

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BARİT (BaSO₄) MİNERALİNİN YERALTI SUYUNDA
ÇÖZÜNMESİNİN ARAŞTIRILMASI VE SÜLFAT GİDERİM
METODLARI

SEMA HÜMEYRA YILDIRIM ÇOBAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALİ

GEBZE

2014

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BARİT (BaSO₄) MİNERALİNİN YERALTI
SUYUNDA ÇÖZÜNMESİNİN
ARAŞTIRILMASI VE SÜLFAT GİDERİM
METODLARI

SEMA HÜMEYRA YILDIRIM ÇOBAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALİ

DANIŞMANI
DOÇ. DR. M. SALİM ÖNCEL

GEBZE
2014



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02/06/2014 tarih ve 2014/34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/ 06/ 2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sema Hümeysra YILDIRIM ÇOBAN'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. M. Salim ÖNCEL

ÜYE

: Doç. Dr. Mehmet KOBYA

ÜYE

: Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri/Sosyal Bilimler Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun / / 20.. tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Türkiye barit minerallerince çok zengin bir ülkedir. Barit madenlerinin bulunduğu bölgelerde yeraltı sularında sülfat konsantrasyonunun arttığı görülebilmektedir. Bu durum da gözlerin barit minerallerinin bulunduğu bölgelerdeki yeraltı sularına çevrilmesini tetiklemiş ve son yıllarda bu konuya olan ilgiyi arttırmıştır. Madencilik çalışmaları sırasında baritin daha küçük tane boyutuna dönüşmesi ve suda zamanla çözünmesiyle pH artışına neden olmasıyla daha çok çözünmenin artışı birçok maden yatağı civarındaki yeraltı sularının kullanılamaz hale gelmesine neden olabilmektedir.

Bu çalışmada, barit mineralinin, değişik tane boyutlarında yeraltı sularının pH'larına paralel değerlerde oluşturulan numunelerdeki çözünme mekanizması incelenmiştir. Tane boyutu küçüldükçe çözünmenin artışı, madencilikle olan kirlenmeyi açıklayıcı niteliktedir. Sıcaklık artışı ile çok net bir genelleme yapılamasa da sıcaklığın yüksek olduğu bölgelerde pH değerinin önem kazandığı dikkati çekmiştir.

İyon kromatografisi sonuçlarında, sıcaklık artışının çözünürlüğü azalttığı görülmüştür. >2mm boyutlu 2 gr numune ile ortam sıcaklığında yapılan analiz sonucunda 4,33 mg/L SO_4^{-2} bulunurken; aynı numune ile 40°C 'de yapılan deney sonucu 4,12 mg/L SO_4^{-2} 'dir. Mineral miktarının artışıyla çözünürlüğün artmasını ise; >2mm, 2 gr numune ile ortam sıcaklığında yapılan deney sonucunda 4,33 mg/L SO_4^{-2} ve yine aynı şartlarda 4 gr numune ile yapılan deney sonucunda 6,72 mg/L SO_4^{-2} bulunmasıyla gözlemlendi. Mineral boyutu etkisi araştırılmasında ise ortam sıcaklığında 2 gr numune ile yapılan çalışmalara bakıldığında >2mm 4,33 mg/L SO_4^{-2} , 1-0,6 mm 4,36 mg/L SO_4^{-2} ve <0,15mm 6,83 mg/L SO_4^{-2} değerleri bulunmuştur. Bu değerlerden anlaşılabileceği üzere boyut küçüldükçe çözünme artmıştır. Son olarak sürenin uzatılmasının çözünürlüğü arttırması durumu için 40°C'de <0,15mm boyutlu minerallerle yapılan deneylerde 2 gr için 6,83 mg/L SO_4^{-2} bulunurken; 4 gr için 7,99 mg/L SO_4^{-2} bulunmuştur. Tüm değerler pH₅ ile yapılan deneylerin analiz sonuçlarından alınmıştır.

Tüm bu veriler, bir barit maden çalışması yapılmadan önce göz önüne alınırsa yeraltı sularında oluşabilecek sülfat kirliliği önceden öngörülerek önlenmiş olabilir.

Anahtar Kelimeler: Barit minerali, Madencilik, Yer altı suyu, Çözünme.

SUMMARY

Turkey is very rich in minerals barite, is a country. The region containing barite mine, increasing concentration of sulfate can be seen that groundwater in these regions. This situation in the regions of barite minerals have triggered to turn to groundwater and in recent years has increased the interest in this subject. During the mining operation, with barite transformation into a smaller particle size and dissolution in water in time that cause an increase in pH increasing more dissolution may cause many of groundwater close by mineral deposits, to become unusable.

In this study, dissolution mechanism is studied in different particle size of barite mineral at pH values, formed in parallel with the groundwater's value, in the samples. Becoming smaller of particle size increased dissolution, is explained pollution from mining. A generalization is not performed on temperature increase but, it is noted that the importance of the pH value in areas where the temperature is high.

Ion chromatography results, show that temperature is caused a decrease in resolution. As a result of the analysis of 4,33 mg/L SO_4^{-2} is found at ambient temperature with >2mm sized, 2 gr samples; test result, which is at 40°C with same sample, is 4,12 mg/L SO_4^{-2} . In case increased solubility with increasing amount of mineral we observed with, as a result of experiments of 4,33 mg/L SO_4^{-2} is found at ambient temperature with >2mm size, 2 gr samples; and again in the same conditions, the results of experiments is found 62 mg/L SO_4^{-2} with carried out 4 gr of samples. Investigating of mineral size effect, referring to studies, which is at ambient temperature with 2 gr samples, for >2mm 4,33 mg/L SO_4^{-2} ; for 1-0,6mm 4,36 mg/L SO_4^{-2} and for <0,15mm 6,83 mg/L SO_4^{-2} levels are found. As can be understood from these levels when size gets smaller, solubility increased. Finally, the test results, which was at 40°C with <0,15mm size and 2gr sample, is 6,83 mg/L SO_4^{-2} and 7,99 mg/L SO_4^{-2} is found for 4 gr sample with same conditions, show that for the case of extension of the limit is increased the solubility. All these values are taken from analysis of the experiments at pH₅.

Before making a barite mining operation if all these data in consideration for occurring in groundwater sulfate pollution, can be prevented in advance.

Key Words: Minerals barite, Mining, Ground water, Dissolution.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bana her türlü desteği sağlayan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. M. Salim ÖNCEL ve tüm bölüm hocalarıma,

Yüksek lisans öğrenimim süresince desteği ve ilgisini eksik etmeyen hocam Sayın Doç.Dr. Mehmet KOBYA'ya,

Çalışma süresince, deneysel çalışmaların yürütülmesi için gerekli ekipmanların temininde yardımlarını esirgemeyen Ar. Gör. Çevre Yüksek Mühendisi Emin Ender ÇELEBİ'ye,

İyon Kromatografisi analizlerinde her türlü yardımda bulunan proje asistanı Çevre Yüksek Mühendisi Gülfem SOYDEMİR'e,

XRD Mineralojik analizlerin ve SEM analiz ölçümlerini gerçekleştiren, GYTE Malzeme Bilimi ve Müh. Bölümü çalışanlarına ve özellikle teknisyen Adem ŞEN'e ve Ahmet NAZIM'a,

Yüksek lisans yapmamda en büyük payı olan sevgili babam Mustafa YILDIRIM'a, ders aşamasında bana katlanan biricik annem Emine YILDIRIM'a, özellikle tez döneminde motivasyonumu yükseltmeye çalışan canım ablam Öğr. Gör. Ayşegül YILDIRIM'a ve sürekli tezimin bitmesini dileyen abim İnş. Yük. Müh. Fatih Güneş YILDIRIM'a,

Ve hayatımı paylaştığım, benim her zaman yanımda olan, her türlü huysuzluğuma sabırla katlanan ve benden sevgisini hiçbir zaman esirgemeyip çalışmalarım süresince en öncü destekçim eşim Selçuk ÇOBAN'a,

Sonsuz saygı ve sevgimle teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	i x
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	1
1.1.Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
1.2.Önceki Çalışmalar	3
2.BARİT MADENİ, KULLANIM ALANLARI VE ETKİLERİ	5
2.1.Barit Mineralinin Kimyası	5
2.1.1. Baritle Beraber Bulunan Mineraller	6
2.2.Dünya’da ve Türkiye’de Barit Rezervleri	7
2.2.1. Türkiye’deki Barit Oluşumları	8
2.3.Barit’in Kullanım Alanları	12
2.3.1. Kullanım Alanlarına Göre Barit Özellikleri	15
2.4.Barit ve Baryumun Çevresel Açından Etkileri	16
2.5.Barit ve Baryumun Canlı Sağlığına Etkileri	17
2.5.1. Maruz Kalma Yolları	17
2.5.2. Metabolizma	18
2.5.3. Sağlık etkileri	19
2.6.Sülfatın Canlı Sağlığına Etkileri	20
2.6.1. Sülfat ve Çevre	20
2.6.2. Sağlık Etkileri	21
2.7.İçme Suyu Standartları	23
3.MATERYAL VE METOD	25
3.1.Fiziksel Analizler	25
3.1.1. Barit Mineralinin X Işını Difraksiyon (XRD) Analizleri	25
3.1.2.Barit Mineralinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	27

3.2.Kimyasal Analizler	29
3.2.1.Sıcaklığın Etkisi	30
3.2.2.pH Etkisi	32
3.2.3.Mineral Boyutunun Etkisi	34
3.2.4.Mineral Miktarının Etkisi	36
3.2.5.Sürenin Etkisi	36
3.3.Sülfat ve Baryum Analizleri	38
3.3.1.Sıcaklık Etkisi	40
3.3.2.Mineral Boyutunun Etkisi	42
3.3.3.Mineral Miktarının Etkisi	45
3.3.4.Sürenin Etkisi	46
4.İÇME SULARINDA SÜLFAT GİDERİM METODLARI	50
4.1.Ters Ozmos[RO]	50
4.2.İyon Değişiricilerle Sülfat Giderimi	55
4.2.1.İyon Değişim Teknikleri	56
4.3.Damıtma Yöntemiyle Sülfat Giderimi	57
4.3.1.Çok Kademeli Şok Damıtma (Multi - Stage Flash Distillation-MSF)	58
4.3.2.Çok İşlemlili Damıtma (Multi - EffectDistillation – MED)	60
4.3.3.Buhar Sıkıştırılmalı Damıtma (Vapor–Compression Distillation– VC)	61
4.3.3.1.Termal Buhar Sıkıştırma (Thermal Vapour Compression– TVC)	61
4.3.3.2.Mekanik Buhar Sıkıştırma(Mechanical Vapour Compression-MVC)	64
4.3.4. Güneşsel Damıtma (Solar Distillation –SD)	65
4.4.Kimyasal Çöktürmeyle Sülfat Giderimi	67
4.4.1.Baryum Tuzlarıyla Sülfat Giderimi	68
5.SONUÇLAR	70
 KAYNAKLAR	 72
ÖZGEÇMİŞ	76

