisini yanıt yüzey yönteminden faydalananarak araştırmışlar. Sonuçta %85,81 oranında sertlik, % 66,64 oranında KOI ve %93,8 oranında bulanıklık giderme verimi için çalışma şartlarının pH 7,36, akım yoğunluğunun 5,9 mA/cm² ve reaksiyon süresinin ise 30,94 dakika olması gerektiğini bulmuşlar. YYY kullanılarak belirlenen çalışma şartlarıyla, ters osmoz öncesinde oldukça umut vadeden bir ön arıtım alternatifi olarak elektrokoagülasyonun kullanılabileceği belirlenmiştir [36].

Su-li Zhi ve arkadaşları, sertlik giderme işlemi için geleneksel elektrokoagülasyon ve elektrokimyasal çöktürme işlemlerinden öncelikle elektrokoagülasyonun sonrasında elektrokimyasal çöktürmenin kullanılması gerektiğini bulmuşlar [37].

Altundoğan ve arkadaşları, çam kozalağını sitrik asitle modifiye ederek etkili bir katyon değiştirici geliştirmiş ve sertlik gideriminde kullanmışlardır. Sonuçlar sitrik asitle modifiye işleminin katyon değiştirme kapasitesini arttırdığını göstermiş. Modifiye çam kozalağının ucuz, dayanıklı ve çevre dostu bir madde olarak sertlik gideriminde kullanılabileceğini ve rejenerasyonla da tekrar tekrar faydalanılabileceğini belirlemişlerdir [38].

Mahmoud ve arkadaşları, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının deniz suyundan arıtılması işlemini 8-hydroxyquinolate kompleksleri ile yapmışlardır. Daldırma süresi, reaksiyon derecesi ve başlangıç 8-hydroxyquinolate ve birkaç faktör

daha optimizasyon için çalışılmış toplam sertlik 4629 ‘dan 381,9mg/L CaCO_3 ‘a düşürülmüş %91,75 verimle giderim elde edilmiştir [39].

Gamal O. El-Sayed çalışmasında, ucuz bir sorbent olan yer fıstığı kabuğunu kullanarak sulu çözeltilerden kalsiyum ve magnezyum iyonlarını uzaklaştırmayı amaçlamıştır. Farklı işletme şartlarının kalsiyum ve magnezyum sorpsiyonu üzerindeki etkisini araştırmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 4’ de sağlandığını, konsantrasyon ve temas süresinin artmasıyla da giderimin artacağını bulmuştur. Langmuir eşitliğinden elde edilen bilgilere göre maximum sorpsiyon kapasitesi kalsiyum için 17,48 mg/g, magnezyum için ise 16,36 mg/g olarak belirlenmiş. Sonuçlar yer fıstığı kabuğunun ucuz ve alternatif bir biyosorbent olduğunu göstermiştir[40] .

Peng ve arkadaşları çalışmalarında, Gansu’ da Baiyin bölgesinden çıkartılan doğal klinoptiloliti içme suyu için gelişmiş bir arıtma materyali olarak kullanmışlardır. Zeolitin aktivasyonu için optimum parametreler belirlemişlerdir. Bu tip aktif zeolitler, içme suyunun ileri arıtımı için su kanallarında filtre materyali olarak kullanılmış, adsorpsiyon etkisi gözlemlenmiş ve aktif karbonunki ile karşılaştırılmıştır. Gözlem sonuçlarıyla, aktif zeolitin sertliği, demiri, arseniği, anyonik deterjanı, sülfatı, manganezi ve çözünmüş katı maddeyi giderebildiği görülmüştür. Filtre materyali olarak aktif zeolit, aktif karbonla aynı gibi, fakat hazırlanma ve yenilenme süresi daha kısadır. Böylelikle, içme sularında arıtım için aktif karbon yerine, aktif zeolitin kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır [41] .

Xue ve diğerleri, mezo-zeoliti Mg^{2+} ve Ca^{2+} ’nın alış verişi özellikleri açısından araştırmışlardır. 3 nm kristal içi mezo gözenekli mezo-zeolit materyalleri, organik fümeli silikalar kullanılarak hazırlanmıştır. İki taraflı Langmuir (D-L) deyimi, Ca^{2+} ve Mg^{2+} alış verişi için denge verilerini ifade etmektedir. D-L modelle elde edilen sonuçlar, mezo-zeolitte iki yönlü iyon değişimi olduğunu, birinin iç yüzey alanında, diğerinin dış yüzey alanında olduğunu göstermektedir. Sonraki bölge, ilk bölgeden Ca^{2+} veya Mg^{2+} değişimi için daha az entalpi değerlerine sahiptir. Ca^{2+} veya Mg^{2+} değişim kinetiği 273°K, 288°K ve 308°K’de yapılmıştır. Sonuçlar, mezo gözeneklerin ortaya çıkmasının iyon değişimindeki aktivasyon enerjisini düşürdüğü ve Mg^{2+} değişimini arttırdığını göstermektedir. Mezo-zeolit LTA’ daki sulu Mg^{2+} ’nin difüzyon oranı 273°K’de klasik LTA’ dan 17,5 kat daha

fazla olur ve mezo-zeolit LTA, Ca^{2+} ve Mg^{2+} içeren bir çözeltide yüksek Mg^{2+} rekabet yeteneğine sahip olur. Bu özellikler, mezo-zeolit LTA' yı sert suları yumuşatmada ve Mg^{2+} giderimi için deterjan yapımında kullanılabilecek uygun bir materyal yapar [42] .

Aslanzade çalışmasında, miktarı azaltılmış reaktif ve atık sular ile yeni bir H-zeolit yumuşatma teknolojisi geliştirmiştir. Bu teknolojiye göre, H-zeolit ile yumuşatılmış suyun yumuşatılması ve yenilenmesi için asit miktarının azaltılması amacı güdülmüştür [43].

Erbazi ve arkadaşı, kirleticilerin taşınmasından türetilmiş diferansiyel denklemin doğrusal olmayan çözümü için, sabit yataklı zeolit kolonu içerisindeki Ca^{2+} ve Mg^{2+} minerallerinin giderimi işleminin simülasyonunu belirgin sonlu fark şemasıyla değerlendirmişlerdir. Deneyler, pH 7,5' da iken, konsantrasyonların Ca^{2+} için 120 ppm, Mg^{2+} için 50 ppm olan 5' er örnekle gerçekleştirilmiştir. Langmuir izotermi için gerekli parametreler, yığın (batch) deneyleriyle elde edilmiştir. Doğrusal adsorpsiyon izoterminin yayılım katsayısı önerilen numerik modelin kalibrasyonu sayesinde değerlendirilmiştir. Kalibrasyonda, bu parametre, çıkış çözelti konsantrasyonunun deneysel sonuçlarla en çok eşleşeniyle karşılaştırılıp en uygun yayılım katsayısını elde etmek için ayarlanmıştır. Ek olarak, dağılım katsayısını hesaplamak için deneysel ilişkiler kullanılarak değerlendirilmiştir. Önerilen nümerik modelle, deneysel sonuçların karşılaştırılmasıyla, önerilen modelin doğrusal adsorpsiyon kullandığı görülmüştür. Ayrıca, dispersiviteyi belirlemek için kullanılan ampirik ilişkinin, Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'nin giderim sürecinde hatırı sayılır bir yere sahip olduğu belirlenmiştir [44].

Doğal zeolitler, düşük maliyetli oluşları, iyon değişimi ve adsorpsiyon kapasitesi bakımından avantajlıdır. Aynı zamanda yenilenebilirler ve modifiye edilebilirler. Widiastuti, su ve atıksuların arıtımı için doğal zeolitlerin iyi bir potansiyele sahip olduğunu belirtmiştir. Çalışmalarında, banyolardan ve çamaşırhanelerden elde edilen atık su çeşidi olan gri sulardaki kirletici maddelerin giderimi veya azaltımı için doğal ve modifiye zeolit uygulamasını araştırmışlardır [45].

Sivasankar ve arkadaşı, çalışmalarında Ramesawaram adasından çıkarılan doğal tuz minerallerini kullanarak suyu yumuşatmayı amaçlamışlardır. Depo, gölet

ve tanklardaki su kalite değerleri üzerinde çalışılmasıyla aynı bölgelerdeki tuz minerallerinin su yumuşatıcıları olarak görev yapabileceği ortaya çıkartılmıştır. Sethumadhava tankındaki tuzun, Si/Al oranının büyük oranda klinoptilolit tipi zeolitinkine benzediği görülmüştür. Yüzey alanı, gözenek hacmi ve katyon değişimi kapasitesinin Uchipuli tuzundan daha büyük olduğu görülmüş, yumuşatma sırasında, alüminyum ve silisyumun çözünmesi tartışılmıştır [46] .

Sabah ve arkadaşları, Bigadiç klinoptilolitini kullanarak, sertlik derecesi yüksek olan Selçuk niversitesi kampüs kullanım suyunda su yumuşatma çalışmışlardır. 10 ml/dk besleme suyu hızında ve 0,75 M NaOH ile rejenere edilmiş klinoptilolit kullanarak yataktan geçen suyun sertliğinin en düşük değere indirilebileceğini ve bu şekilde en yüksek işletme kapasitesine ulaşılacağını tespit etmişlerdir[47] .

Öztürk ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada faktöriyel deneysel tasarım metodunu kullanarak, seryum oksitin bor gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Sıcaklık, partikül tipi ve başlangıç pH değerininin bor giderim verimi üzerindeki etkisini inceleyerek, orijinal pH değerinde, 40°C’ de ve toz partiküllerle çalıştıklarında maksimum değerlere ulaşmışlardır [48] .

anlı yaptığı çalışmada, 37,95 m²/g yüzey alanına sahip doğal zeoliti H₂O₂ ile modifiye ederek 40,34 m²/g değerine çıkarmayı başarmışlar. Ayrıca yine Ca²⁺ ile modifiye edilmiş olan zeolitle 49,06 m²/g yüzey alanına, K⁺ ile modifiye edilmiş zeolitle ise 54,57 m²/g yüzey alanına ulaşılmıştır. anlı aynı zamanda nikel adsorpsiyonu, metilen mavisi adsorpsiyonu ve bor adsorpsiyonu çalışmaları da yapmıştır[49] .

Dönmez yaptığı çalışmada, kurşunun fosfat kayası, perlit ve klinoptilolit tarafından adsorpsiyonunu araştırmış. CaCO₃ ile modifiye işlemleri sonucunda %99,5; klinoptilolit için 800°C’ de ısıl aktivasyonla %99,6; fosfat kayası için 600°C’ de aktivasyonla %95,6 civarında adsorpsiyon verimi elde etmiştir[50].

Bor içeren atık sularda bulunan sertlik yapıcı bileşenlerin, bu atıksuların membran proseslerle arıtım sürecinde tıkanmalara yol açmasından dolayı n arıtımla giderilmesi gerekmekte ve ek bir maliyet oluşturmaktadır. Bu atıksulardan sertlik gideriminin atıksuyun açığa çıktığı endüstriye ait ekonomik bir yan ürün olan zeolitle gerçekleştirilmesi arıtma maliyetlerinin düşmesine katkı sağlayacaktır. Ayrıca zeolitin sertlik giderimi yanında bor giderimine de katkı yapması ileri arıtım

prosesinin yükünü azaltacaktır. Bu nedenle bu çalışmada doğal zeolit mineralinin ham ve modifiye edilmiş formlarının sertlik ve bor giderimindeki etkinliği araştırılmış Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılarak optimum şartlar ortaya konulmuştur.



2. MATERİYAL VE METOT

2.1 Atık Suyun Temini ve Karakterizasyonu

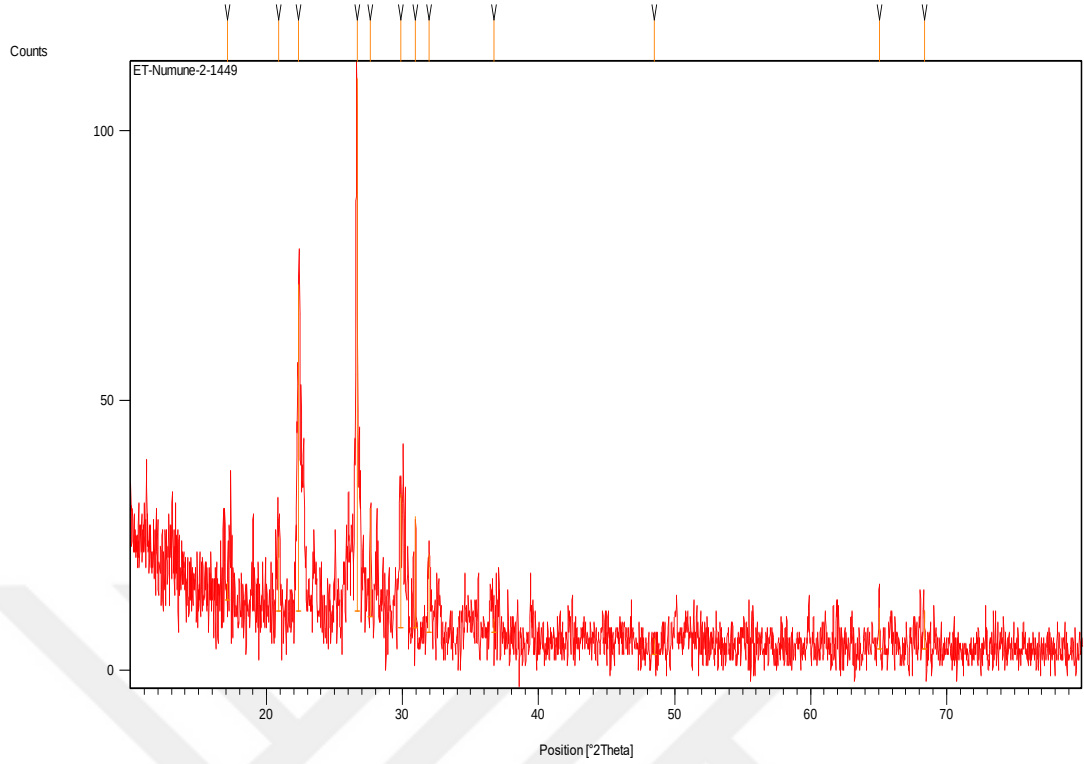
Çalışmada kullanılan atık su Bigadiç Etimaden İşletmeciliği' nin atık sularının toplandığı Çamköy barajından temin edilmiştir. Su numunesinin analiz sonuçları Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1: Atık su karakterizasyonu.

pH	8,66
İletkenlik($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2137
Toplam Sertlik (mg CaCO_3/L)	658,784
Kalsiyum Sertliği(mg CaCO_3/L)	211,68
Bor (mg/L)	602,89

2.2 Bigadiç Klinoptilolitinin Karakterize Edilmesi

Bigadiç klinoptiloliti, Egezeolit Şirketi' nden temin edilmiştir. Boyutu 0-1,5 mm aralığındadır. Nemli olma ihtimaline karşın etüvde 103-105°C' de kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. XRD ile yapılan analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.1: Ham Bigadiç klinoptilolite aitt XRD analizi.

Çalışmamızda kullanılan zeolitin, XRD analizlerinde yoğun olarak SiO_2 (01-087-2096) ve klinoptilolit-Na (PDF 00-047-1870) gözükmektedir. Yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, kullanılan zeolitin klinoptilolit olduğu belirlenmiştir. Bigadiç klinoptilolitinin kimyasal bileşimi ise Tablo 2.2’ de verilmektedir [51] .

Tablo 2.2: Bigadiç klinoptiloliti kimyasal bileşimi.

Constituent	Weight, %
SiO_2	64.99
Fe_2O_3	1.15
CaO	4.03
K_2O	2.83
Al_2O_3	11.66
MgO	1.14
Na_2O	0.15
MnO	0.008
TiO_2	0.093
P_2O_5	0.033
BaO	0.24
Cr_2O_3	0.02
H_2O	13.00

2.3 Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda, toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor tayini için ayrı ayrı kimyasal malzemeler kullanılmıştır. Bunların dışında modifikasyon içinde ayrıca kimyasal sarf edilmiştir.

- Toplam Sertlik için kullanılan kimyasallar [52];
 - ❖ Tampon Çözeltisi (NH_4Cl , NH_4OH)
 - ❖ Erichrome Black T İndikatörü
 - ❖ 0,01 M EDTA (Merck marka)
 - ❖ Standart Kalsiyum Çözeltisi (CaCO_3) (Merck marka)
- Kalsiyum Sertliği için kullanılan kimyasallar [52] ;
 - ❖ 1 N NaOH (Merck marka)
 - ❖ Müreksit İndikatörü
 - ❖ 0,01 M EDTA
 - ❖ Standart Kalsiyum Çözeltisi
- Bor tayini için kullanılan kimyasallar;
 - ❖ 0,02 N KOH (Merck marka)
 - ❖ 0,01 M NaOH
 - ❖ 0,01 M HCl (Carlo Erba marka)
 - ❖ Mannitol (Merck marka)
 - ❖ Standart bor çözeltisi (H_3BO_3)
- Modifikasyon için kullanılan kimyasallar [47] ;
 - ❖ 1 M HCl
 - ❖ 1 M NaOH

Ayrıca tüm çözeltilerin hazırlanışında Aqua Türk marka cihazından elde edilen saf su kullanılmıştır.

➤ **Bigadiç klinoptilolitinin HCl ve NaOH ile modifiye edilmesi,**

Önceden etüvde kurutulup, nemi alınmış 100 g klinoptilolit, hassas terazide tartılarak 1M ve 1 L HCl ile 24 saat boyunca muamele edilmiştir. Sonrasında süzme işlemi yapılmış ve etüvde kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Aynı işlemler NaOH ile modifiye işlemleri içinde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle 100 g kurutulmuş klinoptilolit, hassas terazi yardımıyla tartılmış, sonrasında 1 M ve 1 L NaOH ile 24 saat muamele işlemi gerçekleştirilmiş ve süzme-kurutma sonucunda kullanıma hazır hale getirilmiştir. [25,47]

2.4 Kullanılan Cihazlar

Tartım işlemleri, Precisa XB220A marka hassas terazide, klinoptilolitlerin kurutulma işlemi Nüve FN 400 markalı etüvde, numunelerin klinoptilolit ile muamele işlemi ise JSR marka shaker cihazında yapılmıştır. Muamele işleminden sonra süzme için vakum filtrasyon ünitesi kullanılmıştır. pH ayarlamaları WTW 3210 markalı cihazla yapılmıştır.