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kisaltmalar

ABC	:	Alkali-Baryum-Kalsiyum
ABD	:	Amerika Birleşik Devletleri
API	:	AmericanPetroleumInstitue(Amerikan Petrol Enstitüsü)
CSIR	:	CouncilforScientificandIndustrialResearch(Bilimsel ve Sanayi Araştırma Konseyi)
DT	:	Damıtma Tuzsuzlaştırması
ED	:	EffectDistillation(İşlemlı Damıtma)
EN	:	European Norm (Avrupa Standartları)
EPA	:	EnvironmentalProtectionAgency(Çevre Koruma Ajansı)
KOİ	:	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MED	:	Multi-EffectDistillation(Çok İşlemlı Damıtma)
MSF	:	Multi- Stage Flash Distillation(Çok Kademeli Şok Damıtma)
MVC	:	MechanicalVaporCompression(Mekanik Buhar Sıkıştırılmalı)
OCMA	:	OilCompaniesMaterialOrganization(Petrol İşletmeleri Materyal Organizasyonu)
RO	:	ReverseOsmosis(Ters Ozmos)
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SD	:	Solar Distillation(Güneşsel Damıtma)
TÇK	:	Toplam Çözünmüş Katı
TS	:	Technical Specification([Teknik Şartname)
TVC	:	ThermalVaporCompression(Termal Buhar Sıkıştırılmalı)
UF	:	Ultra Filtration(UltraFitrasyon)
UV	:	Ultra Violet(Ultra Viyole)
VC	:	VaporCompressionDistillation(Buhar Sıkıştırılmalı Damıtma)
WHO	:	World HealtyOrganization (Dünya Sağlık Teşkilatı)]
XRD	:	X Işınları Difraktogramı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Çalışmada kullanılan beyaz renkli barit mineralinin el örneği (Uzun eksen 20cm).	5
2.2: Ülkelere göre barit rezervlerinin dağılımı.	7
2.3: Türkiye’de barit bulunan bölgelerimiz (Mavi noktalar).	8
3.1: İşlem görmüş örneğin X Ray Difraktomu.	26
3.2: İşlem görmemiş örneğin X Ray Difraktomu.	26
3.3: İşlem görmüş örneğin SEM analiz sonucu.	28
3.4: İşlem görmemiş örneğin SEM analiz sonucu.	28
3.5: 2 gr mineral kullanılmış, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde sıcaklık etkisi.	41
3.6: 4 gr mineral kullanılmış, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde sıcaklık etkisi.	41
3.7: Oda sıcaklığında ve 2 gr mineral kullanılmış, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde mineral boyut etkisi.	42
3.8: Oda sıcaklığında ve 4 gr mineral kullanılmış, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde mineral boyut etkisi.	43
3.9: 40 ⁰ C’ de ve 2 gr mineral kullanılmış, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde mineral boyut etkisi.	44
3.10: 40 ⁰ C’ de ve 4 gr mineral kullanılmış, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde mineral boyut etkisi.	44
3.11: Oda sıcaklığında, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde mineral miktarı etkisi.	45
3.12: 3.12: 400C’ de, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde mineral miktarı etkisi.	46
3.13: Ortam Sıcaklığında, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde sürenin etkisi.	47
3.14: 400C’ de, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde sürenin etkisi.	47
4.1: Su molekülü ve diğer impüritelerin boyutlarının karşılaştırılması.	50
4.2: Ters ozmos sisteminin çalışma prensibi.	51

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.3: Osmotik basınç şeması.	52
4.4: Katyon, anyon ve adsorbsiyonreaksiyonları .	56
4.5: İyon değıştirici üzerinde su dolaşımının şematik gösterimi.	57
4.6: Çok Kademeli Şok Damıtma Tesisinin Diyagramı.5	59
4.7: Çok İşlemlı Damıtma Tesisinin Şematik Şekli.	61
4.8: Termal Buhar Sıkıştırma Tesisinin Şematik Şekli.	62
4.9: Yüksek Verimli Jet Ejektör Kullanılan Tuzsuzlaştırma Prosesi.	63
4.10: Basit Jet Ejektör Kurulumu Şematik Şekli.	64
4.11: Mekanik Buhar Sıkıştırma Tesisinin Şematik Şekli.	64
4.12: Güneş Damıtma Ünitesinin Şematik Şekli.	66
4.13: Yassı Tabaka Toplayıcı ile Birleştirilmiş Çift Etkili Güneşsel Damıtma Sisteminin Şematik Şekli.	67

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Dolgu maddesi olarak kullanılan baritin özellikleri ve bu özelliklerin endüstride sağladığı fayda	1
2.1: Baritin genel özellikleri.	6
2.2: Antalya ili barit oluşumlarının kimyasal bileşimi.	9
2.3: Bilir köyü barit oluşumlarının kimyasal bileşimi.	10
2.4: Karaman- Alangözü barit oluşumlarının kimyasal bileşimi.	10
2.5: Karaman-Habiller barit oluşumunun kimyasal bileşimi.	11
2.6: İbicektaş barit oluşumunun kimyasal bileşimi.	11
2.7: Konya- Doğanhisar barit oluşumunun kimyasal bileşimi.	11
2.8: Konya- Beyşehir barit oluşumunun kimyasal bileşimi.	12
2.9: Şarkikaraağaç barit oluşumunun kimyasal bileşimi.	12
2.10: Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri.	24
3.1: XRD analizi yapılan örneklerin özellikleri.	25
3.2: SEM analizi yapılan örneklerin özellikleri.	27
3.3: Deneylerde uygulanan pH değerleri.	29
3.4: Deneylerde kullanılan barit mineralinin boyutları.	30
3.5: pH ₅ için çözünme yüzdeleri.	31
3.6: pH ₆ için çözünme yüzdeleri.	31
3.7: pH ₇ için çözünme yüzdeleri.	31
3.8: pH ₈ için çözünme yüzdeleri.	32
3.9: Ortam sıcaklığında 2 gr numunelerin pH değişimlerinde % çözünürlükleri.	31
3.10: Ortam sıcaklığında 4 gr numunelerin pH değişimlerinde % çözünürlükleri.	33
3.11: 40°C' de 2 gr numunelerin pH değişimlerinde % çözünürlükleri.	33
3.12: 40°C' de 4 gr numunelerin pH değişimlerinde % çözünürlükleri.	34
3.13: Ortam sıcaklığında 2 gr numune miktarıyla yapılan deneylerin çözünme yüzdeleri.	34
3.14: Ortam sıcaklığında 4 gr numune miktarıyla yapılan deneylerin çözünme yüzdeleri.	35

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.15: 40 ⁰ C’de 2 gr numune miktarıyla yapılan deneylerin çözünme yüzdeleri.	35
3.16: 40 ⁰ C’de 4 gr numune miktarıyla yapılan deneylerin çözünme yüzdeleri.	35
3.17: pH ₅ için çözünürlük yüzdeleri.	37
3.18: pH ₆ için çözünürlük yüzdeleri.	37
3.19: pH ₇ için çözünürlük yüzdeleri.	37
3.20: pH ₈ için çözünürlük yüzdeleri.	38
3.21: İyon kromatografisi ve Baryum analizinde kullanılan süzüntü örnekleri kodları.	39
3.22: pH ₅ için yapılan iyon kromatografisi ve baryum analizi sonuçları.	40
3.23: Baryum analizleri sonucundan hesaplanan ve ölçülen sülfat konsantrasyonları.	48

1.GİRİŞ

Barit, baryum elementinin en yaygın minerali olan baryum sülfattır(BaSO_4). Barit metalik olmayan minerallerin en ağırıdır. Baritin yüksek yoğunluklu, az aşındırıcı, yüksek basınç ve ısı altında kimyasal olarak sabit kalması, su ve asitlerdeki az çözünürlük, manyetik özelliğinin olmaması ve uygun maliyetlerde temini, çeşitli endüstrilerde giderek yaygınlaşmasını sağlamıştır.

Gelişen teknoloji ve insanoğlunun sürekli bir ihtiyaç duyma hali bu doğal ve yapısı gerçekten enteresan olan madenin de endüstride yer almaya başlamasını tetiklemiştir. Birçok alanda kullanımına başlanan barit cevheri artık diğer tükettiğimiz zenginlikler gibi hızla tüketilmektedir. Bu da farklı çevresel sorunları tetikleyebilmektedir.

Baritin başlıca kullanım alanları, petrol sondajlarında sondaj çamuru ağırlık maddesi, baryum kimyasalları üretimi ve dolgu endüstrileridir. Barit dolgu maddesi olarak boya, kâğıt, plastik ve kauçuk, sürtünme elemanları, cam ve seramik endüstrilerinde hem maliyet azaltıcı hem de fonksiyonel dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Barit sadece yüksek yoğunluğundan dolayı dolgu maddesi olarak kullanılan önemli bir mineral olmakla birlikte Tablo1,1'de belirtilen özellikleri de katkı maddesi olarak kullanılmasını nedenleridir[Web 5, 2013].

Tablo1.1:Dolgu maddesi olarak kullanılan baritin özellikleri ve bu özelliklerin endüstride sağladığı fayda.

ÖZELLİK	SAĞLADIĞI FAYDA
Yüksek Yoğunluk	Ses ve radyasyona karşı yalıtım, ağırlık maddesi olarak uygulama
Su, asit ve alkalilerde düşük çözünürlük, kimyasal inertlik	Çok iyi kimyasal dayanıklılık, paslanmaya karşı kullanılan primer boyalar için uygunluk
Düşük spektral emicilik	Hava koşullarına ve UV'ye karşı dayanıklılık
Yüksek sıcaklıkta dayanıklılık	Yüksek sıcaklıkta uygulamalar
Düşük yağ emme	Maliyeti azaltma veya yoğunluğu arttırma için yüksek miktarda kullanım
Düşük aşındırıcılık	Düşük ekipman aşınması
Yüksek beyazlık	Boyalarda Beyazlatıcı pigment

Ülkemiz barit madenlerince gayet zengindir. Ve gelişen teknoloji, artan ihtiyaçlar bu madenin de tüketimini tetiklemiştir. Bu nedenle baritin yüzeye çıkarıldığı barit yataklarının bulunduğu bölgelerdeki yeraltı suları tehdit altında olup olmadığı endişe oluşturmaktadır.

Bu çalışmada barit madeninin yeraltı sularıyla olan ilişkisi ve yapılan kazı çalışmaları nedeniyle çözünerek, yeraltı sularında oluşturduğu problemlerin giderimi üzerinde durulmuştur.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Barit; petrol ve tabii gaz aranması, kimya, cam, boya ve dolgu endüstrilerinde geniş olarak kullanılan endüstriyel hammaddelerden biridir. Türkiye'de barit madenciliği 1960' lardan sonra önem kazanmış, 1974 ve 1975 yıllarında hükümetlerin bu piyasaya direkt müdahalesi ile güncel bir konu olmuştur. Ülkemizde Güney Anadolu bölgesinde Adana'nın Feke İlçesinde, Antalya Alanya-Gazipaşa ilçeleri çevresinde, Isparta ilinde, İç Anadolu Bölgesinde Konya - İlmen Beldesinde, Karaman ve Sivas illerinde, Doğu Karadeniz Bölgesinde Giresun, Gümüşhane ve Bayburt illerinde, Marmara Bölgesinde, Çanakkale ve Kocaeli illerinde, Doğu Anadolu Bölgesinde Muş ilinde barit yatakları bulunmaktadır.

Baritin doğada bulunan sülfatlı bileşiklerinden oluşan madenlerde yapılan maden çalışmalarıyla, baritin yeraltı sularında çözünmesine neden olunabilmektedir. Bu da kimi yerleşim yerlerinin içme suyunu sağlayan yeraltı sularında sülfat artışı nedeniyle arıtım gerektirmektedir.

Bu çalışmada; endüstride çok yaygın bir alanda kullanılmakta olan baritin, yapılan maden çalışmaları ve endüstride işlenişi sırasında oluşturduğu çevresel etkiler araştırılmıştır. Bu bağlamda hem baritin etkileri hem de sülfatın yeraltı suyu kalitesine olan etkisiyle, yeraltı sularından sülfat giderim mekanizmaları incelenmiştir.

Bu araştırma kapsamında, İç Anadolu Bölgesinde bulunan Sultan Dağları - Beyşehir bölgesi ile Hüyük İlçesi arasında bulunan barit yataklarından alınmış barit numunesi kullanılarak, bir yer altı suyunda çözünme şartları araştırılmıştır. Çeşitli çevresel etmenler değiştirilerek çözünmesinin artış - azalış nedenleri araştırılmış ve çözündüğü sudakikimyasal değişiklikler gözlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında

sülfat kaynaklı su kirliliğinin giderim mekanizmaları üzerinde incelemeler yapılmıştır.

1.2. Önceki Çalışmalar

Baritin ilk kullanılışı özgül ağırlığı ve beyaz özelliğinden dolayı boya, kağıt ve cam endüstrilerinde olmuştur. 1926 yılından sonra baritin petrol ve tabii gaz aramalarında kullanılmaya başlamasından itibaren barite olan istek hızla artmıştır. Barit esas olarak petrol sondajlarında çamurun ağırlaştırılmasında kullanılır. Bu çamur sondaj sırasında kat edilen formasyonlara ait kalıntıların yukarı çıkarılmasına, matkap ve tijlerinin yağlanmasına, sondaj deliği duvarlarının sağlamlaşmasına ve petrol beklenen seviyelere yaklaşıldığında basınçlı gaz gelişimini dengelemeyeyarar. Sondaj çamuru ayrıca kuyu derinleştikçetijlerin artan ağırlığına karşı bir denge yaratmaktadır. Baritin özgül ağırlığının 4,5 oluşu, yumuşakoluşu aşındırıcı olamaması, suda erimemesi vefiyatının oldukça ucuz olması bu amaç için kullanılan ideal malzeme olmasını sağlamaktadır. Dünyada kullanılan baritin % 80'i petrol endüstrisinde tüketilmektedir. Ve bu yoğun kullanım sonucunda baritin çevresel etkileri açısından değerlendirilmesi de kaçınılmaz olmuştur.

Skinner ve Baughman, tarafından 1917 yılında tuz üretiminde kullanılan tuzlu sudan baryum giderimi çalışmasında tuzda bulunan baryumun canlılar üzerindeki etkisi ve geliştirilen giderim metodunun uygulanma kolaylığı ve oluşan tuz kalitesinin arttırılması araştırılmıştır [Skinner and Baughman, 1917].

Mishra ve Tiwary, 1999 yılında sulu çözeltilerden baryum ve strontiyumun hidrodemiroksit ile giderimini araştırmışlardır. Çalışmada baryum ve strontiyum iyonlarının ciddi radyolojikse toksisitesi ve radyoaktif kirleticiliğinden dolayı hedef radyoaktif çekirdek olarak seçilmiştir. Hidrodemir oksit üzerinde tutulmanın çevre koşullarıyla etkileşimi araştırılmıştır [Mishra and Tiwary, 1999].

Suresh ve arkadaşları, 2007 yılında uyguladığı çalışmada barit madeninin yeraltı sularına etkisi araştırılmıştır. Hindistan'ın Pradeshteki, Mangampeta'nın köylerine yakın olan barit yatakları üzerine yapılan bu çalışmada, Mangampeta'daki baritin doğal durumu ve baritten ticari olarak faydalanma potansiyeli ile oluşan atıklardan kaynaklanan sızıntı suyundan dolayı yeraltı suyu kaynaklarının tehdidi çalışılmıştır. Araştırma sonucunda, maden çalışması yapılan bölgedeki yeraltı

sularında toplam çözünmüş katı (TÇK) değeri maden çıkarılmayan bölgelere göre daha yüksek olduğu ve madencilik yapılan bölgelerde yapılmayan bölgelere göre daha fazla sülfat konsantrasyonu olduğu gözlemlenmiştir [Suresh et al., 2007].

Benattive arkadaşları, 2009' da uyguladıkları atık kimyasallardan sülfatın çöktürmeyle giderimi çalışmasında, sülfat giderimi için alternatif bir kimyasal çöktürme araştırılmıştır. Çöktürme kimyasalı olarak baryum ve kalsiyum iyonları kullanılmıştır ve kalsiyum sülfat henüz ekonomik ve standartlara uygun bir metod olma özelliğini korumaktadır [Benatti et al., 2009].

Motaungve arkadaşları, 2008 yılında altın madeni atık suyundan yan ürün ve içme suyu üretimi üzerine yaptıkları araştırmada amaçları CSIR Alkali- Baryum-Kalsiyum (ABC) tuzsuzlaştırma prosesini değerlendirmek ve sülfat ile metal giderimi, jips kristalleriyle sülfat giderimi, $BaCO_3$ ile sülfat giderimi, $BaSO_4$ 'ün ısıtılmasını ve BaS ve CaS ürünleri aracılığıyla $CaSO_4$ 'ün geri kazanım verimleri ve ürün maliyetini karşılaştırmaktır. Sonuç olarak proses etkili bir şekilde uygulanmış ve proses basamakları etkileyen etmenler de tespit edilmiştir[Motaung et al., 2008].

Menzieve arkadaşları, 2008 yılında yaptıkları araştırmada baryum sülfatın (barit) metal formları, çevreye olan etkileri ve taşınımı açısından değerlendirilmiştir. Çalışma boyunca bariti diğer baryum bileşikleriyle (baryum asetat ve baryum klorit gibi)karşılaştırmıştır. Yapılan çalışmada baryum bileşiklerinin çözünürlüğündeki farklılığının, toksisitelerine yansıdığı keşfedilmiştir [Menzie et al., 2008].

Tudoracheve arkadaşları, 2009'da Romanya'da yaptıkları çalışmada hiçbir endüstriyel faaliyet bulunmayan Covasna ve Harghita ilçelerinden toplanan 34 kuyudan toplanan doğal mineralli yeraltı suyunda baryum konsantrasyonunun kararlılığı araştırılmıştır. Sonuç olarak içme suyunun büyük çoğunluğunun yeraltı sularından temin edildiği düşünüldüğünde, bazı numunelerdeki yüksek baryum konsantrasyonundan dolayı sadece terapötik amaçlar için uygun olduğu görülmüştür [Tudorache et al., 2009].

Hu ve arkadaşları, 2009 yılında baryumun boyalarda kullanımı sonucu oluşan baryumlu atık boyalardan baryumun adsorplanması ve organik atık su arıtımında kullanımını çalışmışlardır. Bu çalışmayla basit bir çevre dostu ve etkili, uygun maliyetli bir sorbent sentezi için pratik bir metod geliştirilmiştir [Hu et al., 2009].

2.BARİT MADENİ, KULLANIM ALANLARI VE ETKİLERİ

2.1.Barit Mineralinin Kimyası

Barit; $BaSO_4$ kimyasal bileşiminde olup, rombik kristalli, değişik ortamlarda oluıabilen bir mineraldir. Çeşitli şekillerde (yaprak yaprak, sütunlu kabukşeklinde iğneli veya masif) bulunan barit camsı parlaklıkta, renksiz saydam yapıdadır (Şekil 2.1). Saf halde iken beyaz olup, kahverengiye dönüşen sarı, kırmızımsı, mavimsi renklerde de olabilir. Sertliği Mohs cetveline göre 3-3.5, yoğunluğu ise 4.54 gr/cm^3 civarındadır[Yılmazer, 2006].



Şekil 2.1: Çalışmada kullanılan beyaz renkli barit mineralinin el örneği(Uzun eksen 20cm).

Yüksek yoğunluğu, kimyasal etkilere dayanıklılığı, x ve γ ışınlarını absorblayıcı özelliğiyle dikkat çeken barit pahalı olmayan bir mineraldir.Ülkemizde ikincil mineral olarak kurşun, çinko,fluorit, demir, bakır ve gümüş cevherleri içerisinde bulunmaktadır.Tablo2.1’de baritin genel özellikleri gösterilmiştir.

Amerika Birleşik Devletleri’nde 19. Yüzyılda çıkarılmaya başlanan barit ilk olarak 1845 yılında boya üretiminde kullanılmış ancak 1908 yılından sonra sondaj çamurlarında katkı maddesi olarak kullanılmaya başlanmasıyla hem üretimi hem de

tüketimde artış olmuştur. Türkiye’de ise barit madenciliği 1964 yıllarında başlamıştır [Web 3, 2013].

Aşağıdaki tabloda baritin genel özellikleri sunulmuştur [Web 3, 2013].

Tablo 2.1:Baritin genel özellikleri.

Kimyasal bileşimi	BaSO₄
Kristal sistemi	Ortorombik
Kristal biçimi	Çoğunlukla ince-kalın levhamsı kristalli, kısa-uzun prizmatik; bazen lifsi ya da lameli; tanezel
Sertlik	3 - 3,5
Özgül ağırlık	4,5
Dilinim	[001]Mükemmel
Renk ve şeffaflık	Renksiz, beyaz gri, sarımsı, kahverengimsi, yeşilimsi, kırmızımsı; şeffaf-yarışeffaf
Çizgi rengi	Beyaz
Parlaklık	Camsı
Ayrırcı özellikleri	Yüksek özgül ağırlığı, dilinim, asitte çözünmezlik
Bulunuşu	Orta- düşük sıcaklıkta meydana gelen hidrotermal damarlarda yoğun olarak bulunan bir baryum mineralidir. Bakır, kurşun, çinko, nikel ve gümüş yataklarında, kalsit, kuvars, flüorit, dolomit ve siderit ile birlikte bulunur.

2.1.1. Baritle Beraber Bulunan Mineraller

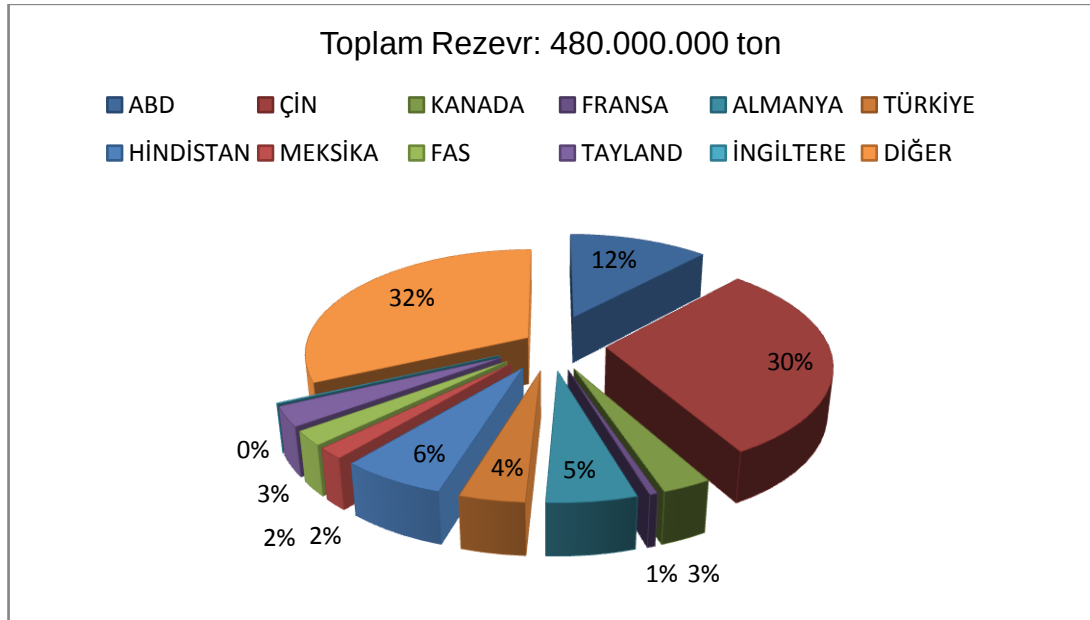
Barit doğada çeşitli minerallerle beraber bulunur. Genellikle ikincil mineral olarak oluşur. Baritin beraber bulunduğu mineraller:

- Markasit (FeS₂), barit taneciklerinin ve modellerinin üzerine ince kabuk ve rozetler halinde bulunur. Kabuk kalınlığı üç milimetre kadardır.
- Pirit(FeS₂)ve kalkopirit (CuFeS₂), filon şeklinde oluşmuş barit yataklarında görülür.
- Sfalerit (ZnS) galenit (PbS) ile beraber barit gangı içine yayılmış olup miktarı galenite göre daha azdır.

- Hematit (Fe_2O_3) ve limonit, barit içerisinde en yaygın olan minerallerdir. Markasitlerin bozulması sonucu oluşur.
- Mangan(Mn^{+2}), genellikle psilomelan şeklinde barit filolarında görülür.
- Kuvars(SiO_2), barit levhaları ve yumruları arasında kristaller şeklinde bulunur.

2.2.Dünya’da ve Türkiye’de Barit Rezervler

Dünyada en büyük barit rezervleri Çin, ABD ve Hindistan’da bulunmaktadır. Devlet Planlama Teşkilatı’nın 2001 yılında yaptığı araştırmaya göre; dünya barit rezervi 48×10^7 tondur. Dünyadaki barit rezervlerinin dağılımı ise Şekil2.2.’de verilmiştir[DPT, 2001].



Şekil 2.2: Ülkelere göre barit rezervlerinin dağılımı.

Türkiye’de barit madenciliği 1960’lardan sonra önem kazanmıştır. 1966 yılında 20 bin ton civarında olan toplam üretim miktarı dış piyasa taleplerine bağlı olarak artan bir tempoyla 1973 yılında 90 bin ton miktarına ulaşmıştır.

Yılda 20 bin ton civarında üretim yapan büyük üreticilerden Barit Madencilik ve Hamdi Bozbağ Maraş yöresinde, Bozkurt Madencilik İçel-Silifke yöresinde, Alanya Madencilik ise Antalya, Alanya yöresinde üretim yapmaktadırlar.

Tablo2.2:Antalya ili barit oluşumlarının kimyasal bileşimi.