2.5 Deneysel Metotlar

Borlu atık sulardan klinoptilolit kullanılarak sertlik ve bor giderimi çalışmaları üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk kısmında, ham klinoptilolit; daha sonra NaOH ve HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolitler kullanılarak yanıt yüzey metodunda belirlenen aynı şartlarda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

2.5.1 YYY ile Deneysel Tasarım

Ham klinoptilolit, 1M NaOH ve 1M HCl ile modifiye edilerek kullanılacak klinoptilolit için ön denemelerde belirlenen aralıklarda Minitab 16 programı deney sürümünde, YYY' nin MKT metodundan faydalanılarak deney tasarımları yapılmıştır. Tasarımda 4 faktör, bu faktörler için 3 farklı seviye ve 7 merkez deney

bulunmaktadır. $-\alpha$ ve $+\alpha$ değerleri, -1 ve +1 ile ifade edilen çözüm uzayı dışındaki seviyelerin parametrelerin üzerindeki etkisini görmek amacıyla tasarıma eklenmiştir. Tasarımda bağımsız değişken olarak doz, süre, sıcaklık ve seyreltme oranı seçilmiş bu parametrelere karşı bağımlı değişken olarak;

- Toplam sertlik giderim verimi
- Toplam sertlik için klinoptilolit adsorpsiyon kapasitesi
- Kalsiyum sertlik giderim verimi
- Kalsiyum sertliği için klinoptilolit adsorpsiyon kapasitesi
- Bor giderim verimi
- Bor giderimi için klinoptilolit adsorpsiyon kapasitesi

belirlenmiştir. Tasarıma ait faktörler ve seviyeleri Tablo 2.3’ de gösterilmektedir.

Tablo 2.3: Tasarım faktörleri ve seviyeleri.

Bağımsız Değişkenler	Yanıt Yüzeyleri ve Seviyeleri				
	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
Doz(g/100mL) X_1	2	4	6	8	10
Süre(dk) X_2	30	60	120	150	180
Sıcaklık(°C) X_3	15	20	25	30	35
Seyreltme Oranı X_4	0,2	0,4	0,6	0,8	1

Programdan elde edilen deneysel tasarım matrisi ise Tablo 2.4’ de verildiği gibidir.

Tablo 2.4: Deneysel tasarım matrisi.

	DOZ(g/100mL) (X ₁)	SÜRE(dk) (X ₂)	SICAKLIK(°C) (X ₃)	SEYRELTME ORANI (X ₄)
1	4	60	20	0,4
2	8	60	20	0,4
3	4	120	20	0,4
4	8	120	20	0,4
5	4	60	30	0,4
6	8	60	30	0,4
7	4	120	30	0,4
8	8	120	30	0,4
9	4	60	20	0,8
10	8	60	20	0,8
11	4	120	20	0,8
12	8	120	20	0,8
13	4	60	30	0,8
14	8	60	30	0,8
15	4	120	30	0,8
16	8	120	30	0,8
17	2	90	25	0,6
18	10	90	25	0,6
19	6	30	25	0,6
20	6	150	25	0,6
21	6	90	15	0,6
22	6	90	35	0,6
23	6	90	25	0,2
24	6	90	25	1
25	6	90	25	0,6
26	6	90	25	0,6
27	6	90	25	0,6
28	6	90	25	0,6
29	6	90	25	0,6
30	6	90	25	0,6
31	6	90	25	0,6

Matriste de görüldüğü gibi toplamda 31 deney seti bulunmaktadır. Atık su numunesi yüksek miktarlarda bor ve sertlik içermektedir. Bu çalışmada, Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak öncelikle sertlik ve beraberinde bor gideriminin en iyi olduğu şartlar araştırılmıştır.

2.5.2 Deneylerin Yapılışı

Yapılan deneylerde aşağıdaki işlem sırası izlenmiştir;

- Bigadiç klinoptiloliti, öncelikle nemini uzaklaştırmak amacıyla etüvde 103-105°C’ de 60-90 dk kurutulmuş, desikatörde nemsiz ortamda soğutularak sabit tartıma getirilmiş ve muhafaza edilmiştir.
- Deneyler kesikli sistemde 100 mL numune hacminde ve 250 mL’ lik plastik şişelerde çalışılmıştır. Karıştırma hızı 200 rpm’ de sabit tutulmuştur.
- Deney setinde belirlenen miktarda Bigadiç klinoptiloliti, hassas terazide tartılarak, 100mL atık su numunesine ilave edilmiş ve matriste belirlenen şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir.
- Çalkalama süresinin bitiminde çıkarılan numune vakum filtrasyon ünitesi kullanılarak süzölmüş, denge pH değerleri ölçölmüş; toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor analizi işlemlerine geçilmiştir.

a) Toplam Sertlik Tayini

Toplam sertlik tayini, standart metotlarda belirtilen 5340 C. EDTA titrimetrik yöntemiyle yapılmıştır; süzülen numuneden 25 mL alınır saf su ile 50 mL’ ye tamamlanır, pH ayarlaması için tampon ilave edilir (yaklaşık 1 mL), spatöl ucuyla erichrome black T indikatörü ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla da aynı zamanda karışım sağlanarak pembe renk oluşumu hızlandırılır. 0,01M EDTA ile titrasyona başlanır ve maviye döndüğü noktada titrasyon tamamlanır. EDTA sarfiyatı okunarak toplam sertlik CaCO₃ cinsinden hesaplanır.

$$Toplam\ Sertlik(mg\ CaCO_3 / L) = \frac{A * B * 1000}{mL_{numune}} \quad (2.1)$$

A: Titrasyonda harcanan EDTA hacmi(mL)

B: 1 mL EDTA’ya eşdeğer mg CaCO₃

b) Kalsiyum Sertliği Tayini

Kalsiyum sertliği tayini Standart Metodlar 3500-Ca B kodlu bölümünde anlatılan yöntemle yapılmıştır. 25 mL numune alınarak 50 mL' ye tamamlanır. 1 N NaOH çözeltisi ile pH ayarlaması yapılır. Spatül ucuyla müreksit indikatörü ilave edilerek uçuk pembe renk elde edilir. 0,01M EDTA ile titrasyona başlanır. Menekşe rengi elde edilince titrasyon sonlandırılır. Okunan EDTA sarfıyatı yardımıyla, mg CaCO₃/L cinsinden kalsiyum sertliği hesaplanır [52].

$$\text{Kalsiyum Sertliği}(\text{mg CaCO}_3 / \text{L}) = \frac{A * B * 1000}{mL_{\text{numune}}} \quad (2.2)$$

A: Titrant sarfıyatı (mL)

B: Kalsiyum indikatörü için dönüm noktasında 1 mL EDTA' ya eşdeğer mg CaCO₃

c) Bor tayini

Mannitol ile tayin için stok bor çözeltisi yardımıyla faktör hesabı yapılarak deneye başlanır. 5 mL, 500 ppm' lik stok bor çözeltisinden alınarak 50 mL saf su eklenir. pH değeri okunur ve tampon çözeltiler yardımıyla pH 7,55-7,65 aralığına getirilir. Sonrasında Mannitol eklenerek pH değerinin düşmesi sağlanır. Eklemeyle orantılı olarak pH değerinde gözlemlenen düşüşler azalınca 0,02 N KOH ile titrasyon işlemine geçilerek pH değerinin tekrar 7,55-7,65 aralığına gelmesi sağlanır. Bu noktaya kadar sarf edilen KOH okunur ve gerekli hesaplamalar yardımıyla faktör hesabı yapılmış olur. Aynı şekilde işlem sıralaması 5 mL atık su numunesi kullanılarak yapılır ve işleme faktörde dahil edilerek numunenin bor konsantrasyonu hesaplanır [53] .

Toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor için ayrı ayrı giderim verimleri hesaplanmıştır. Hesaplama şu şekildedir;

$$\% \text{Giderim Verimi} = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (2.3)$$

C₀ = Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C= Kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Giderim verimlerinin yanı sıra toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor için ayrı ayrı adsorbent kapasitesi (q) değerleri hesaplanmıştır. Formül Denklem 2.4.' de verilmiştir.

$$q(mg / g) = \frac{(C_0 - C) * V}{W} \quad (2.4)$$

q: Adsorbent kapasitesi (mg/g)

V: Çözelti hacmi (L)

C₀: Adsorbatın konsantrasyonu (mg/L)

W: Adsorbent ağırlığı (g)

C: Adsorbatın kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

3. BULGULAR

3.1 Ham Klinoptilolite Ait Deneysel Bulgular

- Ham klinoptilolite ait toplam sertlik verileri (gerçek) ve YYY ile belirlenen değerler (tahmin) Tablo 3.1’ de verilmiştir.

Tablo 3.1: Ham klinoptilolit için toplam sertlik verileri (gerçek)-(tahmin)

Deney Sıra Numarası	DOZ (g/100mL) (X ₁)	SÜRE (dk) (X ₂)	SICAKLIK (°C) (X ₃)	SEYRELTME ORANI (X ₄)	Toplam Sertlik Giderim Verimi (%)	TAHMİN	q (mg/g)	TAHMİN
1	4	60	20	0,4	10,78	10,88	0,71	0,77
2	8	60	20	0,4	10,55	11,00	0,35	0,34
3	4	120	20	0,4	13,26	11,45	0,87	0,80
4	8	120	20	0,4	9,81	8,71	0,32	0,21
5	4	60	30	0,4	9,82	8,52	0,65	0,60
6	8	60	30	0,4	6,15	6,89	0,20	0,24
7	4	120	30	0,4	3,96	5,61	0,26	0,44
8	8	120	30	0,4	2,15	1,13	0,07	-0,09
9	4	60	20	0,8	9,81	10,13	1,29	1,44
10	8	60	20	0,8	10,55	10,31	0,70	0,67
11	4	120	20	0,8	10,18	10,87	1,34	1,47
12	8	120	20	0,8	7,59	8,20	0,50	0,54
13	4	60	30	0,8	7,04	9,55	0,93	1,21
14	8	60	30	0,8	6,86	7,98	0,45	0,51
15	4	120	30	0,8	7,96	6,81	1,05	1,05
16	8	120	30	0,8	1,07	2,39	0,07	0,18
17	2	90	25	0,6	9,63	9,50	1,90	1,64
18	10	90	25	0,6	5,79	5,20	0,23	0,34
19	6	30	25	0,6	12,06	10,57	0,79	0,63
20	6	150	25	0,6	4,77	5,55	0,31	0,34
21	6	90	15	0,6	8,67	9,54	0,57	0,57
22	6	90	35	0,6	2,95	1,37	0,19	0,05
23	6	90	25	0,2	9,98	11,49	0,20	0,34
24	6	90	25	1	14,24	12,01	1,56	1,28

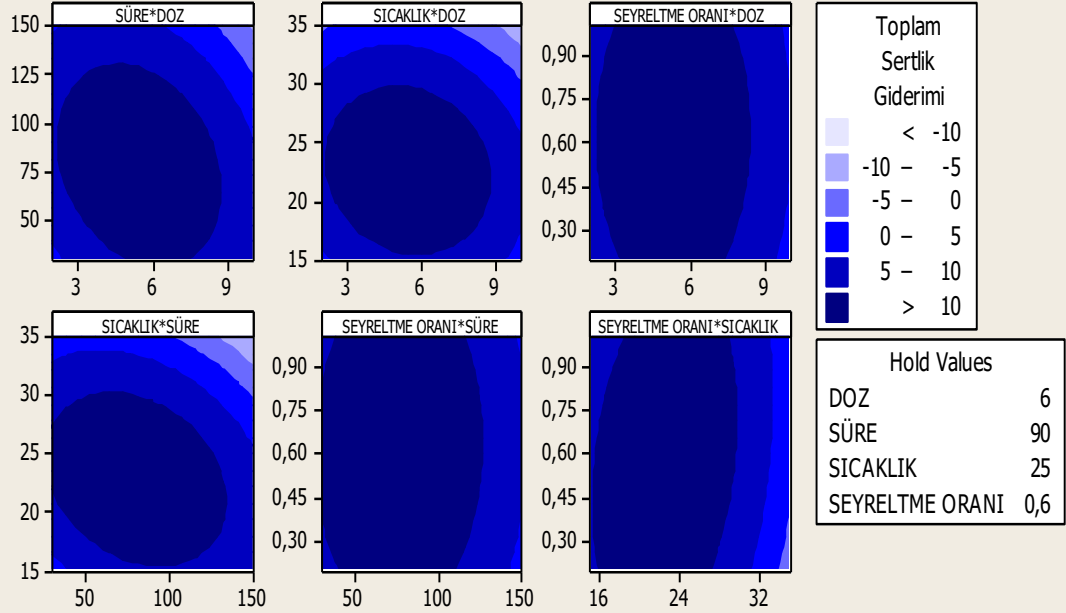
Deney Sıra Numarası	DOZ (g/100mL) (X ₁)	SÜRE (dk) (X ₂)	SICAKLIK (°C) (X ₃)	SEYRELTME ORANI (X ₄)	Toplam Sertlik Giderim Verimi (%)	TAHMİN	q (mg/g)	TAHMİN
25	6	90	25	0,6	12,71	13,50	0,84	0,89
26	6	90	25	0,6	14,99	13,50	0,99	0,89
27	6	90	25	0,6	14,08	13,50	0,93	0,89
28	6	90	25	0,6	12,71	13,50	0,84	0,89
29	6	90	25	0,6	13,17	13,50	0,87	0,89
30	6	90	25	0,6	13,17	13,50	0,87	0,89
31	6	90	25	0,6	13,63	13,50	0,90	0,89

Toplam sertlik için korelasyon katsayısı $R^2 = 0,9063$ olarak elde edilmiş ve deneyler neticesinde türetilen model Denklem 3.1' de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Toplam Sertlik Giderim Verimi}(\%) = & -68,7637 + 6,2123X_1 + 0,442X_2 \\ & + 4,1293X_3 - 0,3841X_1^2 - 0,0015X_2^2 - 0,0804X_3^2 - 00,58X_2 * X_3 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Yapılan deneysel çalışmalarda; %1,07-14,99 aralığında toplam sertlik giderim verimleri ve 0,07-1,9 mg/g aralığında toplam sertlik tutma kapasitesi elde edilmiştir.

Contour Plots of Toplam Sertlik Giderimi

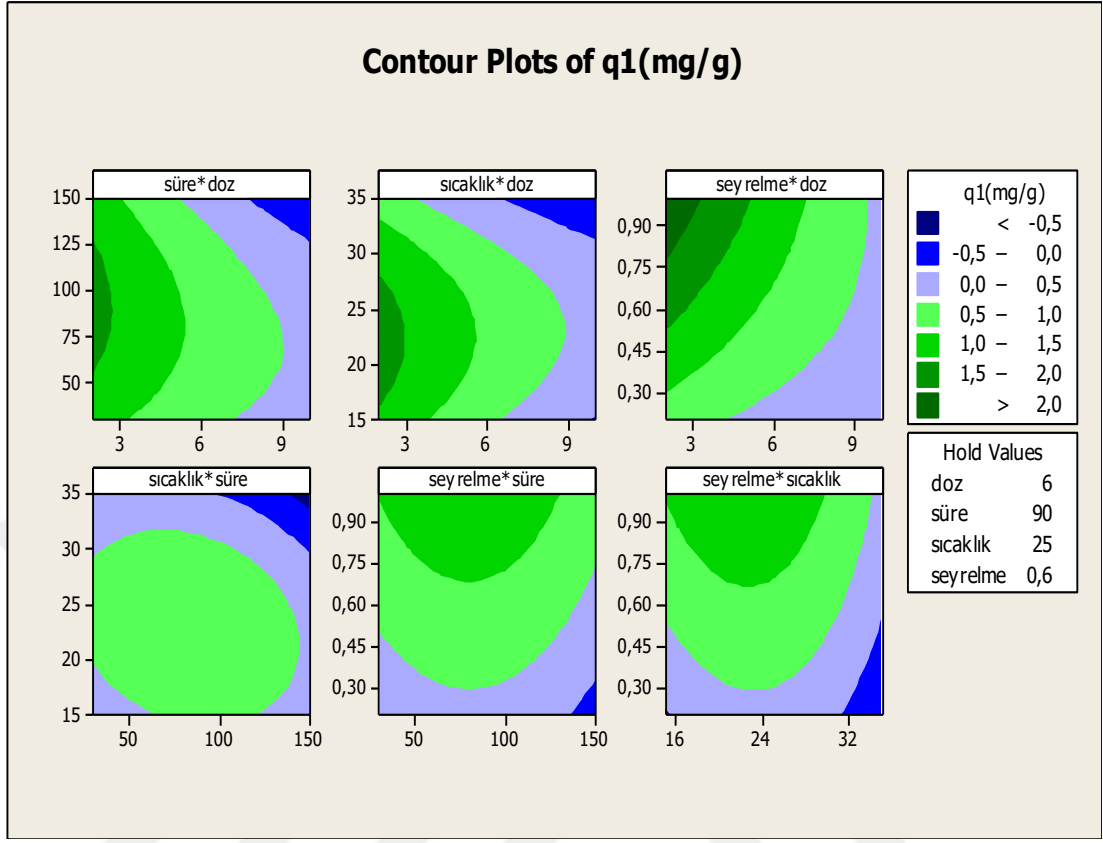


Şekil 3.1: Toplam sertlik giderimi için contour grafiği.

Ham klinoptilolitin toplam sertliği tutma kapasitesi (q_1) sonuçları için modelin korelasyon katsayısı $R^2=0,9211$ olarak tespit edilmiş, modelden elde edilen Denklem 3.2' de verilmiştir.

$$q_1(\text{mg/g}) = -4,33156 + 0,03043X_1 + 0,29241X_3 - 0,00011X_2^2 - 0,00580X_3^2 \quad (3.2)$$

q_1 değerleri için elde edilen contour grafikleri ise Şekil 3.2’ de verilmektedir.



Şekil 3.2: Ham zeolit için q_1 verisine ait contour grafikleri

- Ham klinoptilolit ile kalsiyum sertliği giderim verimleri ve adsorbent tutma kapasitesi (q_2) değerleri Tablo 3.2’ de verilmiştir.