Oluşumlar	%BaSO₄	%Fe₂O₃	Özgül Ağırlık[gr]	%Sr	Rezerv[ton]
Gümüşgöze	96,78	0,08	4,40	1,5	2640 [muhtemel]
Kubuşlar	98,05	0,01	4,49	2,09	420 [muhtemel]
Kızılcahisar	91,90	0,56	4,31	1,28	100.000
Havuçcu	92,06	0,40	4,40	1,5	95.040
Ali Efendi	97,79	0,08	4,41	0,4	6.615 [muhtemel]
Aydap-1	71,79	0,56	3,82	0,42	105.600 [muhtemel]
Aydap-2	99,96	0,09	4,38	0,7	396.000
Aydap-3	99,87	0,01	4,47	-	2.156
Aydap-4	99,52	0,01	4,46	0,74	19.541
Aydap-5/6	-	-	-	-	176.000
Eğrikaya	96,71	0,03	4,45	0,95	1.643.600 [görünür+ muhtemelen]
Karalar	86,43	0,19	4,42	0,70	3.343.600 [görünür+ muhtemelen]
Gömlekuçan	98,96	0,01	4,57	0,64	36.000
Küçükdere	90,18	0,01	4,30	0,48	56.000

Muş ilindeki barit oluşumları Bilir köyünde, Kaşar ve Kızılkilise yörelerinde bulunmaktadır.Kaşar yöresinde, sahada 48.000 ton görünür rezerv, 250.000 ton muhtemel ve mümkün rezerv kaynağı tespit edilmiştir [DPT, 2001].Kızılkilise yöresindeki oluşumda,görünür rezerv 137.000 ton, muhtemel ve mümkün rezerv

700.000 ton civarındadır[DPT, 2001].Tablo2.3’de Bilir köyü barit oluşumlarının kimyasal bileşimigösterilmiştir[DPT, 2001].

Tablo2.3:Bilir köyü barit oluşumlarının kimyasal bileşimi.

%BaSO ₄	%Fe ₂ O ₃	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃
90-99	0,48-1,53	0,8-3,62	0,20-0,80

Görünür Rezerv: 570.000 ton

Muhtemel Rezerv: 1.530.000 ton

Türkiye’deki bir diğer barit oluşumunun gözlemlendiği il Çanakkale İlidir. Çanakkale’de,Lâpseki ve Eşelek’de bulunan toplam rezerv 6.000 ton civarında olmakla beraber ekonomik değildir [DPT, 2001].

Kocaeli İlinde bulunan barit oluşumları Gebze ve Derince ilçelerinde yer almaktadır. Gebze İlçesinde Mudarlı bölgesinde görünür rezerv 50.000 ton, jeolojik rezerv 100.000 ton olaraktespit edilmiştir[DPT, 2001]. Derince ilçesi, Kavaklıtarla bölgesinde ise görünür, rezerv 50.000 ton, muhtemel rezerv 250.000 tonolarak tespit edilmiştir[DPT, 2001].

Karaman ilindeki barit oluşumları Alangözü ve Habiller bölgelerinde yer almaktadır. Bu bölgelerdeki barit oluşumlarının kimyasal bileşimleri aşağıdaki tablolarda sunulmuştur[DPT, 2001].

Tablo2.4:Karaman- Alangözü barit oluşumlarının kimyasal bileşimi.

Oluşumun Adı	%BaSO ₄	%SrSO ₄	%SiO ₄	%Fe ₂ O ₃	Sp. Gr
Meryem Çeşmesi	89,03	1,77	6,74	0,5	4,27
Sarı Tepe	90,56	1,27	1,04	0,5	4,27
Söğütlüdere	91,20	1,89	3,0	0,5	4,27

Tablo2.5:Karaman-Habiller barit oluşumunun kimyasal bileşimi.

Oluşumun Adı	%BaSO ₄	%SrSO ₄	%SiO ₄	%Fe ₂ O ₃	Sp. Gr
Yalamık Tepe	92,65	1,59	3,20	0,5<	4,38
Gökçesuyu	97,67	1,77	1,59	0,5<	4,38

Konya ilinde ise İbicektaş, Doğanhisar ve Beyşehir yörelerinde barit oluşumları göze çarpmaktadır. Bu oluşumların kimyasal bileşimiyle ilgili tablolar aşağıda gösterilmiştir(Tablo2.6, 2.7 ve 2.8), [DPT, 2001].

Tablo2.6:İbicektaş barit oluşumunun kimyasal bileşimi.

Oluşumun Adı	%BaSO ₄	%SrSO ₄	%SiO ₄	%Fe ₂ O ₃	Sp. Gr
İbicek[A]	83,10	1,24	10,3	0,5<	4,38
İbicek[B]	93,30	1,24	1,86	0,5<	4,38

Toplam rezerv: 5.987 ton

Tablo2.7:Konya- Doğanhisar barit oluşumunun kimyasal bileşimi.

%Al ₂ O ₃	%BaSO ₄	%SrSO ₄	%SiO ₄	%Fe ₂ O ₃	Sp. Gr
0,96	93,57	1,29	1,51	0,2	4,34

Muhtemel rezerv: 33.151 ton

Tablo2.8:Konya- Beyşehir barit oluşumunun kimyasal bileşimi.

%BaSO ₄	%SrSO ₄	%SiO ₄	%Fe ₂ O ₃	Sp. Gr
94,63	1,86	0,96	0,09	4,47

Jeolojik rezerv: 12.750.000 ton

Isparta ilindeki barit oluşumları Şarkikaraağaç yöresinde bulunmaktadır.Tablo2.9’da gösterilmiştir[DPT, 2001].

Tablo2.9:Şarkikaraağaç barit oluşumunun kimyasal bileşimi.

%BaSO ₄	%SrSO ₄	%SiO ₄	%Fe ₂ O ₃	Sp. Gr
73,63-96,96	0,3-1,2	1,04-4,01	0,58-7	4,30

Görünür + Muthemel rezerv: 600-800 ton

2.3.Barit’in Kullanım Alanları

Öğütülmüş baritin en önemli kullanım alanı sondaj sektörüdür. Dünyabarit üretiminin %85-90’ı bu sektörde kullanılmaktadır. Baritin yoğunluğunun yüksek olması, aşındırıcılığının düşük olması, yüksek basınç ve ısıya karşı kararlı dayanıklı olması, manyetik özelliğinin olmaması, çeşitli kaynaklardan kolay ve uygun maliyetle elde edilebilmesi, sondaj sektöründe yaygın olarak tüketilmesini sağlamaktadır[MTA, 1998].

Cam endüstrisinde değişik baryum bileşikleri kullanılmaktadır. Özellikle preslenmiş camlarda, baryum oksit kurşun oksite göre daha fazla parlaklıksağlamaktadır. Boya sanayinde badana tipi boyalarda, beyazlatıcı pigment olarak,yağlı boyalarda inceltici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca lastik sanayinde dolgu malzemesi olarak, seramik sanayinde seramik cilası olarak da kullanılmaktadır. Dünyada 1996-1999 yılları arasındaki toplam barit ithalatı 9.338.361 ton olarak açıklanmıştır. Türkiye için bu rakam 12.000 ton civarında tespit edilmiştir[DPT, 2001].

Baritin başlıca kullanım alanı petrol endüstrisinde sondaj çamuru hazırlanmasıdır. Bugün ABD tüketiminin % 80'i, tüm dünya tüketiminin ise % 70'i bu sahada olmaktadır.

Baritin yüksek yoğunluğu az aşındırıcı olması (Mohs sertlik skalasına göre 4 ün altında), yüksek basınç ve ısı altında kimyasal sabitliğini koruması, manyetik özelliğinin olmaması ve istenilen her zaman ucuz olarak temin edilebilmesi gibi özellikleri, onun petrol endüstrisinde giderek yaygın şekilde kullanımını sağlamıştır[Web 6, 2013] .

Barit, kullanım için yaş veya kuru tip değirmenlerde yaklaşık 40 mikron öğütülmekte, renk ve demir içermesi, kullanımda önem taşımamaktadır. Bu endüstride kullanılan barit, AmericanPetroleumInstitute(API) ve OilCompaniesMaterialOrganisation(OCMA-İngiliz) tarafından belirlenen standartlara göre ticari işlem görmektedir. Bu standartlar tüketiciye arzu ettiği yoğunluktaki çamuru hazırlama olanağı vermektedir. 14101 sayılı Resmi Gazete' de yayımlanarak bu standartlar Türkiye'de de kabul edilmiştir[Web 6, 2013] .

Baritin radyoaktif ve X-ışınları radyasyonunu absorbe etme özelliği onun nükleer enerji santralleri yapımında kullanılan betonların içinde giderek daha fazla yer almasını sağlamaktadır. Bu kullanım sahasında barit için renk, parlaklık gibi özellikler aranmamaktadır[Web 6, 2013] .

Baritin plastik yer karoları, oto lastiği ve diğer lastik üretiminde dolgu maddesi olarak kullanımı ise genişlemektedir. Barit, kimyasal etkenlere karşı dayanıklı oluşu yüzünden malzemenin direncini artırır ve birim hacimdeki kauçuk miktarını azaltarak maliyeti düşürmektedir.

Boya endüstrisi için ham barit 20 mikrona öğütüldükten ve içindeki yabancı maddelerden çeşitli kimyasal işlemler sonucu arındırıldıktan sonra kullanılır. Bunun için beyaz renkte % 96-98 BaSO₄' lük cevher talep edilir. Mikronize barit tanelerinin flokülasyon özelliğinin az oluşu, su veya yağ içinde kolayca dağılışı, asitlere, alkalilere, çözücülere olan direnci, ışık yayma ve beyaz renk verme özelliği onun boya endüstrisinde geniş çapta kullanımını sağlamaktadır[Web 6, 2013] .

Barit cam endüstrisinde mikronize halinde cam eriyiğine katılarak kullanılır. Camın kolay işlenmesini ve parlaklığının artmasını sağlar. Baritin saf olmaması halinde ise baryum karbonat kullanılmaktadır.

Sondaj çamuru için yararlı özellikleri yanında açık rengi ve yüksek parlaklığı, düşük yağ emmesi ve yağlar tarafından ıslatılması baritin, akustik malzemelerde,

yapıştırıcılarda, sportif eşyalarda (bowling, golf ve tenis topları), halı altlığı, kaymayı önleyici malzemeler, linoleum, kalıp ayırıcılar, boyalar (otomotiv ve aksesuarları için primer), otomotivde son kat, parlak emayeler, toz kaplamalar, yarı parlak ve parlak lateks ve endüstriyel ve mimari boyalar, kağıt(bristol kartonu, ağır baskı kağıtları, oyun kağıtları), radyasyon kalkanı, kauçuk (yer döşemeleri, ağır inşaat kamyonları için beyaz cidarlı lastikler), üreten köpükler için dolgu ve yoğunluk arttırıcı katkı olarak kullanılabilmesini sağlar. Parlaklığı, sülfürik asitle yıkamak suretiyle arttırılabilir. Daha yüksek saflık ve parlaklık için sentetik baryum dolgular kullanılabilir.

Kimya endüstrisinde baritten elde edilen BaS, "balckashe = siyah kül" bütün diğer baryum tuzlarının ve sentetik BaSO₄' ün kaynağıdır. 1100 °C ve 1300 °C'ler arasında baritin redüksiyonu ile elde edilmektedir[Web 6, 2013].

Baryum sülfürden elde edilen sentetik barit (Blanc Fixe) ve baryum klorürden elde edilen bir diğer sentetik barit (Blanc Fixepaste) boya ve vernik endüstrisinde, matbaa mürekkebi yapımında, renkli emaye, plastik ve melamin endüstrisinde, kaolen ile birlikte kağıt endüstrisinde, fotoğrafik kağıt yapımında, X-ışınları ve radyoaktif radyasyonu absorbe etme özelliğinden dolayı tıbbi amaçlarla kullanılmaktadır[Web 6, 2013] .

Baryum sülfürün çinko sülfat ile reaksiyonu sonucu elde edilen Litofon(% 60 ZnS ve % 40 BaSO₄) önemini kaybetmesine rağmen boya endüstrisinde hala geniş olarak kullanılmaktadır[Web 6, 2013] .

Baryum sülfürden dolayısıyla baritten elde edilen diğer baryum bileşikleri baryum hidroksit Ba(OH)₂ başlıca makine yağları, plastik ve kağıt endüstrisinde, baryum karbonat (BaCO₃) ise baryum nitrat, baryum asetat, baryum oksit gibi bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır.

Kimya endüstrisinde de yüksek tenorlu % 95-98 BaSO₄' lük cevher 4 ila 20 mikronluk tane boyutunda talep edilmektedir.

1970 yıllarında dünya barit tüketiminin %70-75 inin petrol arama endüstrisinde, % 10-15 inin kimyasal baryum bileşiklerinin elde edilmesinde, % 4-6 sının boya endüstrisinde, % 4-6 sının dolgu maddesi olarak (lastik, yer karosu, beton vs.) % 2-4 ünün ise cam endüstrisinde tüketildiği tahmin edilmektedir[Web 6, 2013].

Barit mineralinin çok çeşitli sektörlerde kullanımı bu mineralin değişik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Her bir sektör mineralin farklı özelliklerden

faaydalanmaktadır. Kısaca kullanım alanına göre barit özellikleri aşğıdaki başlık altında sunulmuştur.

2.3.1. Kullanım Alanlarına Göre Barit Özellikleri

- *Sondaj Çamuru:* Kullanılan baritin yoğunluğu 4,2 ve %92-94 BaSO₄ içerikli, suda eriyebilen tuzlar %1'den az, demir oksit %1-2'yi geçmemeli ve ayrıca %90-95 'i 325 meshe kadar öğütölmüş olmalıdır.
- *Cam Sanayinde:* Kullanılan baritin, %96-98 BaSO₄, %0,1-0,2'den fazla Fe₂O₃, %1,5'den fazla SiO₂ ve AlO₃ içermemelidir.
- *Boya Sanayide:* Kullanılan baritin, %9'dan fazla BaSO₄, %0,5 Fe₂O₃, %2'den fazla suda eriyebilen tuzlar, %0,5'den fazla nem, %0,2'den fazla diğey yabancı maddeler içermelidir[Web 3, 2013].

Genel olarak %95'den fazla BaSO₄ içereene birinci kalite, %95 BaSO₄ içereene de ikinci kalite denebilir.SiO₂ oranları ise %1,5-2,5 arası olmalıdır[Web 3, 2013].

Öğütölmüş baritin en önemli kullanım alanı sondaj sektörüdür. Dünya barit üretiminin % 85-90'ı bu sektörde kullanılmaktadır. Baritin yoğunluğunun yüksek olması, aşındırıcılığının düşük olması, yüksek basınç ve ısıya karşı sabit olması, manyetik özelliğinin olmaması, çeşitli kaynaklardan kolay ve uygun maliyetle elde edilebilmesi sondaj sektöründe yaygın olarak tüketilmesini sağlamaktadır[Web 3, 2013].

Cam endüstrisinde değışik baryum bileşikleri kullanılmaktadır. Özellikle preslenmiş camlarda, baryum oksit kurşun oksitten daha fazla parlaklık sağlamaktadır.

Boya sanayinde badana tipi boyalarda, beyazlatıcı pigment olarak, yağlı boyalarda inceltici olarak kullanılmaktadır. Öğütölmüş baritin sentetik kauçukla karıştırılması ve asfalt ilavesiyle, havaalanı pistleri ve yüksek standartlı yol kaplamaları yapılır.

Baryumun X-ışınlarını zararsız hale getirme özelliğinden dolayı röntgen çekimlerinde, nötronları engelleme özelliğinden dolayı atom reaktörlerinde kullanılır. Lastik sanayinde dolgu malzemesi olarak kullanılan barit, seramik sanayinde seramik cılası olarak kullanılır[Web 3, 2013].

Baritin kimya sanayinde de önemli bir kullanımı mevcuttur. Litofon, baryum hidroksit, baryum siyanat, baryum kromat, baryum nitrat vs. eldesinde kullanılır.

Cam endüstrisinde kullanılan barit, 16 ila 20 mesh boyutlarında öğütülmelidir. % 98 BaSO₄, en fazla % 1,5 SrO₂, % 0,15 Al₂O₃, % 0,15 Fe₂O₃ değerlerine sahip olmalıdır. Kimya sanayinde kullanılan baritin BaSO₄ oranı % 95'den fazla ve tane boyu 4- 20 mikron arasında olmalıdır[Web 3, 2013].

Sondaj Barit (BaSO₄): Petrol, jeotermal ve su sondajlarında çamur ağırlığını artırıcı malzeme olarak kullanılır, minimum katı miktarı ile yoğunluğu artırır. Bu sayede formasyondan gelen basıncı dengeler. Diğer çamur katkıları ile reaksiyon vermez, koroziyef değildir, aşındırıcı değildir. TS EN ISO 13500 kısım 7 standardına uygundur[Web 3, 2013].

Baritin kullanım alanları, sondajlık, dolguluk ve kimyasal olarak üç grupta toplanmaktadır. Bunlarında dünya pazarında tüketimi sırayla, %90 sondaj, %7 kimya ve %3 dolgu sektörüdür. Sondaj sektöründe, sondaj çamuru katkı maddesi olarak TS 919, uluslararası API 13A standardına uygun üretilmek zorundadır[Web 3, 2013].

Türkiye'nin sondaj bariti dışında rafine ürün üretmesi gerekmektedir. Bu ürünlerde, bazı özel boyalar için, litofon, baryumun karbonat, nitrat gibi türevleridir. Ancak bunların kullanımları için uluslararası kabul görmüş standart yoktur. Alıcıların taleplerine göre nitelikler belirlenir. Türk standartları ise sondaj çamuru TS919, cam sanayi TS 5632, lastik sanayi TS 5633 ve boya sanayi için TS 5634'dür[Web 3, 2013].

2.4. Barit ve Baryumun Çevresel Açıdan Etkileri

Baryum metali serbest bir şekilde doğada bulunmamaktadır. Baryum genellikle çinko veya demir cevherleri içinde bulunur. Yer kabuğunun baryum içeriği 450 ppm ve deniz suyunun baryum içeriği de 0,03 ppm 'dir. Baryum, esasen madencilikle ilişkili endüstriyel faaliyetler, arındırma faaliyetleri, baryum ile baryumlu kimyasalların üretimi ve kömür ve yağ yanması sonucunda atmosfere karışmaktadır. Topraktaki baryum seviyeleri 100-300 ppm kadardır.

Barit doğal koşullarda yeraltı sularında olsun, toprakta veya havada olsun yüksek oranlarda bulunmamaktadır. Zaten barit yani baryum sülfatın çözünürlüğü yok denecek kadar az olması doğal koşullarda ender rastlanılmasını açıklamaktadır.

Ancak önceden de belirtildiği gibi madencilik çalışmaları ile toprak ve sulara özellikle de yeraltı sularına karışımı tetiklenen baritin, endüstride ihtiyaca göre farklı türlerinin üretilmesiyle de artık çevremizde sıkça rastlamaya başladığımız kirleticilerden olma yolundadır.

Madenciliğin, baritin doğaya karışımındaki etkisini şöyle açıklayabiliriz; oluşan barit tozu havaya karışmakta ve normalde havada bulunması çok nadir olan baryum tozlarının hava kalitesine etkisi şuanda sadece madencilik yapılan bölgelerde sınırlı kalmaktadır. Yapılan madencilik faaliyetleriyle, baritin daha küçük tanelenmesine neden olunması etkileşim halinde olduğu yeraltı sularında çözünürlüğünü arttırıcı bir etmendir ve bu durum yine madenciliğin yapıldığı bölgelerdeki kimi zaman içilemez hale gelen yeraltı suyu durumlarıyla sonuçlanabilmektedir.

Endüstride baritin kullanılması her zaman baryum sülfat olarak kullanılmasından ibaret değildir. Kimi zaman daha yüksek çözünürlük için kimi zaman başka baryumun başka iyonlarla oluşturduğu bileşiklerin özelliklerine ihtiyaç duyulmasından dolayı kimyasal formu değiştirilen baryum daha tehlikeli bir hal alabilmektedir. Bu durumda arıtımın yeterince yapılmaması durumunda yüzeysel sulara baryum karışımını tetiklemekte ve kimi zaman toprağı da etkilemektedir.

2.5. Barit ve Baryumun Canlı Sağlığına Etkileri

2.5.1. Maruz Kalma Yolları

Baryumun, çevrede bulunma değerleri çok düşüktür. Birçok insanın soluduğu havanın baryum içeriğı 0,0015 ppb'dir. Fabrikaların havaya saldığı baryum miktarı 0,33 ppb veya daha azdır.

Birçok yüzeysel su ve şehir suyunun baryum içeriğı 0,38 ppm veya daha azdır. İçme sularındaki baryum limiti 1 ppm olmasına karşın, içme suyunu yeraltı suyu kuyularından sağlayan bazı bölgelerde baryum değerinin 10 ppm olduğu görülmüştür.

Toprakta bulunan en yüksek baryum değeri ise 100 ila 300 ppm civarındadır. Bazı yiyecekler, örneğin Brezilya fıındığı, su yosunu, balıklar ve bazı bitkiler yüksek oranda baryum içerebilmektedirler. Yiyeceklerdeki ve sudaki bulunan baryum

miktarı sağlık açısından endiŖe oluŖturacak kadar yüksek değildir. Bununla beraber, uzun süreli maruziyetlerin oluŖturabileceđi sağlık problemleri için araŖtırmalar devam etmektedir.

Atık baryumlar endüstriyel faaliyetler sonucunda havaya, toprağa, suya karıŖmaktadır. Baryum madencilik sırasında, cevher prosesi sırasında veya üretim sırasında serbest kalıp karıŖabilmektedir. Bazı endüstri kuruluŖları baryum atıklarının üzerini toprakla kapatmakta veya denize ve baŖka su kütlelerine atmaktadır. Amerika BirleŖik Devletleri'nde baryum bileŖikleri 150'den fazla tehlikeli atık alanındabulunmuŖtur. Baryum bileŖiklerini yapan veya üretimde kullanan firmaların alıŖanları yüksek seviyede maruziyete kalmalarının büyük bir risk olduğu biliniyor. Birçok insan baryum sülfat veya baryum karbonata maruz kalırken, bir kısım ise daha zararlı olan baryum klorit veya baryum hidroksite maruz kalmaktadır. Bu insanların maruz kalma Ŗekliyse solumadır. Ortamdaki baryum bileŖiklerinin tozlarını solunum yoluyla alarak veya deri yüzeyinden maruz kalmaktadırlar.

2.5.2. Metabolizma

Baryum, havayı solurken, yemek yerken veya su içerken insan vücuduna giriŖ yapabilir. Baryumlu bileŖiklerin derinizden temas yoluyla vücuda giriŖi çok az miktardadır. Baryumun kan dolaŖımına giriŖinde asıl önemli olan, solunum veya sindirimle alınan baryumun miktarı ve vücudunuzdaki sıvıda znebilirliğidir. Baryum klorit gibi bazı baryum bileŖikleri deri yoluyla vücuda girebilmektedir. Bu çok nadiren olur ;fakatbaryum bileŖiklerini kullanan veya üreten bir endüstri kuruluŖunda alıŖanların baŖına sıkça gelebilmektedir.

Yiyecekler, su veya hava ile vücudunuza baryum girince esasen dıŖkı veya üre ile atılmaktadır. İnsan bünyesine giren baryum genellikle birkaç gün içinde veya en fazla 1-2 haftada bünyeden atılmaktadır. Bir kısım baryum da insanın kemik ve diŖ yapısında kalmaktadır. Uzun süreli kalıŖlarda insanlarda nasıl sağlık problemleri oluŖturduđu bilinmemektedir.

Baryum insan beslenmesi için gerekli olan esas maddelerden değildir. Baryum sülfat gibi baryumun suda erimeyen Ŗekilleri çok güçlükle absorbe olur ve çok az toksisitesi vardır. Suda eriyebilen baryum tuzları kolay emilirler ve bu Ŗekilde % 50 den fazla miktarı vücuda girer. Normal olarak gıdalarda çok az miktarda baryum

absorbe olur. Emilen baryumun büyük miktarı kemiklerde toplanmakta ise de böbrek, karaciğer ve kalpte de saptanmıştır[Güler ve Çobanoğlu, 1997].

2.5.3. Sağlık etkileri

Baryumun sağlık açısından etkilerinin görülmesi için baryumun çözünür olup olmadığı önemlidir. Mesela baryum sülfat suda iyi çözünmez ve olumsuz bir sağlık etkisi göstermez. Doktorlar bazen hastalara ağız yoluyla baryum sülfat aldırırlar veya direk kalınbağırsaktan alınımla mide veya bağırsak için röntgen ışınımı yapılırken kullanılır.

Baryumun baryum asetat, baryum karbonat, baryum klorit, baryum hidroksit, baryum nitrat ve baryum sülfat gibi bileşikler suda çözünmektedir ve bunlar sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Bir çalışmada 4 hafta boyunca 10 ppm'den fazla baryum içeren su tüketen insanlarda kan basıncı artmış veya kalp ritimleri düzensizleşmiştir. Deriden alınan baryum veya solumayla alınan için bu tarz bilgiler henüz edinilememiştir.