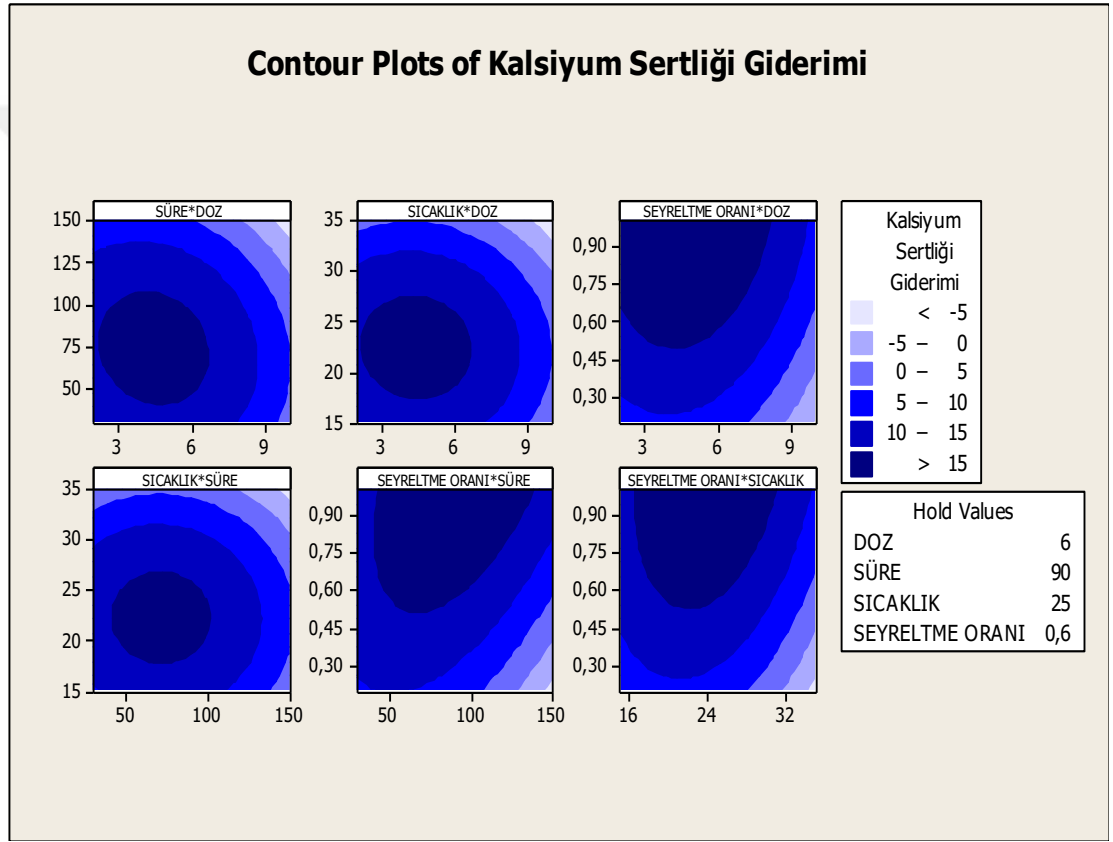
Tablo 3.2: Ham klinoptilolit için kalsiyum sertliği verileri.

Deney Sıra Numarası	DOZ (g/100mL) (X_1)	SÜRE (dk) (X_2)	SICAKLIK (°C) (X_3)	SEYRELTE ORANI (X_4)	Kalsiyum Sertliği Giderim Verimi (%)	TAHMİN	q_2 (mg/g)	TAHMİN
1	4	60	20	0,4	14,91	14,92	0,32	0,34
2	8	60	20	0,4	10,56	10,19	0,11	0,11
3	4	120	20	0,4	11,73	9,85	0,25	0,25
4	8	120	20	0,4	1,48	3,51	0,02	0,03
5	4	60	30	0,4	10,56	10,05	0,22	0,25
6	8	60	30	0,4	5,08	4,59	0,05	0,02
7	4	120	30	0,4	3,25	4,74	0,07	0,14
8	8	120	30	0,4	0,10	-2,32	0,00	-0,07
9	4	60	20	0,8	15,63	16,81	0,66	0,73
10	8	60	20	0,8	13,83	13,40	0,29	0,26
11	4	120	20	0,8	14,30	15,85	0,61	0,67
12	8	120	20	0,8	11,56	10,83	0,24	0,22
13	4	60	30	0,8	15,15	14,17	0,64	0,66
14	8	60	30	0,8	9,39	10,03	0,20	0,20
15	4	120	30	0,8	13,83	12,96	0,59	0,59
16	8	120	30	0,8	6,18	7,22	0,13	0,14
17	2	90	25	0,6	14,46	14,38	0,92	0,80
18	10	90	25	0,6	3,63	3,90	0,05	0,13
19	6	30	25	0,6	12,70	13,08	0,27	0,25
20	6	150	25	0,6	5,39	5,20	0,11	0,10
21	6	90	15	0,6	12,70	11,93	0,27	0,23
22	6	90	35	0,6	2,49	3,45	0,05	0,06
23	6	90	25	0,2	6,53	7,51	0,05	0,05
24	6	90	25	1	19,73	18,94	0,70	0,66
25	6	90	25	0,6	14,08	15,40	0,30	0,33
26	6	90	25	0,6	15,47	15,40	0,33	0,33
27	6	90	25	0,6	16,60	15,40	0,35	0,33
28	6	90	25	0,6	14,21	15,40	0,30	0,33
29	6	90	25	0,6	16,60	15,40	0,35	0,33
30	6	90	25	0,6	16,60	15,40	0,35	0,33
31	6	90	25	0,6	14,21	15,40	0,30	0,33

Ham klinoptilolit için kalsiyum verileri YYY ile değerlendirildiğinde $R^2=0,9561$ olup, kalsiyum sertliği giderim verimi için elde edilen model, Denklem 3.3 ile ifade edilmektedir.

$$\begin{aligned} \text{Kalsiyum Sertliği Giderim Verimi}(\%) = & -36,7149 + 3,9455X_1 + 3,24X_3 \\ & -0,3911X_1 * X_1 - 0,0017X_2 * X_2 - 0,0771X_3 * X_3 + 0,1711X_2 * X_4 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Yapılan deneysel çalışmalarda; %0,1-19,73 aralığında kalsiyum sertliği giderim verimleri ve 0,00-0,92 mg/g aralığında kalsiyum sertliği tutma kapasitesi elde edilmiştir.

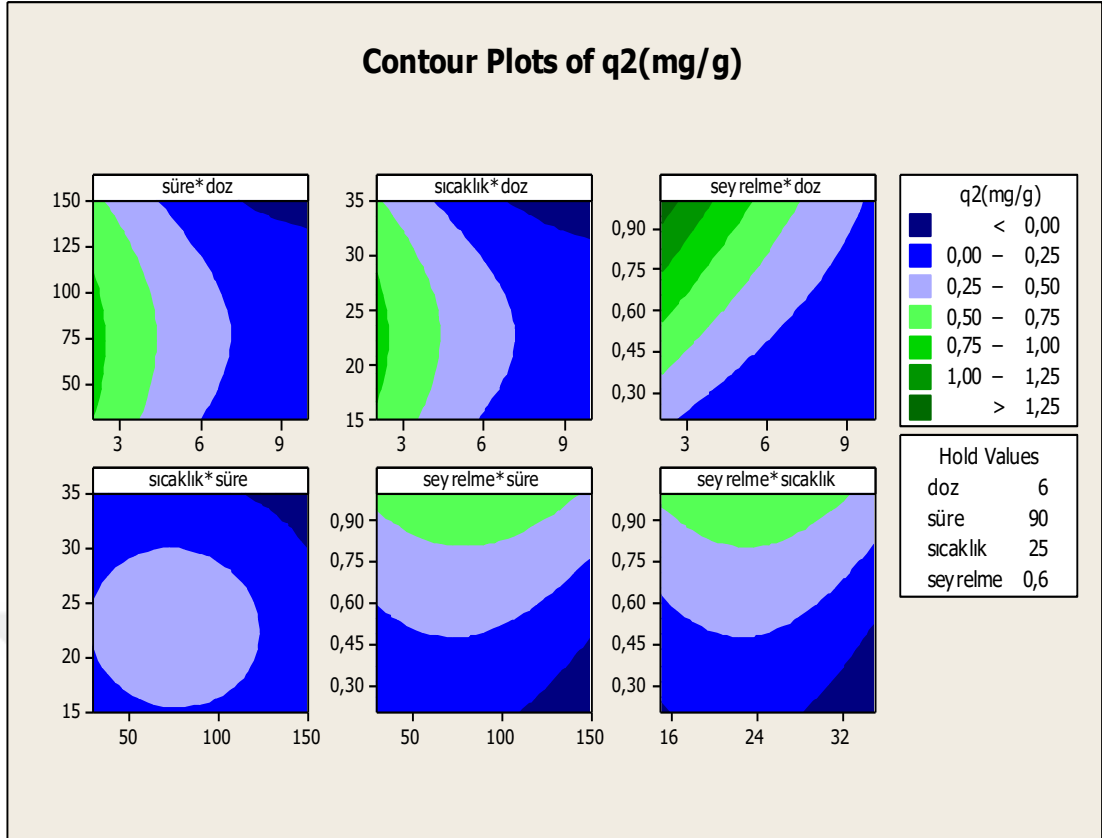


Şekil 3.3: Kalsiyum sertliği giderimi için contour grafiği.

Kalsiyum sertliği verilerinden faydalanılarak hesaplanan adsorbentin kalsiyum sertliğini tutma kapasitesi (q_2), YYY ile değerlendirildiğinde $R^2=0,9673$ olarak bulunmuştur. Ayrıca elde edilen model, Denklem 3.4' de ifade edildiği gibidir.

$$q_2(\text{mg/g}) = 0,00867X_1^2 - 0,00004X_2^2 - 0,00183X_4^2 - 0,14894X_1 * X_4 \quad (3.4)$$

q_2 değerleri için elde edilen contour grafikleri ise Şekil 3.4' de verilmektedir.



Şekil 3.4: Ham klinoptilolit için q_2 contour grafikleri.

- Ham klinoptilolite ait bor verileri Tablo 3.3’ de verilmiştir.

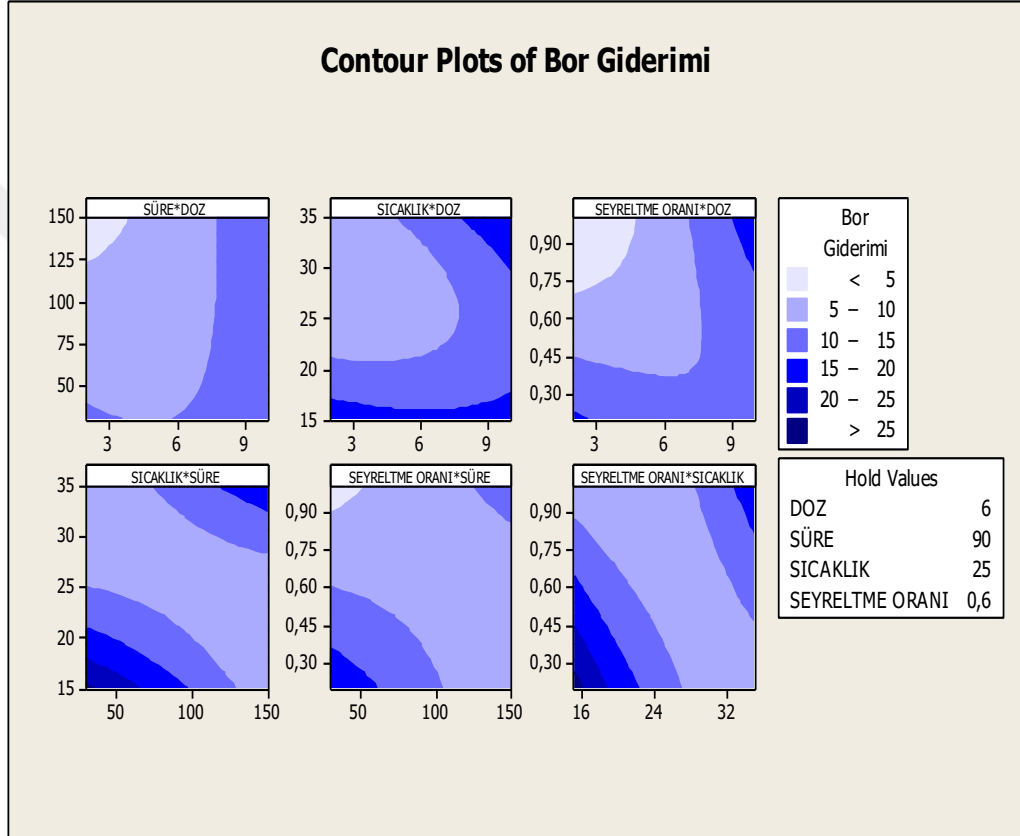
Tablo 3.3: Ham klinoptilolit için bor verileri.

Deney Sıra Numarası	DOZ (g/100mL) (X ₁)	SÜRE (dk) (X ₂)	SICAKLIK (°C) (X ₃)	SEYRELTME ORANI (X ₄)	Bor Giderim Verimi (%)	TAHMİN	q ₃ (mg/g)	TAHMİN
1	4	60	20	0,4	22,54	19,83	1,36	1,23
2	8	60	20	0,4	14,50	17,30	0,44	0,69
3	4	120	20	0,4	8,51	10,66	0,51	0,67
4	8	120	20	0,4	9,42	10,24	0,28	0,22
5	4	60	30	0,4	7,61	8,10	0,46	0,52
6	8	60	30	0,4	8,88	9,14	0,27	0,16
7	4	120	30	0,4	5,80	6,97	0,35	0,51
8	8	120	30	0,4	11,24	10,12	0,34	0,24
9	4	60	20	0,8	5,90	8,48	0,71	0,90
10	8	60	20	0,8	11,69	11,55	0,70	0,67
11	4	120	20	0,8	3,99	4,77	0,48	0,71
12	8	120	20	0,8	8,97	9,94	0,54	0,57
13	4	60	30	0,8	3,99	4,21	0,48	0,67
14	8	60	30	0,8	11,54	10,85	0,70	0,62
15	4	120	30	0,8	9,88	8,54	1,19	1,03
16	8	120	30	0,8	13,52	17,28	0,82	1,07
17	2	90	25	0,6	7,27	6,85	1,32	1,08
18	10	90	25	0,6	15,14	13,06	0,55	0,58
19	6	30	25	0,6	10,19	10,03	0,61	0,55
20	6	150	25	0,6	9,63	7,29	0,58	0,44
21	6	90	15	0,6	18,40	16,02	1,11	0,91
22	6	90	35	0,6	11,77	11,64	0,71	0,70
23	6	90	25	0,2	12,33	11,65	0,25	0,24
24	6	90	25	1	9,29	7,47	0,93	0,74
25	6	90	25	0,6	8,39	8,39	0,51	0,51
26	6	90	25	0,6	8,39	8,39	0,51	0,51
27	6	90	25	0,6	8,39	8,39	0,51	0,51
28	6	90	25	0,6	8,39	8,39	0,51	0,51
29	6	90	25	0,6	8,39	8,39	0,51	0,51
30	6	90	25	0,6	8,39	8,39	0,51	0,51
31	6	90	25	0,6	8,40	8,39	0,51	0,51

Bor giderim verimi için elde edilen $R^2=0,8483$ olup, bor giderimi için modelden elde edilen denklem aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned} \text{Bor Giderim Verimi}(\%) = & 156,206 - 5,51X_1 - 0,56X_2 - 5,797X_3 - 102,051X_4 \\ & + 0,054X_3 + 3,501X_1 * X_4 + 0,013X_2 * X_3 + 0,227X_2 * X_4 + 1,865X_3 * X_4 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Yapılan deneysel çalışmalarda; %3,99-22,54 aralığında bor giderim verimleri ve 0,25-1,36 mg/g aralığında bor tutma kapasitesi elde edilmiştir.

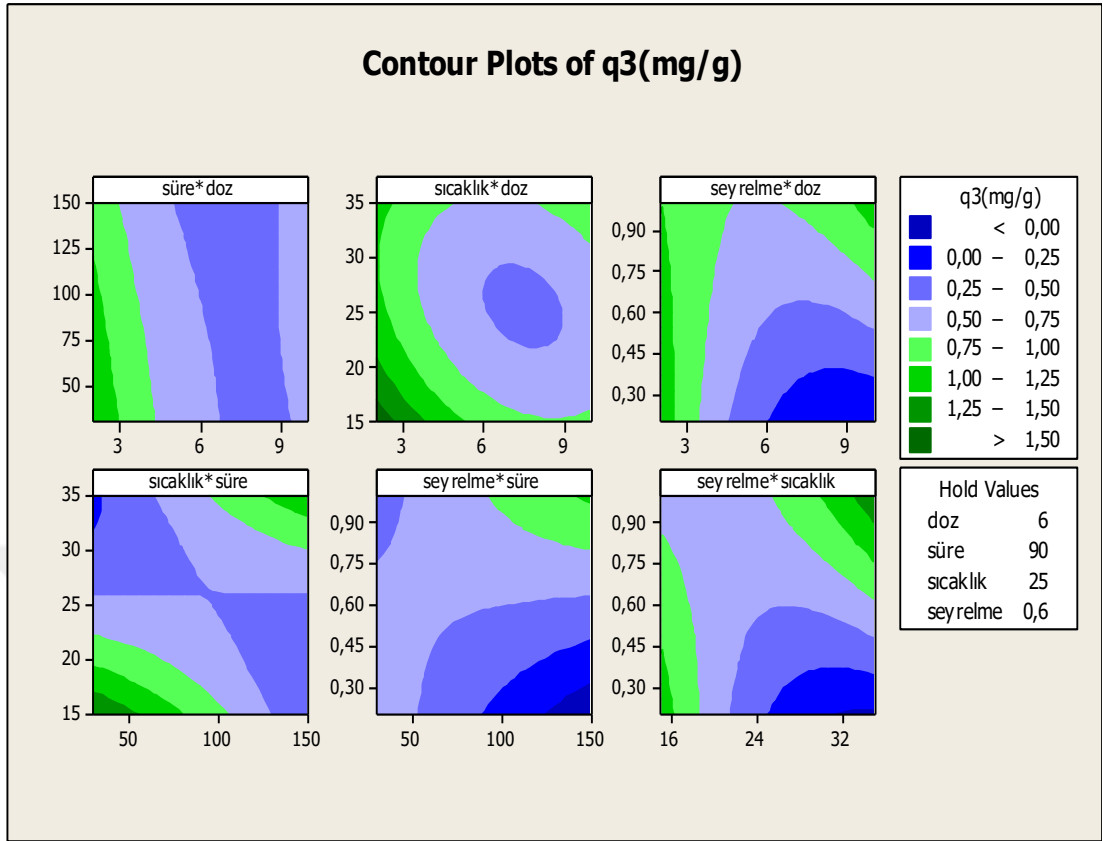


Şekil 3.5: Bor giderim verimi için contour grafiği.