Baryumun suda eriyebilen tuzları fazla miktarda alınırsa akut toksik etki yapabilir. Eğer klorid şeklinde yaklaşık 550-600 mg alınırsa yaşlılarda öldürücü etki yapabilir. Fazla miktarda baryum alımı bazı insanlarda felce neden olabilmektedir. Böyle durumlarda baryumun etkisi bütün adalelere, kalp ve mide-bağırsak yollarına olur. Baryumun kısa süreli maruziyetlerindekişide nefes alma güçlüğü, kan basıncında artış, kalp ritminde değişim, mide tahrişi, kanda küçük değişiklikler, kas güçsüzlüğü, sinirsel reflekslerde değişme, beyinde şişkinlik ve karaciğer, böbrek, kalp, ve dalak tahribatı görülebilmektedir[Güler ve Çobanoğlu, 1997].

Baryum, sülfat konsantrasyonu çok düşük olan normal sularda, sanayi artıkları, belirli bazı tuzlu sularda kantitatif olarak ölçülebilir. Sülfat konsantrasyonu 2 mg/L den fazla olan sularda baryum miktarı tayin edilemez[Güler ve Çobanoğlu, 1997].

Baryumun sağlık açısından etkileri insanlardan çok hayvanlar üzerinde çalışılmıştır. Sıçanlarda yapılan bir araştırmada, sıçanlar kısa periyotlarda baryumu yiyerek veya içerek aldıklarında soluk borusunda sıvı birikimi, bağırsakta şişkinlik ve tahribat, organ ağırlıklarında değişim, vücut ağırlığında azalma ve ölüm oranında artış gözlemlenmiştir. Farelerde yapılan bir araştırmada ise, uzun süreli baryumun sindirim sistemiyle alınımında kısa yaşam ömrü görülmüştür. Hayvanlar üzerinde baryumun deri veya soluma yoluyla alınımı üzerine yeterli deneyler yapılmamıştır.

Sonuç olarak baryumun deneyler sonucunda kansere yol açtığı veya doğum bozukluklarına neden olması gibi konularda yeterli bilgiye ulaşılamamıştır.

Baryum insan beslenmesi için gerekli olan esas maddelerden değildir. Baryum sülfat gibi baryumun suda erimeyen şekilleri çok güçlükle absorbe olur ve çok az toksisitesi vardır. Suda eriyebilen baryum tuzları kolay emilirler ve bu şekilde % 50 den fazla miktarı vücuda girer. Normal olarak gıdalarda çok az miktarda baryum absorbe olur. Emilen baryumun büyük miktarı kemiklerde toplanmakta ise de böbrek, karaciğer ve kalpte de saptanmıştır[Dumlu, 1975].

Baryumun vücut içinde izlediği yol aynen kalsiyumda olduğu gibidir. Ancak kalsiyumdan daha hızlı bir şekilde atılır. Alınan baryumun yaklaşık $\frac{1}{4}$ 'ü 24 saat içinde atılır. Eğer suda eriyebilen tuzları fazla miktarda alınırsa akut toksik etki yapabilir. Eğer klorid şeklinde yaklaşık 550-600 mg alınırsa yaşlılarda öldürücü etki yapabilir. Böyle durumlarda baryumun etkisi bütün adalelere, kalp ve mide-bağırsak yollarına olur[Güler ve Çobanoğlu, 1997].

2.6. Sülfatın Canlı Sağlığına Etkileri

2.6.1. Sülfat ve Çevre

Sülfatlar doğada bulunan ağır metal sülfürlerinin atmosferik olayların etkisiyle kısmen oksitlenerek suda çözünmesinden oluşmuşlardır. Büyük kısmı sedimentar kayalardan çözünsede doğada en yaygın olan minerali jips($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)dir.

Sülfat tuzları[baryum, stronsiyum ve kurşun sülfat hariç]suda çözünürler. Çözünmüş sülfatlar sülfüre indirgenebilir veya hidrojen sülfür halinde buharlaşarak havaya verilir. Bir diğeri ise çözünmeyen bir tuz olarak çökebilir veya canlı organizmalarla birleşebilirler[Güler ve Çobanoğlu, 1997].

Değişik sanayilerden atılan atıklarla da sülfat suya verilir. Minerallerin kavrulması işleminden sülfat sulara verilir. Fosil yakıtların yanmasıyla atmosferik kükürt dioksit meydana gelir. Kükürt trioksit, SO_3 'ün katalitikoksitlenmesiyle meydana gelir ve su buharıyla birleşerek H_2SO_4 oluşur. Bu da asit yağmuru veya kar şeklinde yere iner[Güler ve Çobanoğlu, 1997].

Suda sülfat genellikle yüksek konsantrasyonlarda bulunabilir. Çünkü kayalardan çözeltiliye geçen katyonlar genellikle sülfatla, çözünebilen bileşikler verirler.

2.6.2. Sağlık Etkileri

Çevrede zengin halde bulunan sülfat doğal olarak oluşur ve genellikle mineral tortu, toprak ve kayalardan ya da sülfür içeren yakıtların yakılmasından kaynaklanmaktadır. Deniz suyunda 2700 mg/L olan sülfat konsantrasyonu[Hitchcock, 1975], tatlı sularda 3-30 mg/L arasında değişmektedir[Katz, 1977].

ABD’de içme suyunda sülfat konsantrasyonunun 0 ile 1000 mg/L arasında değiştiği bildirilmektedir[Trembaczowski, 1991]. Batı Kanada’da yapılan bir araştırmada sülfat konsantrasyonunun, genel olarak, 1 ile 580 mg/L arasında değiştiği, ancak zaman zaman 3040 mg/L’ye kadar çıktığı tespit edilmiştir[Web 7, 2013].

Sülfür insan vücudunda pek çok rol (amino asitlerin bir parçası olması gibi) oynamaktadır. Bazı sülfat bileşikleri, insanlara ve hayvanlara tedavi amacı ile verilmektedir. Örneğin, sodyum ve magnezyumun sülfat tuzları müşhil olarak ve çinko tuzları kusturucu olarak verilmektedir. Bu tuzların suda çözünürlüklerinden dolayı müşhil ve kusturucu etkilerine katkı sağlaması muhtemeldir. Şöyle ki, baryum ve kalsiyum sülfat tuzlarının suda çözünürlükleri düşük olduğundan, bu tuzların benzer etkilerine rastlanmamaktadır. Diğer sülfat tuzları, müşhil veya kusturucu olarak her zaman kullanılmamasına rağmen, magnezyum sülfat tuzları hala müşhil olarak kullanılmaktadır[Backer,1998].

İçme suyunda doğal olarak bulunan ve ishale ilişkilendirilen sağlık etkilerinden dolayı, sülfat ile ilgili endişeler bulunmaktadır. Yüksek sülfat alınmasının potansiyel etkileri; ishal, sülfasyonda değişimler (hormon metabolizmasında, katekolaminlerde ve safra asitleri gibi)ve kalsiyum ve magnezyum metabolizmasındaki değişikliklerin yol açtığı dışkı sıvısının artmasıdır[Morris, 1998].Backer,1998 yüksek miktarda sülfat içeren suların içilmesinin vücut serumundaki sülfat seviyesini bir miktar arttırdığını belirtmiştir. Vücut serumundaki bu artışın nedeninin, homoeostatik(kan basıncı, vücut sıcaklığı, asit-baz dengesi vb.) kontrol mekanizmalarından ve beslenme farklılıklarından dolayı olduğu düşünülmektedir. İshal dünya genelinde diğer hastalıklardan daha fazla insanı etkilemektedir. Parazit veya diğer enfeksiyonlardan kaynaklanan ishal ise, vücut sıvısının ve elektrolitlerin zamanla yenilenmesi durumunda, parazitler ve diğer patojenler birkaç gün içerisinde vücuttan atılacağı için hayati tehlike arz

etmemektedir. İnsanlarda sülfat bağırsaklarda az miktarda absorbe edilir. Hücre zarını çok yavaş geçer ve süratle böbreklerden atılır. 1-2 gr sülfat, insanlarda müshil etkisi göstererek bağırsakları temizler. Bu miktar çocuklar için 21 mg/kg/gün olarak verilmiştir[Güler ve Çobanoğlu, 1997].

İnsanların ve hayvanların sülfata kısa ve uzun vadeli maruz kalmaları sonucunda ortaya çıkan çeşitli etkileri araştırılmıştır. Sülfatın insanlar üzerinde toksik etkisini belirlemek için pek çok çalışma yapılmıştır. Chienet al., 1968 yüksek seviyede sülfat (630-1150 mg/L) içeren suya maruz kalan üç bebekte ishal rapor etmişlerdir. Ancak, ishale yol açabilecek muhtemel diğer sebepler (yüksek çözünmüş maddelere sahip bebek mamaları ya da mikrobiyal patojen gibi) olabileceğinden doğrudan suyun sülfat içeriği ile ilişkilendirilememiştir. Kuzey Dakota’da yapılan bir araştırmada, 500-1500 mg/L sülfat içeren içme suyu kullanımında, müshil etkisinin gözlenmesinde küçük bir artış gözlenmiştir. Aynı çalışmada, sülfat içeriği 500 mg/L’den az olan su kullanımında halkın %21’inde müshil etkisine rastlanırken, sülfatın 500 ile 1500 mg/L olması durumunda bu oran %28’e ulaşmıştır[Backer,1998].

İshalin insanlar üzerindeki etkileri konusunda CocchettandLevy, 1981tek dozluk 8 g sodyum sülfatın ishale sebep olduğunu belirtmişlerdir. Diğer taraftan, 8 g sodyum sülfatın saatlik aralıklarla 2 gramlık 4 doz halinde verilmesi durumunda ise ishal gözlenmemiştir. Aynı miktarda magnezyum sülfatın alınması durumunda ise, mide rahatsızlıklarından ishale kadar değişen etkiler tespit edilmiştir[Morris and Levy, 1983].Bölünmüş dozlarda alınan sodyum sülfatın %60’ı vücut tarafından absorbe edilirken, magnezyum sülfatın sadece %35’i absorbe edilmiştir. Bu sonuçlar, sülfatın potansiyel etkilerinin tespit edilmesinde, hangi formda olmasının çok önemli olduğunu göstermiştir[Web 7, 2013]. Yüksek seviyede sülfata akut maruz kalan hayvanlar ve insanlarda müshil etkisi ve zaman zaman da ishal gözleendiği rapor edilmiştir. Ancak, uzun süreli çalışmalarda bu etkiler gözlenmemiş, bunun sebebini de vücutun sülfata alışmasıolarak açıklanmıştır. Diğer taraftan, yüksek seviyeli sülfat içeren su kullanımından sonra düşük seviyeli sülfat içeren su kullanımı sonrasında tekrar ishal etkisi tespit edilmiştir[Backer,1998].

Genel olarak, yüksek seviyede sülfatın, normal sağlıklı yetişkinlerin ve bebeklerin bağırsaklarını etkilemediği belirtilmektedir. Ancak; normal mekanik, fiziksel ve biyokimyasal fonksiyonel bozukluklara sahip, belli ilaçları (diabet, hipertansiyon, yüksek kolesterol) kullanan yaşlı insanlar, bağırsak hastalıkları olan

insanların ve turistik bölgelerdeki bebeklerin, yüksek sevide sülfata maruz kalmaları durumunda etkilendikleri rapor edilmektedir[Cassidy, 1998].Özellikle; turistler, avcılar, öğrenciler ve diğer geçici ziyaretçiler gibi geçiş bölgelerindeki insanlar, yüksek sülfat konsantrasyonundan en çok etkilenen insanlar olmaktadır[Web 7, 2013].

İçme suyunda sülfat bulunması, organoleptik (tat, renk, koku ve his gibi duyuşsal algılar) su kalitesini etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda, katılımcılardan 6 gün boyunca 0, 250, 500, 800 ve 1200 mg/L sülfat içeren su içmeleri istenmiş, sülfat konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak, 3. günden itibaren tat ve kokuda farklılıklar hissedildiği rapor edilmiştir. Ayrıca, katılımcılarda sülfat konsantrasyonuna bağlı olarak önemli bağırsak hareketlerinin gözlenmemesinin sebebinin, katılımcıların 1.günden 6. güne kadar su tüketimlerinde azalmadan dolayı olduğu anlaşılmıştır[Web 7, 2013].

2.7. İçme Suyu Standartları

İçme sularının renksiz, berrak olması, hastalık yapıcı organizmaları, zararlı kimyasal maddeleri ihtiva etmemesi ve agresif olmaması gerekmektedir. Sularda bu şartları sağlamak ve suda bulunması arzu edilmeyen maddeleri belirli bir seviyenin altında tutmak için çeşitli standartlar geliştirilmiştir. Bunlar arasında dikkate değer olanı Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından verilen standartlardır. Ülkemiz için kabul edilen içme suyu standardı ise TS 266'dır.Tablo 2.10'de Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinden alınan değerler verilmiştir.

Tablo 2. 10:Kıta içisu kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri.

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
A) Fiziksel ve inorganik- kimyasal Parametreler				
1)Sıcaklık[°C]	25	25	30	> 30
2) pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0 dışında
3) Çözülmüş oksijen [mg O ₂ /L] ^a	8	6	3	< 3
4)Oksijendoygunluğu[%] ^a	90	70	40	< 40
5) Klorür iyonu [mg Cl ⁻ /L]	25	200	400 ^b	> 400
6) Sülfat iyonu [mg SO ₄ ⁻ /L]	200	200	400	> 400
7) Amonyum azotu [mg NH ₄ ⁺ -N/L]	0.2 ^c	1 ^c	2 ^c	> 2
8) Nitrit azotu [mg NO ₂ ⁻ -N/L]	0.002	0.01	0.05	> 0.05
9) Nitrat azotu [mg NO ₃ ⁻ -N/L]	5	10	20	> 20
10) Toplam fosfor [mg P/L]	0.02	0.16	0.65	> 0.65
11) Toplam çözülmüş madde [mg/L]	500	1500	5000	> 5000
12)Renk[Pt-Co birimi]	5	50	300	> 300
13)Sodyum[mg Na ⁺ /L]	125	125	250	> 250
B)Organikparametreler				
1) Kimyasal oksijen ihtiyacı [KOİ][mg/L]	25	50	70	> 70
2) Biyolojik oksijen ihtiyacı [BOİ][mg/L]	4	8	20	> 20
3) Toplam organik karbon [mg/L]	5	8	12	> 12
4) Toplam kjeldahl-azotu [mg/L]	0.5	1.5	5	> 5
5) Yağ ve gres [mg/L]	0.02	0.3	0.5	> 0.5
6) Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri [MBAS][mg/L]	0.05	0.2	1	> 1.5
7) Fenolik maddeler [uçucu][mg/L]	0.002	0.01	0.1	> 0.1
8) Mineral yağlar ve türevleri [mg/L]	0.02	0.1	0.5	> 0.5
9) Toplam pestisid [mg/L]	0.001	0.01	0.1	> 0.1
C) İnorganik kirlenme parametreleri^d				
1) Civa [µg Hg/L]	0.1	0.5	2	> 2
2) Kadmiyum [µg Cd/L]	3	5	10	> 10
3) Kurşun [µg Pb/L]	10	20	50	> 50
4) Arsenik [µg As/L]	20	50	100	> 100
5) Bakır [µg Cu/L]	20	50	200	> 200
6) Krom [toplam][µg Cr/L]	20	50	200	> 200
7) Krom [µg Cr ⁺⁶ /L]	Ölçülmeyecek kadar az	20	50	> 50
8) Kobalt [µg Co/L]	10	20	200	> 200
9) Nikel [µg Ni/L]	20	50	200	> 200
10) Çinko [µg Zn/L]	200	500	2000	> 2000
11) Siyanür [toplam][µg CN/L]	10	50	100	> 100
12)Florür[µg F /L]	1000	1500	2000	> 2000
13) Serbest klor [µg Cl ₂ /L]	10	10	50	> 50
14) Sülfür [µg S ⁻ /L]	2	2	10	> 10
15) Demir [µg Fe/L]	300	1000	5000	> 5000
16) Mangan [µg Mn/L]	100	500	3000	> 3000
17) Bor [µg B/L]	1000 ^e	1000 ^e	1000 ^e	> 1000
18) Selenyum [µg Se/L]	10	10	20	> 20
19) Baryum [µg Ba/L]	1000	2000	2000	> 2000
20) Alüminyum [mg Al/L]	0.3	0.3	1	> 1
21) Radyoaktivite [pCi/L]				
alfa-aktivitesi	1	10	10	> 10
beta-aktivitesi	10	100	100	> 100
D) Bakteriyolojik parametreler				
1)Fekalkoliform[EMS/100 mL]	10	200	2000	> 2000
2) Toplam koliform[EMS/100 mL]	100	20000	100000	> 100000

[a] Konsantrasyon veya doygunluk yüzdesi parametrelerinden sadece birisinin sağlanması yeterlidir.

[b] Klorüre karşı hassas bitkilerin sulanmasında bu konsantrasyon limitini düşürmek gerekebilir.

[c] PH değerine bağlı olarak serbest amonyak azotu konsantrasyonu 0.02 mg NH₃-N/L değerini geçmemelidir.

[d] Bu gruptaki kriterler parametreleri oluşturan kimyasal türlerin toplam konsantrasyonlarını vermektedir.

[e] Bora karşı hassas bitkilerin sulanmasında kriteri 300 µg/L`ye kadar düşürmek gerekebilir.

3.MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada İç Anadolu Bölgesinde bulunan Sultan Dağları - Beyşehir bölgesi ile Hüyük İlçesi arasında bulunan barit yataklarından sağlanan barit numuneleriyle, farklı pH ve farklı sıcaklıklarda su ortamındaki çözünürlüğü tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu süreçten sonra su ortamında iyon tespiti yapılmış ve su ortamından sülfat giderimi üzerinde durulmuştur. Araştırma çerçevesinde öncelikle mineralojik ve kimyasal analizler daha sonra deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

3.1. Fiziksel Analizler

3.1.1. Barit Mineralinin X Işını Difraksiyon (XRD) Analizleri

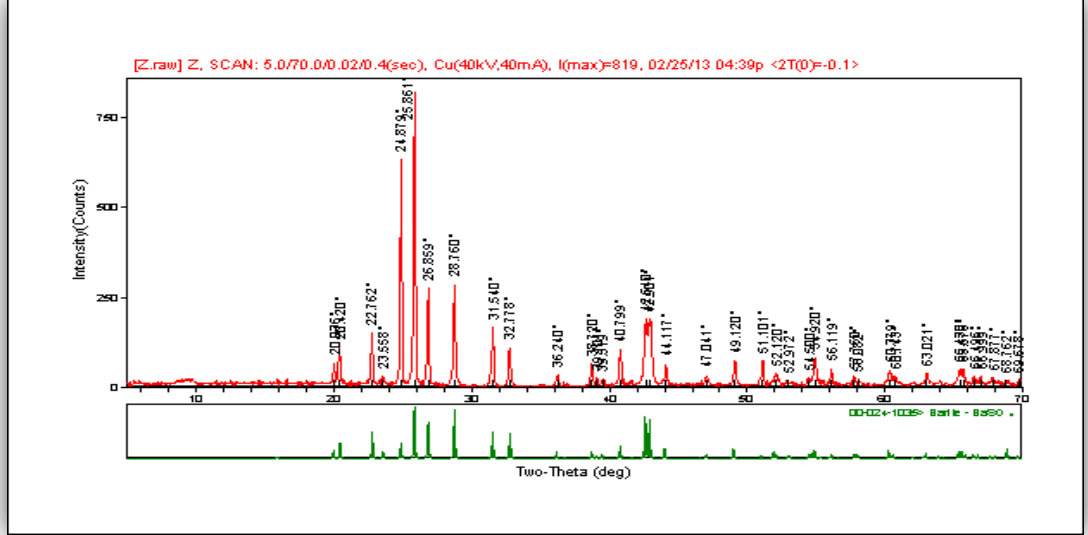
Araştırılan barit minerali örneklerinden, iki örnek belirlenmiş ve analize tabi tutulması için toz haline getirilerek analize hazırlanmıştır. Bu örneklerden biri ham barit örneği iken diğeri pH' ı 4.92 olan bir suda 18 saat boyunca ortam sıcaklığında çalkalayıcıda işleme tabi tutulmuştur. İşleme tabi tutulan numune çalkalayıcıdan alındıktan sonra süzölmüş etüvde 1 saat kurutulduktan sonra 15 dk soğutulup toz haline getirilmiştir. Tablo3.1'de bu analizde kullanılan örneklerin özellikleri gösterilmiştir.

Tablo3.1:XRD analizi yapılan örneklerin özellikleri.

Numune kodları	Numune Boyutu	Deneye tabi tutulma durumu
Z	< 0,15 mm	İşlem görmüştür
T	< 0,15 mm	Hiçbir işlem görmemiştir

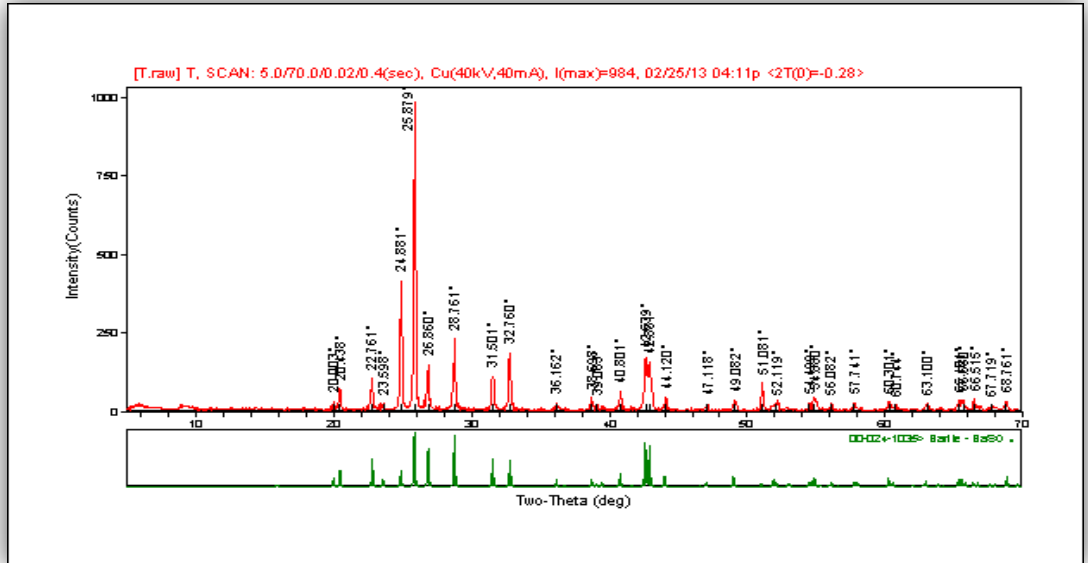
Araştırılan barit mineralinin x ışını difraksiyonları, Gebze YüksekTeknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarında belirlenmiştir. Elde edilen XRD verilerine göre mineralin kompozisyonu ve pH'ın etkisi üzerine yorum yapılabilmektedir.

İşlem görmüş örnek için XRD analizi neticesinde, 2 teta piklerinin en yüksek üç değeri 25.861, 24.879 ve 26.8259' dur. Şekil 3.1' de işlem görmüş örneğimizdeki barit minerali pikleri çok net görülebilmektedir.



Şekil 3.1: İşlem görmüş örneğin X Ray Difraktomu.

İşlem görmemiş örnek için yapılan XRD analizi sonucunda da yine baritin oldukça saf olduğu söylenebilmektedir. Analizin 2tetaaçıları 24.881, 25.879 ve 26.860' dır. Bu analizin sonucu Şekil 3.2' de görülmektedir.



Şekil 3.2: İşlem görmemiş örneğin X Ray Difraktomu.

Bu verilere dayanarak baritle yapılan çalışmalarımız süresince pH'ın barit cevheri üzerinde hiçbir safsızlık oluşturmadığı sonucuna ulaşabiliriz. Yani XRD sonuçları gösteriyorki işlenmemiş bir barit mineraliyle deneye tabi tutulan barit minerali arasında değişen bir safsızlık durumu yoktur. Bu durumda barit mineralinin reaksiyona girdiğinde, mineralde çözünme açısından bir değişiklik olmadığını söyleyebiliriz. Barit üzerine hiçbir tutulma olmamıştır.