Bor verilerinden faydalanılarak hesaplanan adsorbentin bor tutma kapasitesi (q_3) değerleri, YYY ile değerlendirildiğinde $R^2=0,784$ olarak bulunmuştur. Ayrıca elde edilen model Denklem 3.6 ile ifade edilmektedir.

$$\begin{aligned} q_3(\text{mg/g}) = & 9,64188 - 0,56815X_1 - 0,03446X_2 - 0,34173X_3 - 4,79311X_4 \\ & + 0,02011X_2^2 + 0,003X_3^2 + 0,00091X_2 * X_3 + 0,12026X_3X_4 \end{aligned} \quad (3.6)$$

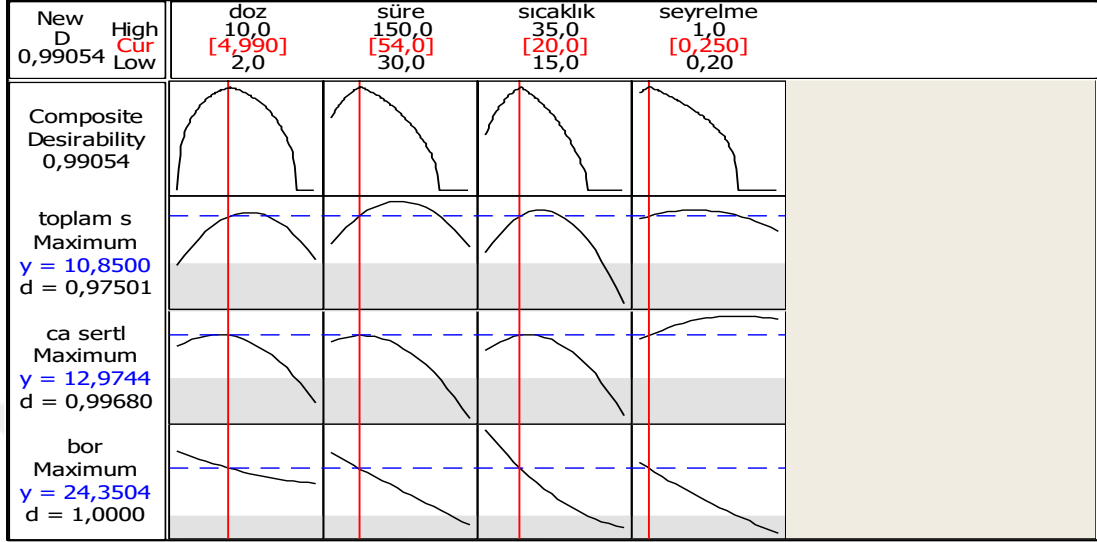
q_3 değerleri için elde edilen contour grafikleri ise Şekil 3.6' da verilmektedir.



Şekil 3.6: Ham klinoptilolite ait q_3 değerleri için contour grafiği.

✓ **Ham klinoptilolit için optimum koşullar;**

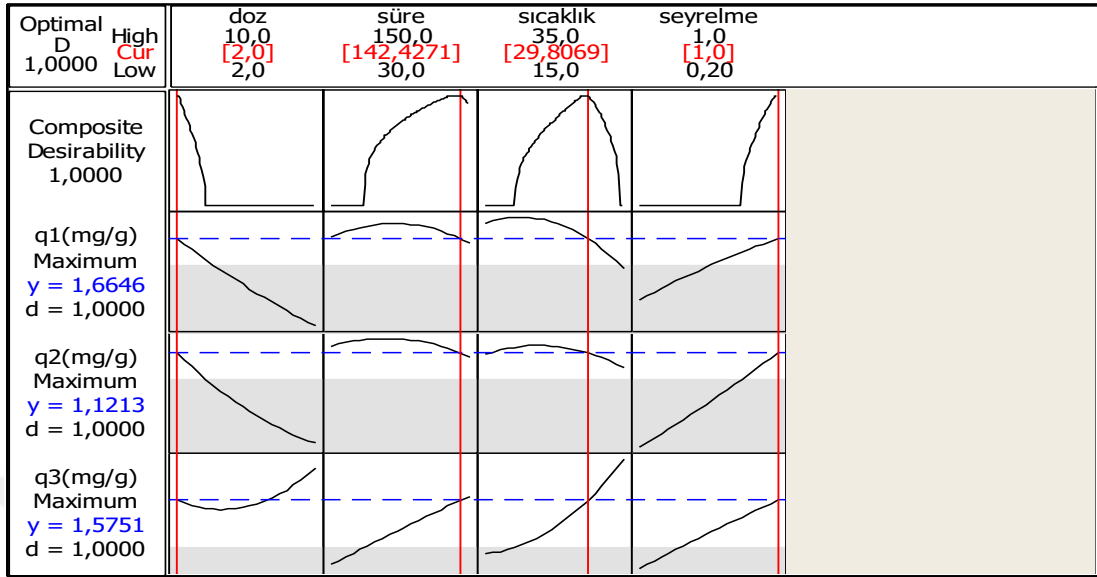
Ham klinoptilolit için toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor giderimi için modelden elde edilen optimum koşullar Şekil 3.7’ deki gibidir.



Şekil 3.7: Toplam Sertlik-Kalsiyum Sertliği-Bor Giderimi için belirlenen optimum koşullar.

Şekil 3.7’ den elde edilen verilere göre giderim verimleri için optimum şartlar; 4,99 g/100mL doz, 54 dk, 20°C ve 0,25 seyreltme oranı olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda, modele göre %10,85 toplam sertlik, %12,9744 kalsiyum sertliği ve %24,3504 bor giderim verimi ön görülmüştür. Optimum şartlarda yapılan doğrulama deneylerinde ise; %6,16 toplam sertlik, %7,69 kalsiyum sertliği ve %22,62 bor giderimi elde edilmiştir.

Ham klinoptilolit için q_1 , q_2 ve q_3 verilerinin optimum olduğu koşullar Şekil 3.8’ de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.8: Ham klinoptilolit için q_1 - q_2 - q_3 verilerinin optimum koşulları.

Şekil 3.8’den görüldüğü üzere ham kilinoptilolitin toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor tutma kapasitelerinin optimum olduğu şartlar; 2g/100mL doz, 142 dk, 29,8°C ve 1 seyreltme oranı olarak belirlenmiştir. Modelin bu şartlarda ön gördüğü kapasiteler; $q_1=1,6646$ mg/g, $q_2=1,1213$ mg/g, $q_3=1,5751$ mg/g şeklindedir. Bu optimum şartlarda yapılan doğrulama deneylerinde ise; $q_1=2,6$ mg/g, $q_2= 1,29$ mg/g, $q_3=1,68$ mg/g olarak bulunmuştur.

3.2 NaOH ile Modifiye Edilmiş Klinoptilolite Ait Deneysel Bulgular

- NaOH ile modifiye edilen klinoptilolitle toplam sertlik giderimi için bulunan deneysel sonuçlar (gerçek) ve modelin verdiği (tahmin) değerler Tablo 3.4’ de verilmiştir.

Tablo 3.4: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit için toplam sertlik verileri.

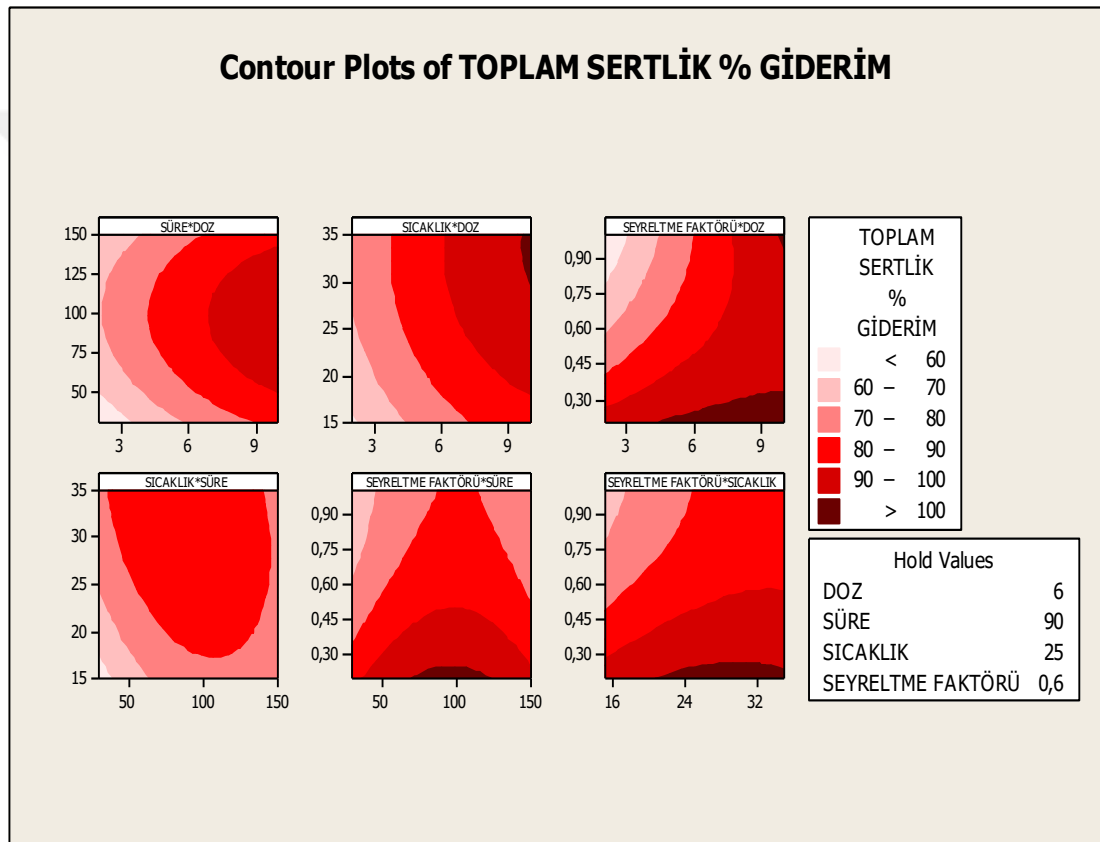
Deney Sıra Numarası	DOZ (g/100mL) (X ₁)	SÜRE (dk) (X ₂)	SICAKLIK (°C) (X ₃)	SEYRELTME ORANI (X ₄)	Toplam Sertlik Giderim Verimi (%)	TAHMİN	q ₁ (mg/g)	TAHMİN
1	4	60	20	0,4	81,59	78,20	5,37	5,53
2	8	60	20	0,4	91,57	87,72	3,02	2,42
3	4	120	20	0,4	85,88	84,25	5,66	6,05
4	8	120	20	0,4	92,97	92,61	3,06	2,72
5	4	60	30	0,4	83,84	85,26	5,52	6,13
6	8	60	30	0,4	94,38	95,42	3,11	2,83
7	4	120	30	0,4	87,70	86,76	5,78	6,17
8	8	120	30	0,4	95,90	95,76	3,16	2,65
9	4	60	20	0,8	58,64	59,85	7,73	8,60
10	8	60	20	0,8	78,60	79,54	5,18	4,90
11	4	120	20	0,8	67,90	66,85	8,95	9,33
12	8	120	20	0,8	85,73	85,38	5,65	5,41
13	4	60	30	0,8	70,02	70,38	9,23	9,67
14	8	60	30	0,8	88,01	90,71	5,80	5,77
15	4	120	30	0,8	67,90	72,82	8,95	9,91
16	8	120	30	0,8	88,62	92,00	5,84	5,79
17	2	90	25	0,6	68,61	68,69	13,56	11,68
18	10	90	25	0,6	98,54	97,39	3,05	4,45
19	6	30	25	0,6	70,04	70,35	4,61	4,40
20	6	150	25	0,6	79,07	77,69	5,21	4,95
21	6	90	15	0,6	70,96	75,73	4,67	4,74
22	6	90	35	0,6	95,24	89,40	6,27	5,73
23	6	90	25	0,2	97,86	102,32	2,05	2,38
24	6	90	25	1	85,73	80,20	9,41	8,61
25	6	90	25	0,6	86,74	86,70	5,71	9,48
26	6	90	25	0,6	86,54	86,70	10,09	9,48
27	6	90	25	0,6	86,64	86,70	10,10	9,48
28	6	90	25	0,6	86,84	86,70	10,11	9,48
29	6	90	25	0,6	86,84	86,70	10,11	9,48
30	6	90	25	0,6	86,44	86,70	10,09	9,48
31	6	90	25	0,6	86,84	86,70	10,11	9,48

NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait toplam sertlik giderim verileri için $R^2= 0,9375$ olup, model Denklem 3.7' de ifade edilmektedir.

$$\text{Toplam Sertlik Giderim Verimi}(\%) = 0,89X_2 - 125,213X_4 - 0,004X_2^2 + 6,359X_1 * X_4 \quad (3.7)$$

NaOH ile modifiye edilen klinoptilolitle yapılan çalışmalarda % 58,64-98,54 aralığında toplam sertlik giderim verimleri ve 2,05- 13.56 mg/g aralığında toplam sertlik tutma kapasitesi elde edilmiştir.

NaOH ile modifiye edilen klinoptilolitle yapılan çalışmalar için toplam sertlik verisine ait contour grafikleri Şekil 3.9’ da verilmektedir.

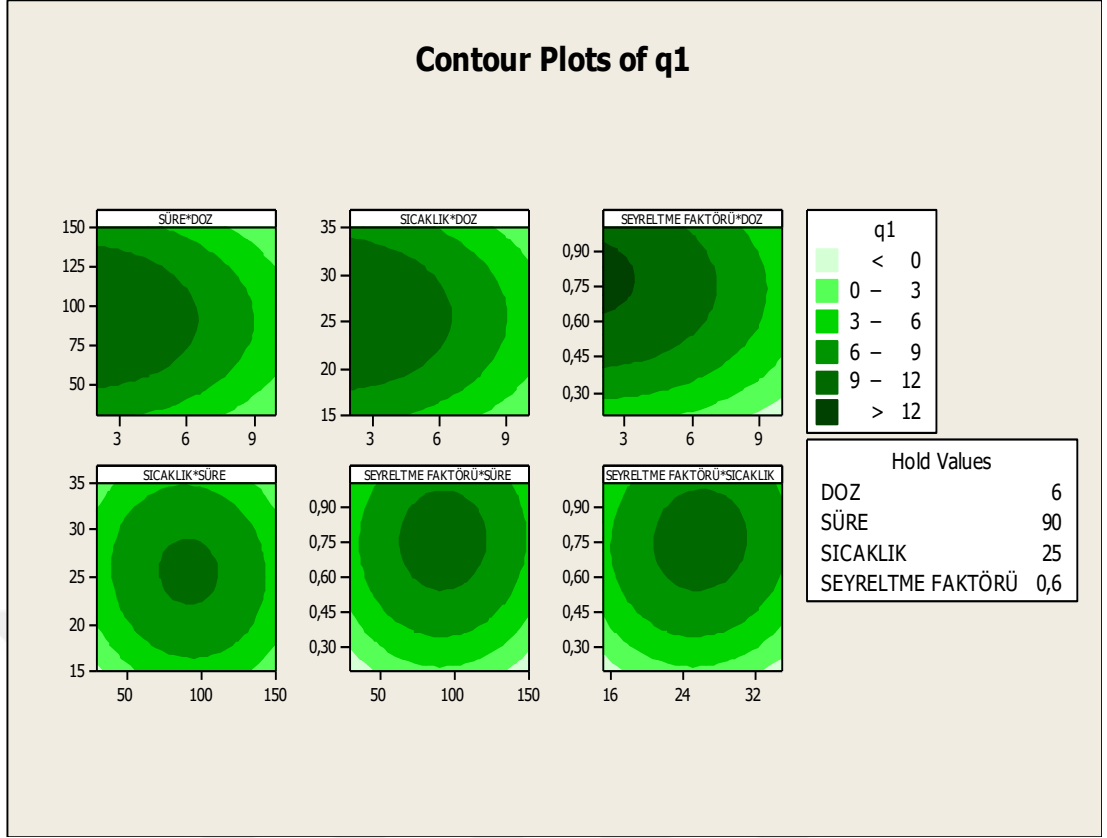


Şekil 3.9: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait toplam sertlik giderim verimi contour grafiği.

Toplam sertlik verilerinden faydalanılarak hesaplanan q_1 değerleri, YYY ile değerlendirildiğinde $R^2=0,8926$ olarak bulunmuştur. Ayrıca elde edilen model Denklem 3.8’ de ifade edildiği gibidir.

$$q_1(\text{mg / g}) = 9,4761 - 3,6156X_1 + 3,1117X_4 - 4,8028X_2^2 - 4,2398X_3^2 - 3,9803X_4 \quad (3.8)$$

q_1 değeri için elde edilen contour grafikleri, Şekil 3.10’ da verildiği gibidir.



Şekil 3.10: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit için q_1 değerlerine ait contour grafiği.

➤ Kalsiyum sertliği için deney verileri Tablo 3.5’ de verilmiştir.

Tablo 3.5: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit için kalsiyum sertliği verileri.

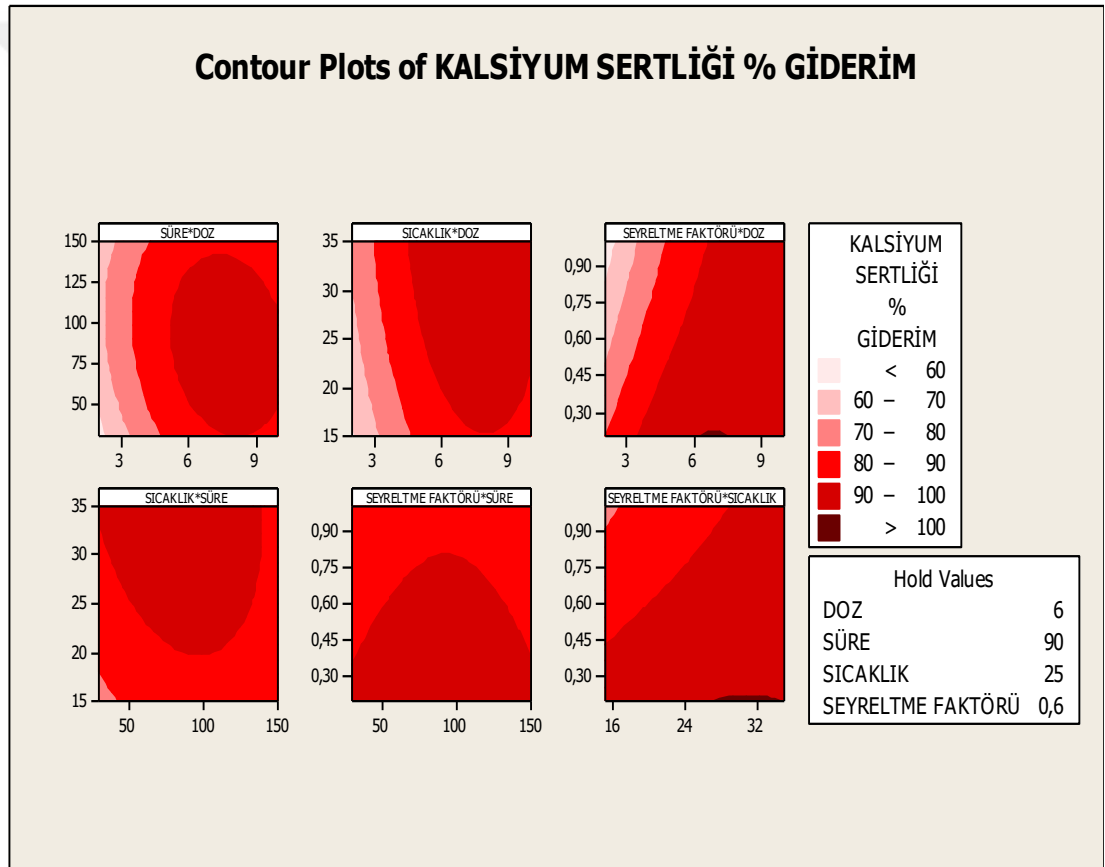
Deney Sıra Numarası	DOZ (g/100mL) (X ₁)	SÜRE (dk) (X ₂)	SICAKLIK (°C) (X ₃)	SEYRELTME ORANI (X ₄)	Kalsiyum Sertliği Giderim Verimi (%)	TAHMİN	q ₂ (mg/g)	TAHMİN
1	4	60	20	0,4	86,00	82,28	1,82	1,81
2	8	60	20	0,4	93,00	93,82	0,98	0,98
3	4	120	20	0,4	87,75	85,19	1,86	1,90
4	8	120	20	0,4	94,50	93,55	1,00	0,95
5	4	60	30	0,4	87,75	87,67	1,86	1,96
6	8	60	30	0,4	96,50	97,45	1,02	1,00
7	4	120	30	0,4	91,50	88,50	1,94	1,97
8	8	120	30	0,4	96,60	95,11	1,02	0,90
9	4	60	20	0,8	68,92	71,45	2,92	3,13
10	8	60	20	0,8	87,56	89,40	1,85	1,82
11	4	120	20	0,8	76,91	74,81	3,26	3,28
12	8	120	20	0,8	88,46	89,59	1,87	1,86
13	4	60	30	0,8	79,59	79,38	3,37	3,42
14	8	60	30	0,8	91,97	95,58	1,95	1,99
15	4	120	30	0,8	80,44	80,67	3,41	3,50
16	8	120	30	0,8	91,12	93,69	1,93	1,95
17	2	90	25	0,6	62,21	66,61	3,95	3,72
18	10	90	25	0,6	95,46	91,17	1,21	1,35
19	6	30	25	0,6	88,54	85,62	1,87	1,75
20	6	150	25	0,6	83,60	86,63	1,77	1,80
21	6	90	15	0,6	84,76	86,21	1,79	1,76
22	6	90	35	0,6	97,04	95,70	2,05	2,00
23	6	90	25	0,2	94,71	99,68	0,67	0,73
24	6	90	25	1	92,29	87,43	3,26	3,10
25	6	90	25	0,6	92,69	92,91	1,96	1,97
26	6	90	25	0,6	93,07	92,91	1,97	1,97
27	6	90	25	0,6	92,95	92,91	1,97	1,97
28	6	90	25	0,6	92,82	92,91	1,96	1,97
29	6	90	25	0,6	92,95	92,91	1,97	1,97
30	6	90	25	0,6	92,95	92,91	1,97	1,97
31	6	90	25	0,6	92,95	92,91	1,97	1,97

NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait kalsiyum sertliği verileri için $R^2=0,9079$ olup, ifade eden model, Denklem 3.9' da verilmektedir.

$$\text{Kalsiyum Sertliği Giderim Verimi}(\%) = 13,4647X_1 + 0,5023X_2 - 0,8760X_1 - 0,0019X_2^2 \quad (3.9)$$

NaOH ile modifiye edilen klinoptilolite yapılan çalışmalarda % 62,21- 97,04 aralığında kalsiyum sertliği giderim verimleri ve 0,67-3,95 mg/g aralığında kalsiyum sertliği tutma kapasitesi elde edilmiştir.

NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait kalsiyum sertliği verileri için contour grafikleri Şekil 3.11' de verilmektedir.

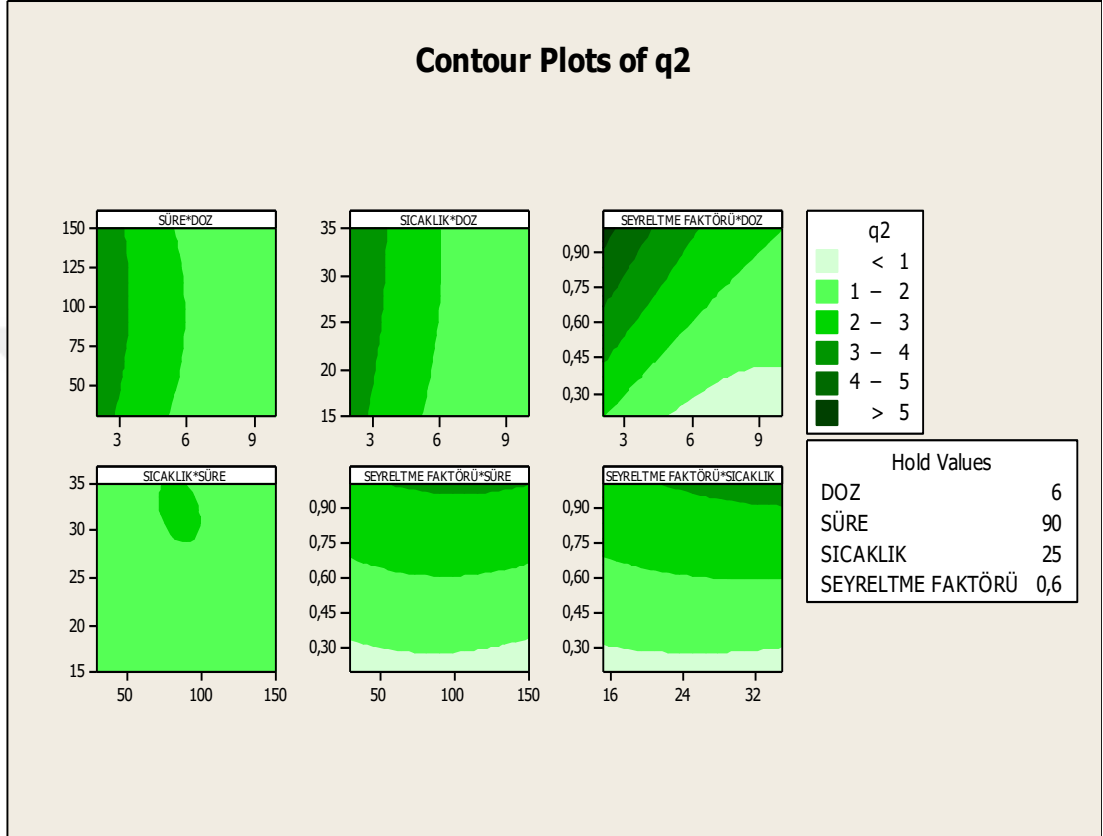


Şekil 3.11: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait kalsiyum sertliği giderim verimi contour grafiği.

Kalsiyum sertliği verilerinden faydalanılarak hesaplanan q_2 değerleri, YYY ile değerlendirildiğinde $R^2 = 0,9886$ olarak bulunmuştur. Ayrıca elde edilen denklem modeli, Denklem 3.10' da verilmiştir.

$$q_2 (\text{mg/g}) = 1,96670 - 1,18895X_1 + 0,12056X_3 + 1,18544X_4 + 0,56860X_1^2 - 0,19096X_2^2 - 0,47578X_1 * X_4 \quad (3.10)$$

q_2 için contour grafiği Şekil 3.12' de verilmektedir.



Şekil 3.12: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit için q_2 verisine ait contour grafikleri.

➤ Bor için deney verileri Tablo 3.6' da gösterilmiştir.

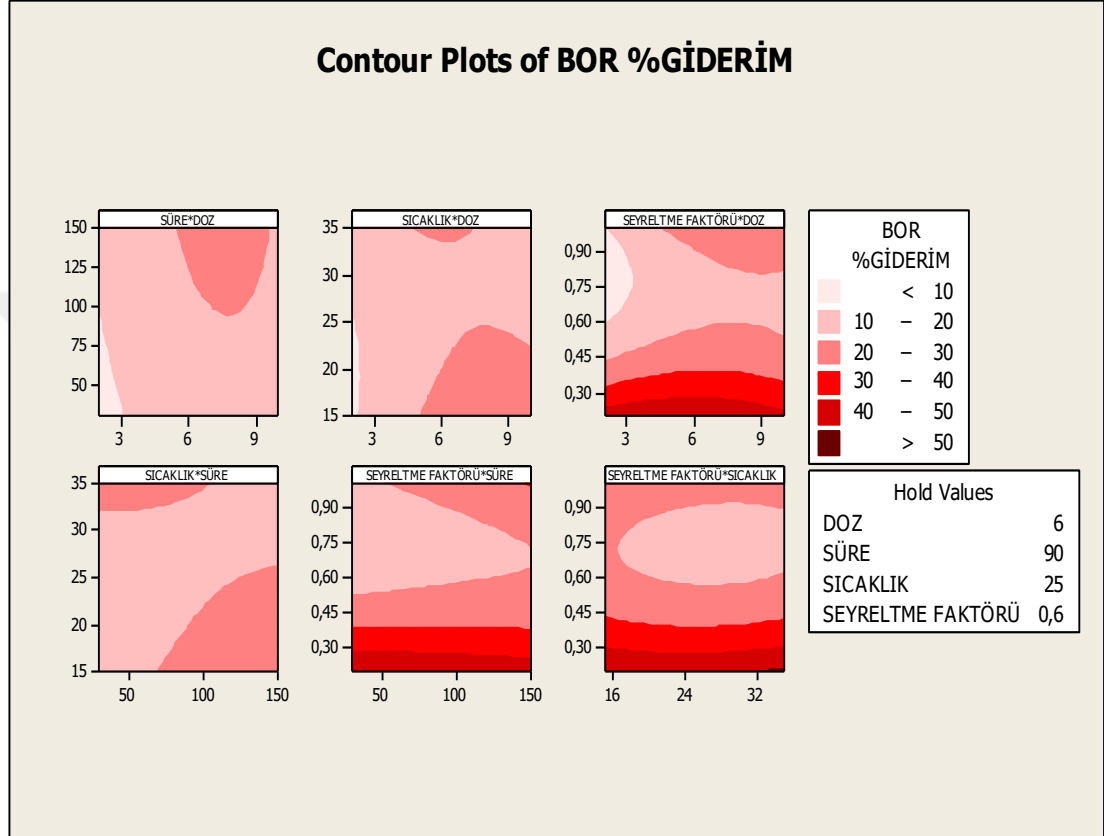
Tablo 3.6: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit için bor verileri.

Deney Sıra Numarası	DOZ (g/100mL) (X ₁)	SÜRE (dk) (X ₂)	SICAKLIK (°C) (X ₃)	SEYRELTME ORANI (X ₄)	Bor Giderim Verimi (%)	TAHMİN	q (mg/g)	TAHMİN
1	4	60	20	0,4	25,50	25,30	1,54	1,44
2	8	60	20	0,4	30,19	29,51	0,91	0,83
3	4	120	20	0,4	30,19	27,91	1,82	1,65
4	8	120	20	0,4	30,36	31,46	0,92	0,81
5	4	60	30	0,4	25,19	29,54	1,52	1,71
6	8	60	30	0,4	26,74	29,45	0,81	0,88
7	4	120	30	0,4	26,74	27,66	1,61	1,65
8	8	120	30	0,4	28,30	26,90	0,85	0,59
9	4	60	20	0,8	11,55	9,18	1,39	1,44
10	8	60	20	0,8	17,92	18,80	1,08	1,16
11	4	120	20	0,8	17,13	16,22	2,07	2,11
12	8	120	20	0,8	33,31	25,19	2,01	1,60
13	4	60	30	0,8	11,22	11,90	1,35	1,57
14	8	60	30	0,8	18,71	17,23	1,13	1,08
15	4	120	30	0,8	17,53	14,45	2,11	1,98
16	8	120	30	0,8	17,13	19,12	1,03	1,25
17	2	90	25	0,6	9,07	9,52	2,29	2,18
18	10	90	25	0,6	16,86	18,39	0,61	0,84
19	6	30	25	0,6	19,02	16,08	1,15	0,91
20	6	150	25	0,6	15,67	20,58	0,94	1,29
21	6	90	15	0,6	17,07	22,38	1,03	1,33
22	6	90	35	0,6	23,88	20,55	1,44	1,25
23	6	90	25	0,2	51,41	48,16	1,03	1,20
24	6	90	25	1	19,02	24,25	1,91	1,86
25	6	90	25	0,6	18,91	18,85	1,14	1,14
26	6	90	25	0,6	18,48	18,85	1,11	1,14
27	6	90	25	0,6	18,48	18,85	1,11	1,14
28	6	90	25	0,6	19,02	18,85	1,15	1,14
29	6	90	25	0,6	19,02	18,85	1,15	1,14
30	6	90	25	0,6	19,02	18,85	1,15	1,14
31	6	90	25	0,6	19,02	18,85	1,15	1,14

NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait bor giderim verileri için $R^2=0,8791$ olup, ifade eden denklem modeli Denklem 3.11' de verildiği gibidir.

$$\text{Bor Giderim Verimi (\%)} = -187,533X_4 + 108,467X_4^2 \quad (3.11)$$

NaOH ile modifiye edilen klinoptilolitle yapılan çalışmalarda %9,07-51,41 aralığında bor giderim verimleri ve 0,61-2,29 mg/g aralığında bor tutma kapasitesi elde edilmiştir. Bor giderimi için contour grafikleri Şekil 3.13’ de verilmektedir.

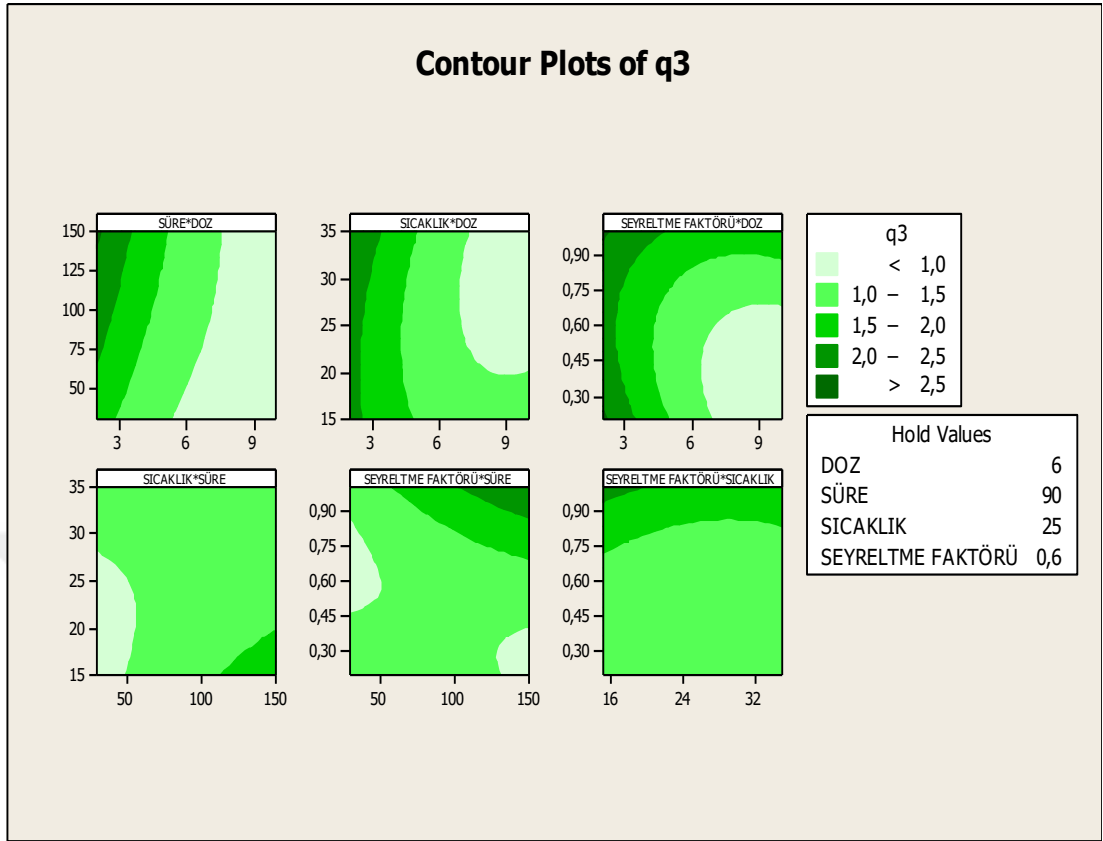


Şekil 3.13: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit için bor giderim verimi contour grafiği.

Bor verilerinden faydalanılarak hesaplanan q_3 değerleri, YYY ile değerlendirildiğinde $R^2=0,8415$ olarak bulunmuştur. Ayrıca elde edilen denklem aşağıda ifade edildiği gibidir.

$$q_3 (\text{mg / g}) = 1,13635 - 0,66992X_1 + 0,19106X_2 + 0,32983X_4 + 0,36948X_1^2 + 0,39152X_4^2 \quad (3.12)$$

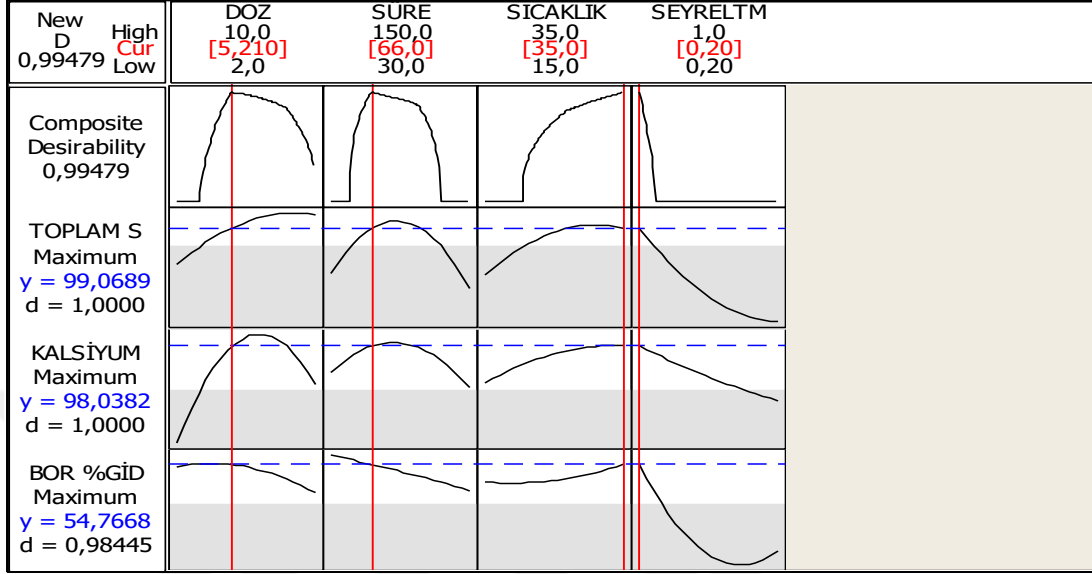
q_3 verileri için contour grafikleri Şekil 3.14’ de verilmiştir.



Şekil 3.14: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait q_3 verileri için contour grafikleri.

✓ NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit için optimum koşullar,

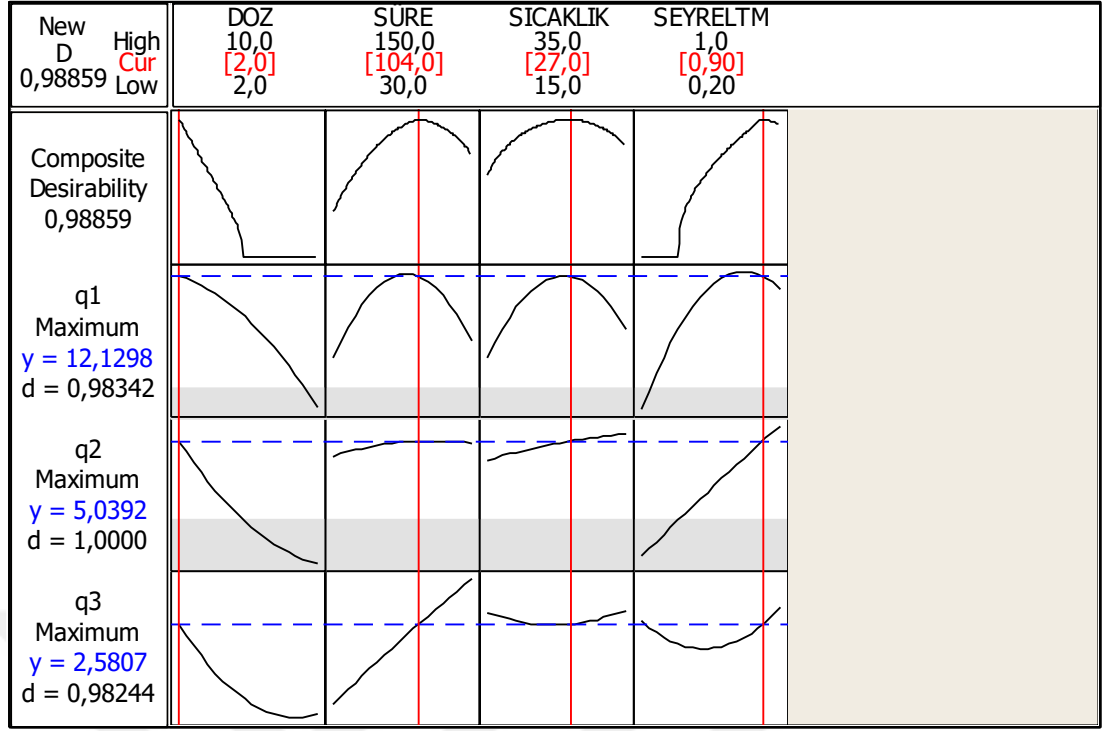
NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolite için toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor giderimine ait optimum koşullar Şekil 3.15’ de verilmektedir.



Şekil 3.15: NaOH ile modifiye zeolit için toplam sertlik-kalsiyum sertliği- bor optimum koşullar.

NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit için q_1, q_2 ve q_3 değerlerine ait optimum koşullar Şekil 3.16’ da verilmektedir.

Şekil 3.15’ den elde edilen verilere göre giderim verimleri için optimum şartlar; 5,21 g/100 mL doz, 66 dk, 35°C ve 0,20 seyreltme oranı olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda, modele göre %99,0689 toplam sertlik, %98,0382 kalsiyum sertliği ve %54,7668 bor giderim verimi ön görülmüştür. Optimum şartlarda yapılan doğrulama deneylerinde ise; %96,96 toplam sertlik, %94,4 kalsiyum sertliği ve %52,23 bor giderimi elde edilmiştir.



Şekil 3.16: NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait q₁-q₂-q₃ verileri için optimum koşullar.

Şekil 3.16' dan görüldüğü üzere ham kilinoptilolitinin toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor tutma kapasitelerinin optimum olduğu şartlar; 2 g/100 mL doz, 104 dk, 27°C ve 0,9 seyreltme oranı olarak belirlenmiştir. Modelin bu şartlarda ön gördüğü kapasiteler; q₁=12,1298 mg/g, q₂=5,0392 mg/g, q₃=2,5807 mg/g şeklindedir. Bu optimum şartlarda yapılan doğrulama deneylerinde ise; q₁=14,75 mg/g, q₂= 5,97 mg/g, q₃=2,78 mg/g olarak bulunmuştur. Toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor tutma kapasitelerinin model ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

3.3 HCl ile Modifiye Edilmiş Klinoptilolite Ait Deneysel Bulgular

➤ Toplam sertlik verileri Tablo 3.7’ de verilmiştir.

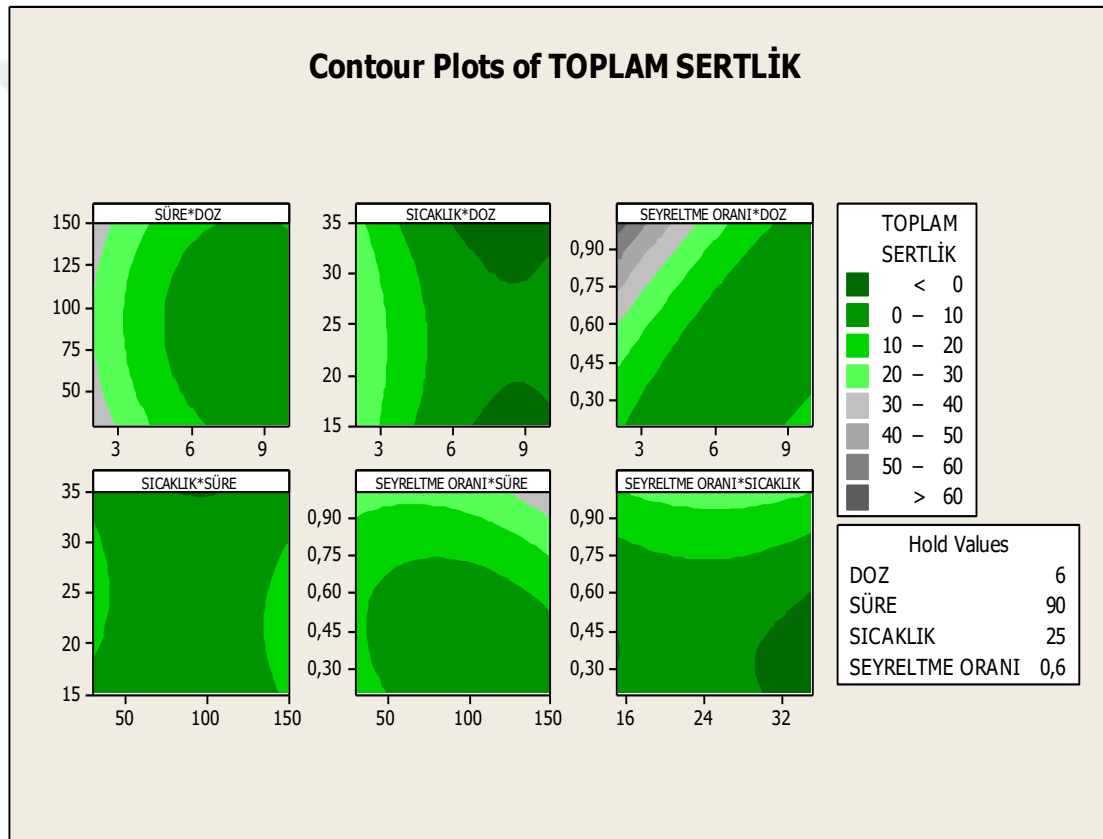
Tablo 3.7: HCl ile modifiye edilmiş klinoptiloliti için toplam sertlik verileri.

Deney Sıra Numarası	DOZ (g/100mL) (X ₁)	SÜRE (dk) (X ₂)	SICAKLIK (°C) (X ₃)	SEYRELTEME ORANI (X ₄)	Toplam Sertlik Giderim Verimi (%)	TAHMİN	q ₁ (mg/g)	TAHMİN
1	4	60	20	0,4	9,07	10,75	0,60	1,00
2	8	60	20	0,4	9,82	4,04	0,32	-0,06
3	4	120	20	0,4	11,20	8,31	0,74	0,91
4	8	120	20	0,4	0,15	2,54	0,00	-0,02
5	4	60	30	0,4	11,20	8,81	0,74	0,90
6	8	60	30	0,4	0,10	3,09	0,00	0,12
7	4	120	30	0,4	3,00	4,74	0,20	0,61
8	8	120	30	0,4	0,18	-0,03	0,01	-0,04
9	4	60	20	0,8	26,76	25,24	3,53	3,67
10	8	60	20	0,8	0,20	2,84	0,01	0,01
11	4	120	20	0,8	27,52	28,91	3,63	3,92
12	8	120	20	0,8	6,80	7,45	0,45	0,39
13	4	60	30	0,8	23,04	25,03	3,04	3,47
14	8	60	30	0,8	2,47	3,63	0,16	0,09
15	4	120	30	0,8	23,04	27,08	3,04	3,52
16	8	120	30	0,8	3,91	6,62	0,26	0,27
17	2	90	25	0,6	30,17	29,49	5,96	4,97
18	10	90	25	0,6	4,27	2,32	0,17	0,66
19	6	30	25	0,6	11,04	11,98	0,73	0,59
20	6	150	25	0,6	16,11	12,53	1,06	0,69
21	6	90	15	0,6	0,32	2,36	0,02	0,01
22	6	90	35	0,6	4,27	-0,42	0,28	-0,21
23	6	90	25	0,2	0,04	2,56	0,00	-0,15
24	6	90	25	1	28,90	23,70	3,17	2,82
25	6	90	25	0,6	6,60	5,31	0,43	0,35
26	6	90	25	0,6	4,77	5,31	0,31	0,35
27	6	90	25	0,6	4,77	5,31	0,31	0,35
28	6	90	25	0,6	4,57	5,31	0,30	0,35
29	6	90	25	0,6	6,60	5,31	0,43	0,35
30	6	90	25	0,6	4,57	5,31	0,30	0,35
31	6	90	25	0,6	5,32	5,31	0,35	0,35

HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait toplam sertlik giderim verileri için $R^2=0,9287$ olup, ifade eden model Denklem 3.13' de verilmiştir.

$$\text{Top. Sertlik Giderim Verimi}(\%) = 0,6617X_1^2 + 0,0019X_2^2 + 48,8433X_4^2 - 9,8037X_1 * X_4 \quad (3.13)$$

HCl ile modifiye edilen klinoptilolitle yapılan çalışmalarda % 0,04-30,17 aralığında toplam sertlik giderim verimleri ve 0,0-5,96 mg/g aralığında toplam sertlik tutma kapasitesi elde edilmiştir. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait toplam sertlik verileri için contour grafikleri Şekil 3.17' de verilmiştir.

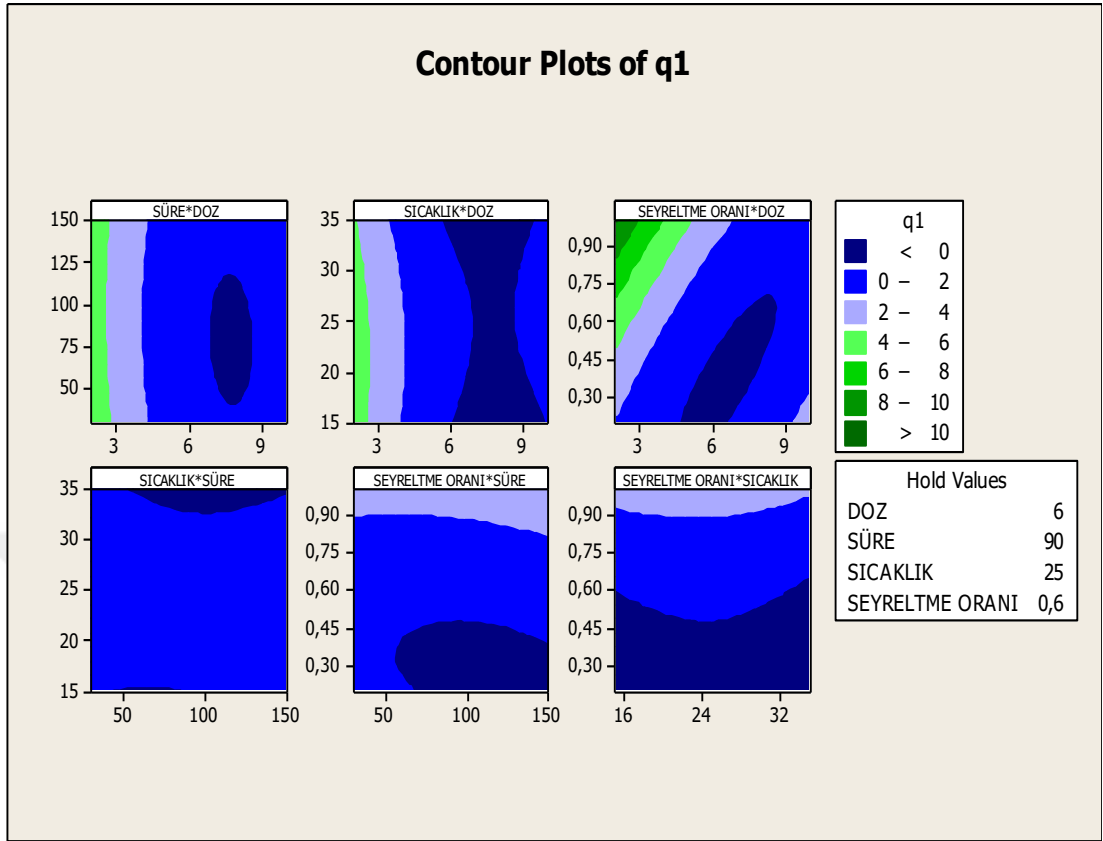


Şekil 3.17: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için contour grafiği.

Toplam sertlik verilerinden faydalanılarak hesaplanan q_1 değerleri, YYY ile değerlendirildiğinde $R^2=0,9549$ olarak bulunmuştur. Ayrıca elde edilen model Denklem 3.14'de ifade edildiği gibidir.

$$q_1(\text{mg/g}) = 0,35008 - 2,15537X_1 + 1,48665X_4 + 2,46265X_1^2 + 0,98355X_4^2 - 2,60179X_1 * X_4 \quad (3.14)$$

q_1 değerleri için elde edilen contour grafikleri Şekil 3.18' de verildiği gibidir.



Şekil 3.18: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait q_1 verileri için contour grafikleri.

➤ Kalsiyum sertliği verileri Tablo 3.8’ de verilmiştir.

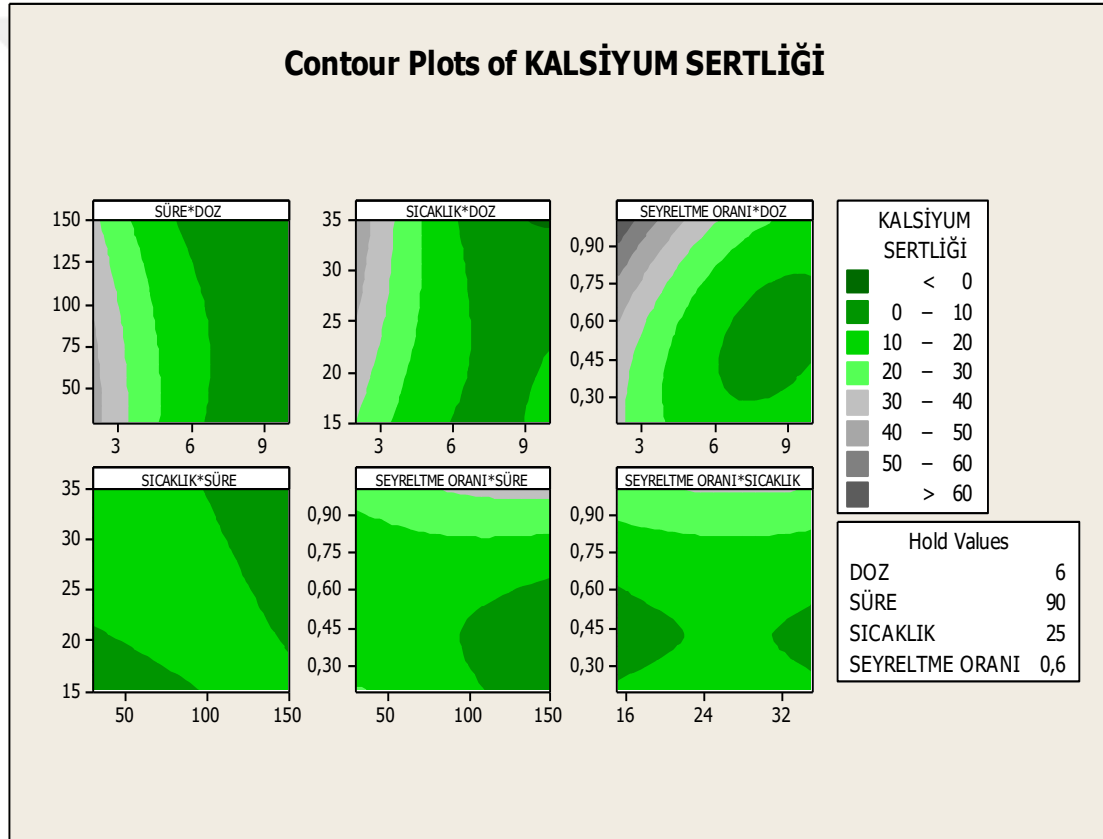
Tablo 3.8: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için kalsiyum sertliği verileri.

Deney Sıra Numarası	DOZ (g/100mL) (X ₁)	SÜRE (dk) (X ₂)	SICAKLIK (°C) (X ₃)	SEYRELTME ORANI (X ₄)	Kalsiyum Sertliği Giderim Verimi (%)	TAHMİN	q ₂ (mg/g)	TAHMİN
1	4	60	20	0,4	17,80	18,22	0,38	0,50
2	8	60	20	0,4	10,62	8,89	0,11	0,03
3	4	120	20	0,4	11,19	13,32	0,24	0,42
4	8	120	20	0,4	9,30	7,46	0,10	0,04
5	4	60	30	0,4	27,44	25,48	0,58	0,69
6	8	60	30	0,4	6,84	8,47	0,07	0,07
7	4	120	30	0,4	15,34	14,79	0,32	0,45
8	8	120	30	0,4	1,55	1,26	0,02	-0,08
9	4	60	20	0,8	26,98	27,60	1,14	1,33
10	8	60	20	0,8	8,73	9,26	0,18	0,11
11	4	120	20	0,8	31,59	29,94	1,34	1,40
12	8	120	20	0,8	12,79	15,08	0,27	0,26
13	4	60	30	0,8	33,39	35,20	1,41	1,52
14	8	60	30	0,8	11,00	9,19	0,23	0,14
15	4	120	30	0,8	29,71	31,76	1,26	1,43
16	8	120	30	0,8	9,67	9,23	0,20	0,14
17	2	90	25	0,6	41,30	40,01	2,62	2,16
18	10	90	25	0,6	7,16	8,14	0,09	0,41
19	6	30	25	0,6	12,07	12,46	0,26	0,19
20	6	150	25	0,6	8,29	7,60	0,18	0,10
21	6	90	15	0,6	9,86	9,63	0,21	0,12
22	6	90	35	0,6	11,11	11,04	0,24	0,18
23	6	90	25	0,2	11,94	13,18	0,08	0,01
24	6	90	25	1	32,05	30,51	1,13	1,06
25	6	90	25	0,6	13,08	12,34	0,28	0,26
26	6	90	25	0,6	12,95	12,34	0,27	0,26
27	6	90	25	0,6	12,32	12,34	0,26	0,26
28	6	90	25	0,6	12,32	12,34	0,26	0,26
29	6	90	25	0,6	12,07	12,34	0,26	0,26
30	6	90	25	0,6	11,82	12,34	0,25	0,26
31	6	90	25	0,6	11,82	12,34	0,25	0,26

HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait kalsiyum sertliği verileri için $R^2=0,983$ olup, elde edilen model Denklem 3.15’ de verildiği gibidir.

$$\begin{aligned} \text{Kalsiyum Sertliği Giderme Verimi (\%)} = & -5,9188X_1 + 3,0384X_3 \\ & - 45,2377X_4 + 0,7336X_1^2 + 59,4221X_4^2 - 0,1918X_1 * X_3 \\ & - 5,6274X_1 * X_4 - 0,0096X_2 * X_3 + 0,3020X_2 * X_4 \end{aligned} \quad (3.15)$$

HCl ile modifiye edilen klinoptilolit ile yapılan çalışmalarda %1,55-41,3 aralığında kalsiyum sertliği giderim verimleri ve 0,02-2,62 mg/g aralığında kalsiyum sertliği tutma kapasitesi elde edilmiştir. Kalsiyum sertliği için contour grafikleri Şekil 3.19’ da verilmiştir.

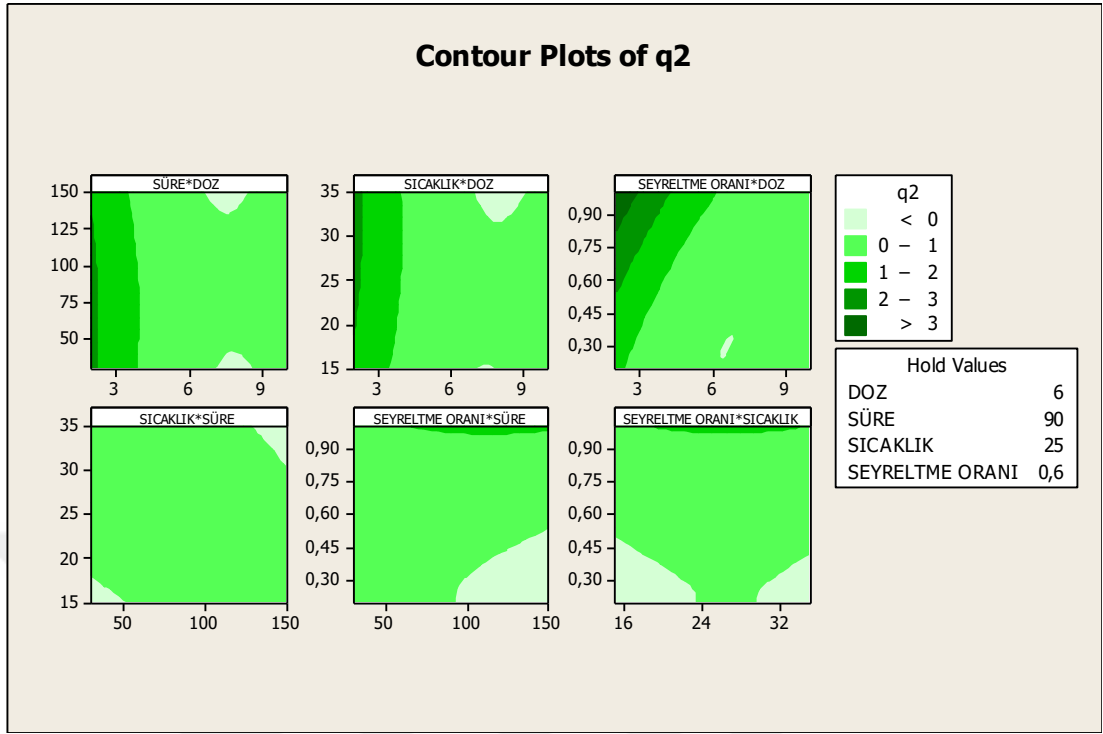


Şekil 3.19: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için kalsiyum sertliği contour grafiği.

Kalsiyum sertliği verilerinden faydalanılarak hesaplanan q_2 değerleri, YYY ile değerlendirildiğinde $R^2 = 0,9441$ olarak bulunmuştur. Ayrıca elde edilen model Denklem 3.16’ da ifade edildiği gibidir.

$$\begin{aligned} q_2 (\text{mg/g}) = & 0,26118 - 0,87838X_1 + 0,52653X_4 \\ & + 1,02284X_1^2 - 0,75959X_1 * X_4 \end{aligned} \quad (3.16)$$

q_2 değerleri için elde edilen contour grafikleri Şekil 3.20’ de verildiği gibidir.



Şekil 3.20: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait q_2 verileri için contour grafikleri.

➤ Bor verileri Tablo 3.9’ da verilmiştir.

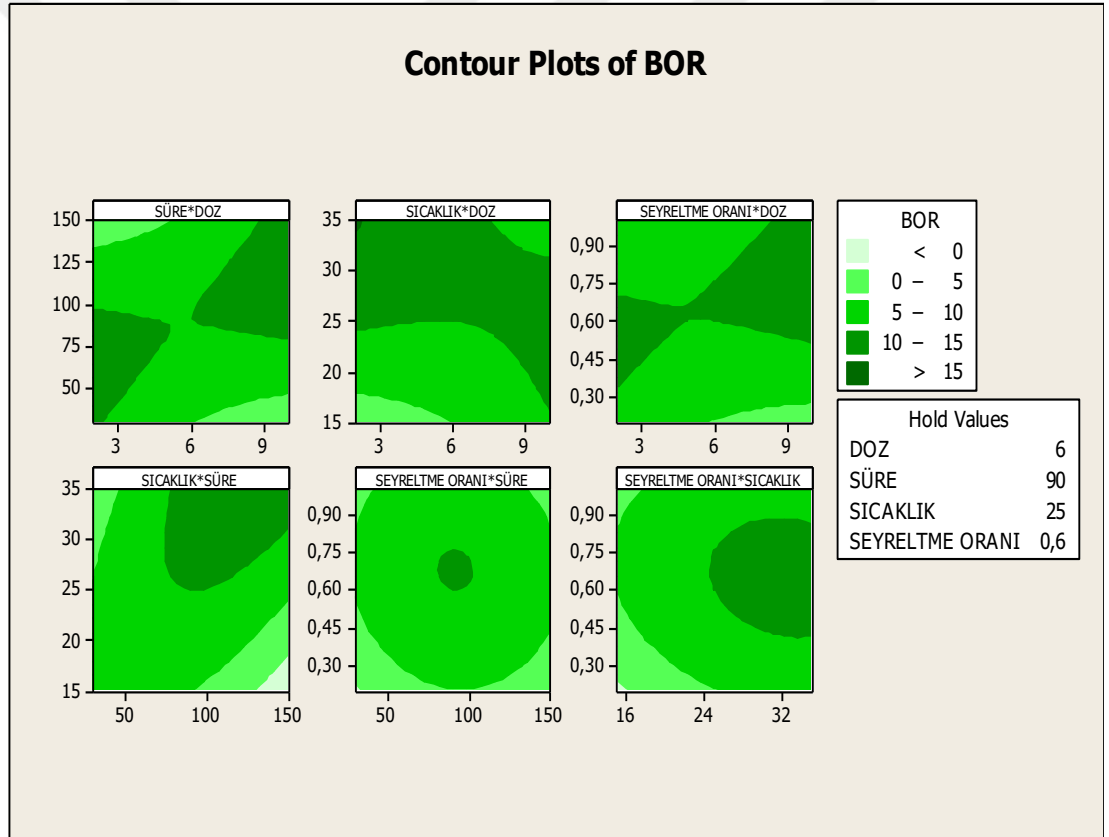
Tablo 3.9: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için bor verileri.

Deney Sıra Numarası	DOZ (g/100mL) (X ₁)	SÜRE (dk) (X ₂)	SICAKLIK (°C) (X ₃)	SEYRELTME ORANI (X ₄)	Bor Giderim Verimi (%)	TAHMİN	q ₃ (mg/g)	TAHMİN
1	4	60	20	0,4	7,07	7,08	0,43	0,57
2	8	60	20	0,4	4,29	5,19	0,13	0,20
3	4	120	20	0,4	2,64	2,89	0,16	0,25
4	8	120	20	0,4	5,43	5,80	0,16	0,15
5	4	60	30	0,4	9,08	9,81	0,55	0,74
6	8	60	30	0,4	4,29	4,41	0,13	-0,05
7	4	120	30	0,4	9,54	10,46	0,58	0,78
8	8	120	30	0,4	10,90	9,85	0,33	0,26
9	4	60	20	0,8	6,77	7,73	0,82	0,91
10	8	60	20	0,8	8,42	8,79	0,51	0,48
11	4	120	20	0,8	1,82	2,99	0,22	0,58
12	8	120	20	0,8	9,66	8,85	0,58	0,42
13	4	60	30	0,8	8,83	9,74	1,06	1,25
14	8	60	30	0,8	7,59	7,28	0,46	0,40
15	4	120	30	0,8	10,81	9,84	1,30	1,27
16	8	120	30	0,8	10,89	12,17	0,66	0,69
17	2	90	25	0,6	11,99	10,61	2,17	1,65
18	10	90	25	0,6	10,88	11,06	0,39	0,70
19	6	30	25	0,6	6,38	5,15	0,38	0,28
20	6	150	25	0,6	5,83	5,86	0,35	0,25
21	6	90	15	0,6	6,09	5,08	0,37	0,20
22	6	90	35	0,6	11,35	11,14	0,68	0,64
23	6	90	25	0,2	5,30	4,78	0,11	-0,01
24	6	90	25	1	8,45	7,76	0,85	0,76
25	6	90	25	0,6	9,51	9,99	0,57	0,60
26	6	90	25	0,6	9,19	9,99	0,55	0,60
27	6	90	25	0,6	11,61	9,99	0,70	0,60
28	6	90	25	0,6	9,51	9,99	0,57	0,60
29	6	90	25	0,6	9,51	9,99	0,57	0,60
30	6	90	25	0,6	11,08	9,99	0,67	0,60
31	6	90	25	0,6	9,51	9,99	0,57	0,60

HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait bor giderim değerleri için $R^2=0,9061$ olup, ifade eden model Denklem 3.16' da verildiği gibidir.

$$\begin{aligned} \text{Bor Giderim Verimi}(\%) = & 1,1512X_3 + 27,1629X_4 - 0,0012X_2^2 \\ & - 0,0187X_3^2 - 23,2211X_4^2 + 0,0200X_1X_2 \\ & - 0,0880X_1X_3 + 1,8375X_1X_4 + 0,0081X_2X_3 \end{aligned} \quad (3.16)$$

HCl ile modifiye edilen klinoptilolite yapılan çalışmalarda %1,82-11,99 aralığında bor giderim verimleri ve 0,11-2,17 mg/g aralığında bor tutma kapasitesi elde edilmiştir. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait bor verileri için elde edilen contour grafikleri Şekil 3.21' de verilmiştir.

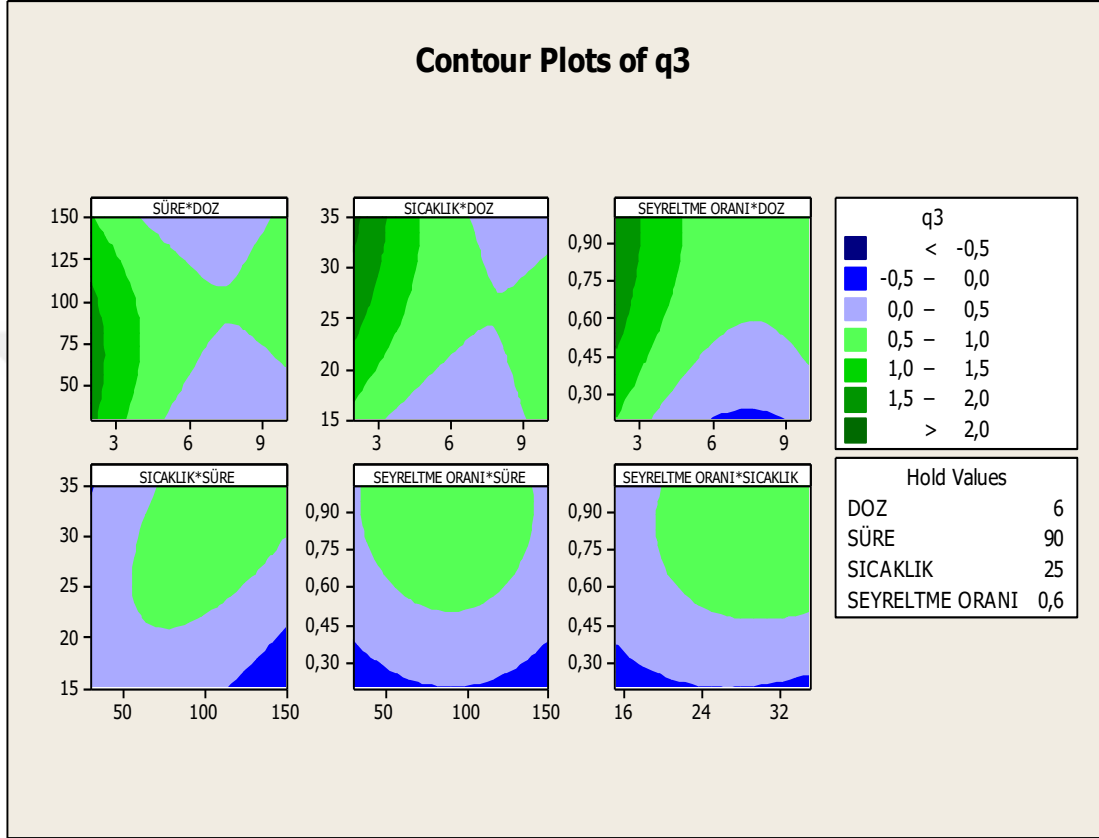


Şekil 3.21: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait bor contour grafiği.

Bor verilerinden faydalanılarak hesaplanan q_3 değerleri, YYI ile değerlendirildiğinde $R^2 = 0,8315$ olarak bulunmuştur. Ayrıca elde edilen model Denklem 3.17' de ifade edildiği gibidir.

$$q_3 (\text{mg/g}) = 0,60209 - 0,47549X_1 + 0,22450X_3 + 0,38624X_4 + 0,57284X_1^2 \quad (3.17)$$

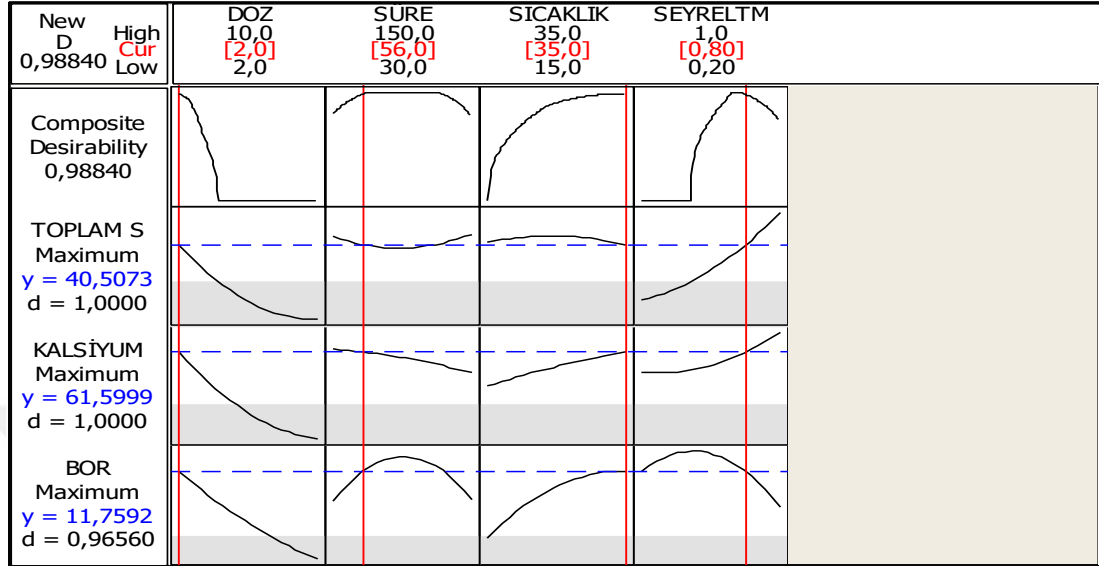
q_3 değerleri için elde edilen contour grafikleri Şekil 3.22’ de verildiği gibidir.



Şekil 3.22: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite için q_3 verilerine ait contour grafikleri.

➤ HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait optimum koşullar,

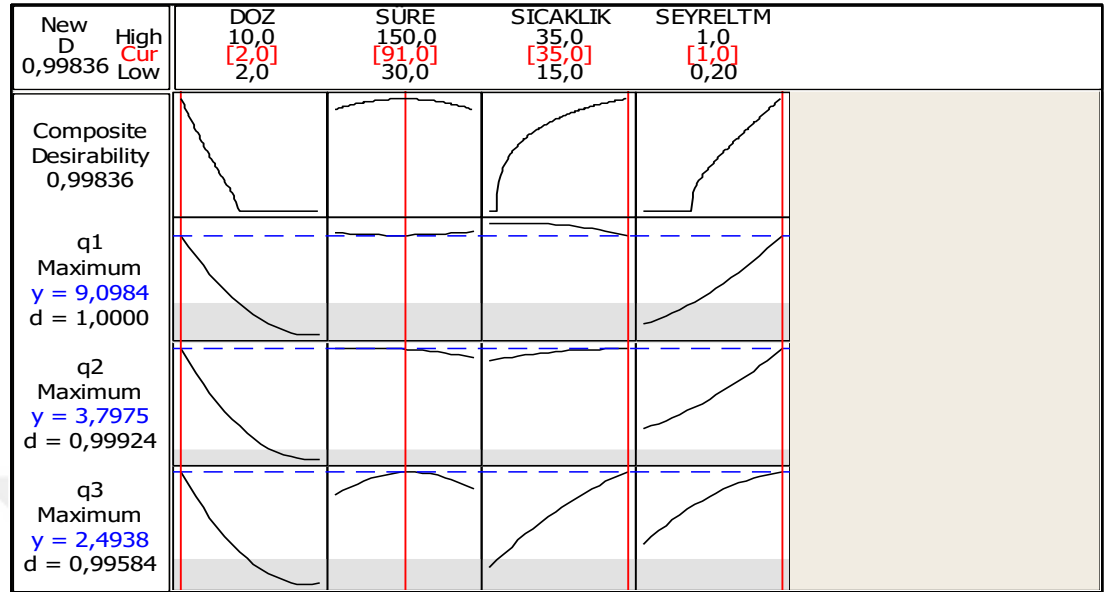
HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor giderimi için optimum koşullar Şekil 3.23’ de verilmiştir.



Şekil 3.23: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait toplam sertlik-kalsiyum sertliği-bor verileri için optimum koşullar.

Şekil 3.23’ den elde edilen verilere göre giderim verimleri için optimum şartlar; 2 g/100mL doz, 56 dk, 35°C ve 0,8 seyreltme oranı olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda, modele göre %40,5073 toplam sertlik, %61,5999 kalsiyum sertliği ve %11,7592 bor giderim verimi ön görülmüştür. Optimum şartlarda yapılan doğrulama deneylerinde ise; %20,35 toplam sertlik, %37,81 kalsiyum sertliği ve %9,02 bor giderimi elde edilmiştir. Model ve doğrulama deneyleri karşılaştırıldığında bor giderimi için yakın değerler elde edilmiştir.

HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için q_1 , q_2 ve q_3 için optimum koşullar Şekil 3.24’de verilmiştir.



Şekil 3.24: HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolite ait q_1 - q_2 - q_3 verileri için optimum koşullar.

Şekil 3.24’ den görüldüğü üzere ham kilinoptilolitinin toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor tutma kapasitelerinin optimum olduğu şartlar; 2g/100 mL doz, 91 dk, 35°C ve 1 seyreltme oranı olarak belirlenmiştir. Modelin bu şartlarda ön gördüğü kapasiteler; $q_1=9,0984$ mg/g, $q_2=3,7975$ mg/g, $q_3=2,4938$ mg/g şeklindedir. Bu optimum şartlarda yapılan doğrulama deneylerinde ise; $q_1=14,34$ mg/g, $q_2=5,32$ mg/g, $q_3=7,81$ mg/g olarak bulunmuştur. Toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor tutma kapasitelerinin model ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

4. SONUÇLAR

Araştırmada bölgemizde bol miktarda bulunan bor minerali rezervlerinin çıkarılması esnasında maden ocağında biriken taban suları ve bor minerallerinin yıkanması esnasında oluşan sularının toplandığı atık su barajından alınan gerçek su numuneleri kullanılmıştır. Borlu atık suların arıtılmasında etkili bir yöntem olan ters osmoz prosesinde, atık suyun yüksek miktarda sertlik yapan iyonlar içermesi ön arıtımını gerektirmiştir. Sert suların, membranlar üzerinde birikim yaparak sistemin ömrünü azalttığı bilinmektedir. Ön arıtmada atık suyun sertliğinin giderilmesi için bölgede bulunan ve maliyeti düşük bir kil mineral türü olan klinoptilolit kullanılmıştır. Ham ve modifiye klinoptilolitlerin toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor giderim verimlerine ait YYY ile elde edilen sonuçları Tablo 4.1’ de verilmektedir.

Tablo 4.1: Optimum koşullarda toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor giderim verimlerinin gerçek değerleri.

ADSORBENT	OPTİMUM ŞARTLAR				GERÇEK GİDERİM (%)		
	DOZ (g/L)	SÜRE (dk)	SICAKLIK (°C)	SEYRELTME ORANI	Toplam Sertlik	Kalsiyum Sertliği	Bor
Ham Klinoptilolit	49,9	54	20	0,25	6,16	7,69	22,62
NaOH ile Modifiye Edilmiş Klinoptilolit	52,1	66	35	0,2	96,96	94,4	52,23
HCl ile Modifiye Edilmiş Klinoptilolit	20	56	35	0,8	20,35	37,81	9,02

Yapılan çalışmalarda doz, süre, sıcaklık ve seyreltme oranı bağımsız parametreler; toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve bor giderim verimi bağımlı parametreler olarak seçilmiştir. Optimizasyon çalışmalarının sonucunda elde edilen Tablo 4.1’ deki değerler karşılaştırıldığında en iyi giderme verimlerinin NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile çalışıldığında elde edildiği tespit edilmiştir. Klinoptilolit bazla modifikasyonu, yüzeydeki negatif iyonların artmasına sebep olmakta ve bunun sonucunda +2 değerlikli katyonların tutunabilirliği dolayısıyla giderimi artmaktadır [25].

Ham klinoptilolit ve modifiye edilmiş klinoptilolitlerle yapılan çalışmalarda en yüksek giderim veriminin, NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edildiği tespit edildiğinden, 1M NaOH ile farklı dozajlarda çalışmalar yapılarak çalışmamızda klinoptilolit giderim verimi üzerindeki etkisi belirlenmek istenmiştir. Optimum koşul olan 52,1 g/L klinoptilolit dozajında, 1 g klinoptilolit 0,194 g NaOH tuttuğu deneysel çalışmalardan faydalanılarak hesaplanmıştır. Bu değer 25,3 mL NaOH dozajıyla sağlanabilmektedir. Bu dozajla yapılan çalışmada, toplam sertlik için yaklaşık % 30, kalsiyum sertliği için %20 giderim verimi elde edilirken, bor için giderim sağlanamamıştır. Sonuçlar giderim verimi üzerinde klinoptilolit rolünü açık bir şekilde göstermiştir.

Ayrıca ham ve modifiye klinoptilolit için YYY ile belirlenen optimum şartlar ve bu şartlardaki giderim kapasite verileri Tablo 4.2’ de verilmektedir.

Tablo 4.2: Optimum koşullar altında q_1 , q_2 , q_3 verilerinin gerçek değerleri.

ADSORBENT	OPTİMUM KOŞULLAR				GERÇEK DEĞERLER		
	DOZ (g/L)	SÜRE (dk)	SICAKLIK (°C)	SEYRELTME ORANI	q_1	q_2	q_3
Ham Klinoptilolit	20	142	29,8	1	2,6	1,29	1,68
NaOH ile Modifiye Edilmiş Klinoptilolit	20	104	27	0,9	14,75	5,97	2,78
HCl ile Modifiye Edilmiş Klinoptilolit	20	91	35	1	14,34	5,32	7,81

q_1 verisi, 1 g klinoptilolitin giderdiği toplam sertlik miktarını temsil etmektedir. Tablo 4.2’ de görüldüğü üzere en fazla giderim kapasitesi NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolit içindir. q_2 ise klinoptilolitin kalsiyum sertliğini adsorplama kapasitesini ifade etmektedir. En iyi kalsiyum sertliği tutma kapasitesine, NaOH ile modifiye edilmiş klinoptilolitle çalışıldığında ulaşılmıştır. q_3 verisi, klinoptilolitin bor mineralini giderim kapasitesini ifade etmektedir. En yüksek bor giderim kapasitesine, HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolitle optimum şartlarda çalışıldığında ulaşılmıştır.

Bu çalışma ile borlu atık sulardan sertlik ve borun aynı tesise ait ucuz bir yan ürün olan zeolit minerali ile ön arıtımının uygun olabileceği aynı zamanda literatürdeki eksikliğe katkı sağlanacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Samsunlu, A., *Çevre Mühendisliği Kimyası*. Sam-Çevre Teknolojileri Yayınları, (1999).
- [2] Sawyer, C., McCarty, P. and Parkin, G., *Çevre Mühendisliği ve Bilimi için Kimya*. (2013).
- [3] Günay, A., *Su Kimyası ve Kimyasal Temel İşlemler*. (2005).
- [4] Zincir, E., “Modifiye Edilmiş Perlit ile Atık Sulardan Bor Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2013).
- [5] Kavak, D. “Adsorpsiyonla Bor Giderimini Etkileyen Parametrelerin ve Optimum Değerlerin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2004).
- [6] DEMİR, V. M., “Bigadiç Bor İşletmesi Simav Açık Ocak Taban Suyundan Ters Osmoz Yöntemi İle Bor Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2012).
- [7] M Piskin, . B., “Investigation of sodium borohydride production process: ‘Ulexite mineral as a boron source’”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 4773–4779, (2009).
- [8] Bilici Başkan, M. ve Atalay, N., “İçme ve Sulama Sularında Bor Kirliliği ve Bor Giderme Yöntemleri”, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilim. Derg.*, 78–84, (2014).
- [9] Pelin, D., “Atık Sulardan Kesikli ve Sürekli Sistemlerle Bor Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2013).
- [10] Karcıoğlu, Z., “Endüstriyel Atıksulardan Kimyasal Koagülasyon Yöntemi ile Bor Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2009).
- [11] Uslu, A. S., “Fonksiyonel Hale Getirilmiş PVC Esaslı Adsorban ile Sulu Çözeltilerden Bor Giderimi”, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2010).

- [12] Pastor, M. R., Ruiz, A. F., Chillon, M. F. and Rico, D. P., “Influence of pH in the elimination of boron by means of reverse osmosis”, *Desalination*, 145–152, (2001).
- [13] Kahveci, H., İpek, Ö., Kabay, N., Yüksel, M. ve Akçay, M., “İkili Karışımlardan Tek ve Çift Değerlikli İyonların Elektrodializ Yöntemi ile Ayrılmaları”, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.
- [14] Yağmur, Y., “Birlikte Çöktürme-mineralizasyon Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Bor Kazanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2012).
- [15] Reynolds, T. and Richards, P., *Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Süreçler*, (2011).
- [16] Uçan, A., “Manyetik Nano Partiküllere İmmobilize Edilmiş İmin Yapılarının Sentezi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2015).
- [17] Kıvanç, B., “Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (2011).
- [18] Eren, F., “İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltiden ve Atıksudan Sülfat Gideriminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2013).
- [19] Inanç, I., “Doğal Kaynak Suların Zeolitlerle(klinoptilolit) Arıtılmasının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2006).
- [20] Tok, S., “Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Bakır Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2009).
- [21] Çetin, E., “Değişik Katyon Formundaki Klinoptilolit Tipi Zeolitler Kullanılarak Sulu Ortamdan Çinko ve Bakır Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2009).

- [22] Ersoy, B., “Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi Ve Modifiye Klinoptilolit İle Sıvılardaki Non-iyonik Organik Kirleticilerin Tutulması”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2000).
- [23] Bandura, L., Panek, R., Rotko, M. and Franus, W., “Synthetic zeolites from fly ash for an effective trapping of BTX in gas stream”, *Microporous Mesoporous Mater.*, (2016).
- [24] Grela, A., Hebda, M., Łach, M. and Mikuła, J., “Thermal behavior and physical characteristics of synthetic zeolite from CFB-coal fly ash”, *Microporous Mesoporous Mater.*, (2016).
- [25] Akçay, H., “Batı Anadolu Zeolitinin ve Modifiye Edilmiş Biçimlerinin Çevre Koruma Uygulamaları”, Dokuz Eylül Üniversitesi, Kimya Bölümü, (2012).
- [26] Süzen, Y., “Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Fenton Oksidasyonu ile Sulu Ortamlardan Giderimi Ve Yanıt Yüzey Yöntemiyle (YYY) Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2015).
- [27] Bazarbashi, M., “Dalgalı Kanatçıklı Isı Değiştiricinin Yanıt Yüzey Metodu ile Çok Amaçlı Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2013).
- [28] Akay, U., “Tekstil Endüstrisindeki Atıksulardan Renk ve KOİ Gideriminin Yanıt Yüzey Yöntemi ile Eniyilenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (2013).
- [29] Subaşı, A., “Yanıt Yüzey Yöntemi Yardımı ile Isı Değiştiricilerin Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2010).
- [30] Gören, A. Y., “Alüminyum Bilye anotların Kullanıldığı Elektrokoagülasyon Reaktörü ile Yeraltı Sularından As(III) ve As(V) Giderim Proseslerinin Modellemesi ve Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2015).

- [31] Seo, S.-J., Jeon, H., Lee, J. K., Kim, G.-Y., Park, D., Nojima, H., Lee, J. and Moon, S.-H., "Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications", *Water Res.*, 44, 7, 2267–2275, (2010).
- [32] Prasad, B., Sangita, K. and Tewary, B. K., "Reducing the hardness of mine water using transformed fly ash", *Mine Water Environ.*, 61–66, (2011).
- [33] Sepehr, M. N., Zarrabi, M., Kazemian, H., Amrane, A., Yaghmaian, K. and Ghaffari, H. R., "Removal of hardness agents, calcium and magnesium, by natural and alkaline modified pumice stones in single and binary systems", *Appl. Surf. Sci.*, 274, 295–305, (2013).
- [34] Al-Thawabeia, R. A., Khoury, H. N. and Hodali, H. A., "Synthesis of zeolite 4A via acid-base activation of metakaolinite and its use for water hardness treatment", *Desalin. Water Treat.*, 947–952, (2015).
- [35] Zhi, S. ve Zhang, S., "A novel combined electrochemical system for hardness removal", *Desalination*, 349, 68–72, (2014).
- [36] Zhao, S., Huang, G., Cheng, G., Wang, Y. and Fu, H., "Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to reverse osmosis membranes", *Desalination*, c. 344, ss. 454–462, (2014).
- [37] Zhi, S. and Zhang, K., "Hardness removal by a novel electrochemical method", *Desalination*, 381, 8–14, (2016).
- [38] Altundoğan, H. S., Topdemir, A., Çakmak, M. ve Bahar, N., "Hardness removal from waters by using citric acid modified pine cone", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 58, 219–225, (2016).
- [39] Mahmoud, M. E. and Obada, M. K., "Improved sea water quality by removal of the total hardness using static step-by-step deposition and extraction technique as an efficient pretreatment method", *Chem. Eng. J.*, 252, 355–361, (2014).
- [40] El-Sayed, G. O., "Removal of water hardness by adsorption on peanut hull.", *J. Int. Environ. Appl. Sci.*, 5, 1, 47–55, (2010).

- [41] Peng, C. and Meng, H., “Application of activated zeolite in the advanced treatment of potable water”, *J. Water Supply Res. Technol.*, 257–262, (2007).
- [42] Xue, Z., Li, Z., Ma, J., Bai, X., Kang, Y., Hao, W. and Li, R., “Effective removal of Mg^{2+} and Ca^{2+} ions by mesoporous LTA zeolite”, *Desalination*, 341, 10–18, (2014).
- [43] Aslanzade, N. R., “H-zeolite softening of water with a reduced amount of reagents and wastewaters on double-flow and counter-streaming filters”, *J. Water Chem. Technol.*, 33, 2, 107–110, (2011).
- [44] Ebraz, B. and Banihabib, M. E., “Simulation of Ca^{2+} and Mg^{2+} removal process in fixed-bed column of natural zeolite”, *Desalin. Water Treat.*, 55, 4, 1116–1124, (2015).
- [45] Widiastuti, N., Wu, H., Ang, M. and Zhang, D., “The potential application of natural zeolite for greywater treatment”, *Desalination*, 218, 1–3, 271–280, (2008).
- [46] Sivasankar, V. and Ramachandramoorthy, T., “Water softening behaviour of sand materials-Mimicking natural zeolites in some locations of Rameswaram Island, India”, *Chem. Eng. J.*, 171, 1, 24–32, (2011).
- [47] Sabah, Y., Sabah, E. ve Berkay, A., “Doğal Zeolitlerin (Klinoptilolit) Su Yumuşatımında Kullanımı”, *Pamukkale Univ. J. Eng. Sci.*, 5, 2–3, (2011).
- [48] Ozturk, N. ve Kavak, D., “Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design”, *Desalination*, 223, 1–3, 106–112, (2008).
- [49] Çanlı, M., “Zeolitin Modifiye Edilmesi ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2013).
- [50] Dönmez, R., “Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2006).
- [51] Korkmaz, M., Özmetin, C., Fil, B. A., Özmetin, E. and Yasar, Y., “Methyl Violet Dye Adsorption Onto Clinoptilolite (Natural Zeolite): Isotherm and Kinetic Study”, *Fresenius Environ. Bull.*, 22, 5, (2013).

- [52] A. P. H. Association, A. W. W. Association, W. P. C. Federation, ve W. E. Federation, *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association., (1915).
- [53] Foote, F. J., “Determination of boron in waters: Method for direct titration of boric acid”, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 39–42, (1932).