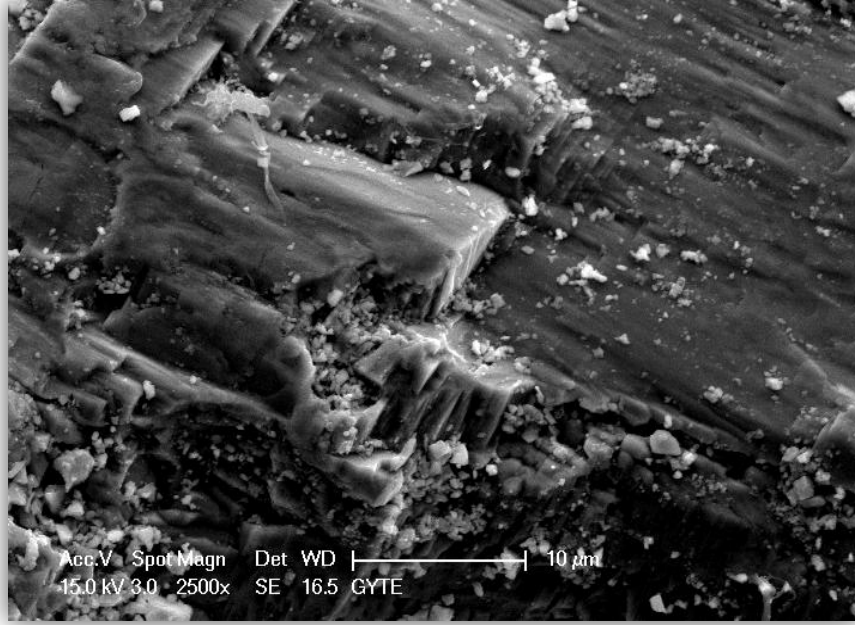
3.1.2. Barit Mineralinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Çalışmalarımızda kullanılan barit mineralinin taramalı elektron mikroskobu analizleri, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında uygulanmıştır. Elde edilen Sem sonuçlarıyla pH'ın barit yapısına olan etkisi üzerine daha çok fikir yürütebilmemizi sağlamıştır. Tablo3.2' de analizde kullanılan örneklerin özellikleri ve kodları verilmiştir.

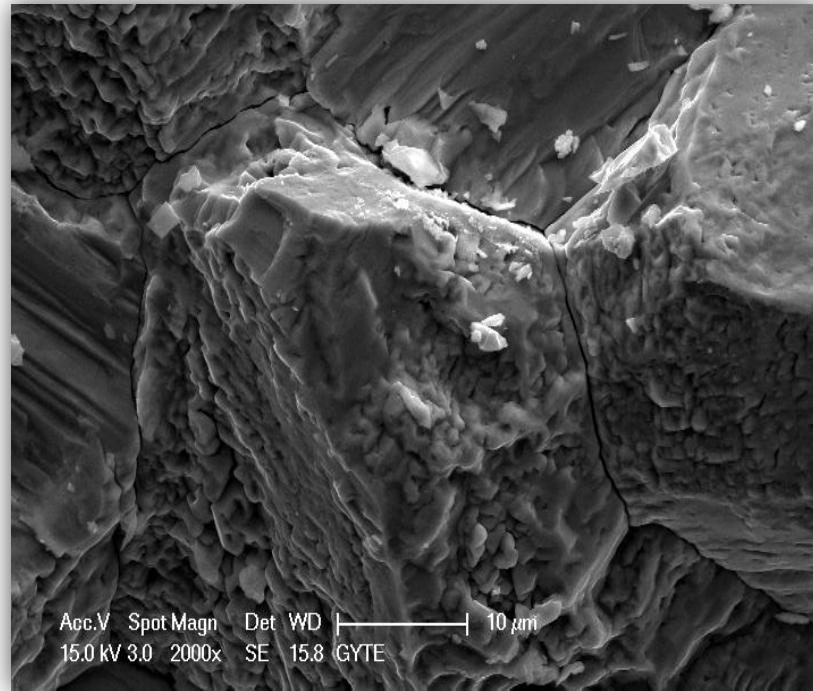
Tablo3.2:SEM analizi yapılan örneklerin özellikleri.

Numune kodları	Numune Boyutu	Deneye tabi tutulma durumu
A	>2 mm	İşlem görmüştür
B	>2 mm	Hiçbir işlem görmemiştir

İşlem görmüş ve görmemiş örnekler üzerinde yapılan SEM analizlerinin sonuçları aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 3.3. İşlem görmüş örneğin SEM analiz sonucu.



Şekil 3.4. İşlem görmemiş örneğin SEM analiz sonucu.

Barit mineralinin orijinal parçasının sert ve düzgün kırılma yüzeyleri varken, deneyde kullanılan barit örneklerinde kısmen keskin yüzeylerin yuvarlaklaştığı ve kimyasal reaksiyonlar sonucu bir takım kalıntıların yüzeylerde biriktiği gözlemlenmiştir. Şekil 3.3 ile Şekil 3.4 arasındaki karşılaştırmada bu kalıntılar ve yuvarlaklaşmalar çok net bir şekilde görülebilmektedir. Ayrıca işlem görmemiş örneğimizde girintili çıkıntılı bir yapı gözlenirken işlem görmüş örneğimizin daha düz, yassı bir yapıda olduğu da dikkat çekmektedir.

Çalışmamızın bu aşamasından sonra barit mineralinin çeşitli pH ve değişen ortam sıcaklığında verdiği tepkileri ölçmek amaçlı kimyasal analizler yapılmıştır.

3.2. Kimyasal Analizler

Kimyasal analiz aşamasında mineralimizin yeraltı sularındaki ilişkisinin bir çeşit modellemesi yapılmaya çalışılmıştır. Yani yeraltı suları pH'larına yakın değerlerde çalışılarak barit mineralinin çözünme mekanizması incelenmiştir. Uygulanan pH'larda su örneği oluşturabilmek için deiyonize su içerisine, pH yükseltirken NaOH; düşürürken ise HCl eklenmiştir. Çalışmada uygulanan pH aralıkları Tablo3.3.' te verilmiştir.

Tablo3.3:Deneylerde uygulanan pH değerleri.

pHisimleri	Uygulanan pH değerleri
pH ₅	5 ± 0,5
pH ₆	6 ± 0,5 [saf su]
pH ₇	7± 0,5
pH ₈	8± 0,5

Kullanılan mineraller her deney için tartımı yapıldıktan sonra bir erlen içine alınmış ve her pH değeri için hazırlanmış çözeltiden (sadece pH₇ için saf su kullanılmıştır) mezür aracılığı ile 100 mL ölçülmüş ve erlene eklenmiştir. Hazırlanan erlenlerin ağzı parafın ile kapatılmış ve deney boyunca çalkalanmanın sağlanması

için çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. Sıcaklık etkisi araştırıldığı için deneyin bir kısmı sıcaklığı ayarlanan karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Bu aşamadan sonra ise belirli zaman dilimlerinde erlenlerdeki çözeltilerin pH değerleri dijital pH metre ile ölçülmüştür.

Belirlenen zaman dilimi dolunca erlenlerçalkalayıcıdan alınmıştır. Sıcaklık çalışmalarında örnekler, soğutulduktan sonra çözünmeyen barit çözeltiden süzülerek ayrılmış ve etüvde 105⁰C’de 1 saat kurutulduktan sonra tartımları yapılmıştır. Ayrıca her bir süzüntüden örnek alınmıştır.

Çalışma boyunca barit mineralinin çözünme mekanizmasına malzemenin boyutunun etkisi araştırılması amacıyla mineral, deneyler süresince üç ayrı boyutta kullanılmıştır. Bu boyutlar aşağıdaki tabloda kısaca özetlenmiştir.

Tablo3.4:Deneylerde kullanılan barit mineralinin boyutları.

Örnek No	Boyut [mm]
1	>2
2	1-0,6
3	<0.15

Deneylerde çözünme mekanizmasına sıcaklık etkisi de araştırılmıştır. Bunun içinse yapılan çalışmalar, hem ortam sıcaklığında yani yaklaşık olarak 25⁰C’ de hem de sıcaklığı ayarlanabilen çalkalayıcı aracılığıyla 40⁰C’ de yapılmıştır.

Ayrıca mineral miktarı arttırılarak çözünmeye olan etkisi de araştırılmıştır. Bunun içinde deneylerin her biri hem 2 gr hem de 4 gr numune ile çalışılmıştır.

Yapılan tüm deneylerden elde edilen sonuçlar, irdelenen her bir etken için oluşturulmuş ayrı başlıklar altında incelenmiştir.

3.2.1. Sıcaklığın Etkisi

Barit minerali ile yapılan her deney hem ortam sıcaklığında hem de 40⁰C ‘de uygulanmıştır. Böylece mineralin çözünürlüğüne sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Aşağıdaki tablolarda bu etkinin anlaşılabilmesi için % çözünme paylaşılmıştır.

Aşağıda pH₅ değeri için yapılmış deneylerin sonucundan elde edilen % çözünürlük paylaşılmıştır.

Tablo 3.5:pH₅ için çözünme yüzdeleri.

Numune boyutu[mm]- Sıcaklık	2 gr numuneler için % çözünürlük	4 gr numuneler için % çözünürlük
>2 -Ortam Sıcaklığı	0,641860465	0,293218696
>2-40°C	0,591743988	0,256505118
1-0,6 -Ortam Sıcaklığı	0,751808146	0,233805867
1-0,6 -40°C	0,915186218	0,397177817
<0,15 -Ortam Sıcaklığı	3,725461399	1,547872604
< 0,15 -40°C	4,527993854	1,911998411

pH₅ için bakıldığında>2 mm boyutlu partiküller ortam sıcaklığında daha fazla çözünürken 40⁰C’de daha az çözünmüştür. Diğer boyutlarda ise tam tersi sonuç görülmüştür.

Tablo 3.6:pH₆ için çözünme yüzdeleri.

Numune boyutu[mm]- Sıcaklık	2 gr numuneler için % çözünürlük	4 gr numuneler için % çözünürlük
>2 -Ortam Sıcaklığı	22,09145283	0,586338317
>2-40°C	0,374126218	0,274341702
1-0,6 -Ortam Sıcaklığı	0,147275405	1,561103941
1-0,6 -40°C	0,430679894	0,416012754
<0,15 -Ortam Sıcaklığı	1,245953105	3,363404589
< 0,15 -40°C	2,300496373	7,01627907

pH₆değerinde 2 gr numune kullanımında>2mm boyutlu partiküller ortam sıcaklığında daha fazla çözünürken; 1-0,6mm ve <0,15mm boyutlu partiküller ortam sıcaklığında daha az çözünmüşlerdir. 4 gr’lık numune kullanımında ise >2mm ve 1-0,6mm boyutlu partiküller ortam sıcaklığında daha çok çözünürken; <0,15mm boyutlular 40⁰C’de daha çok çözünmüşlerdir.

Tablo 3.7:pH₇ için çözünme yüzdeleri.

Numune boyutu[mm]- Sıcaklık	2 gr numuneler için % çözünürlük	4 gr numuneler için % çözünürlük
>2 -Ortam Sıcaklığı	0,146756677	1,17574865
>2-40°C	0,359694746	0,123019388
1-0,6 -Ortam Sıcaklığı	0,817532627	0,132168294
1-0,6 -40°C	0,396313804	0,469250441
<0,15 -Ortam Sıcaklığı	2,577999121	1,554201238
< 0,15 -40°C	2,355396541	1,191119407

pH₇ için 2 gr numunelerde, >2mm boyutlu partiküller ortam sıcaklığında 40°C'ye göre daha az çözünmüştür. Ancak 4 gr için tam tersi sonuç görülmektedir. 1-0,6 mm boyutlu 2 gr numune miktarında ortam sıcaklığında daha fazla çözünürken 4 gr numune miktarı kullanıldığında tam tersi sonuç görülmüştür. <0,15 mm boyutlu numuneler her iki durumda da ortam sıcaklığında daha fazla çözündüğü görülmüştür.

Tablo 3.8:pH₈ için çözünme yüzdeleri.

Numune boyutu[mm]- Sıcaklık	2 gr numuneler için % çözünürlük	4 gr numuneler için % çözünürlük
>2 -Ortam Sıcaklığı	0,079080802	-0,09152752
>2-40°C	0,34540702	0,220520826
1-0,6-Ortam Sıcaklığı	0,064070971	0,187146023
1-0,6 -40°C	0,293352259	0,344564495
<0,15 -Ortam Sıcaklığı	2,42838447	5,934549409
< 0,15 -40°C	3,310774624	2,772385645

pH₈ değerinde ise 4 gr'lık numunelerden < 0,15 mm boyutlu hariç, kalan tüm numuneler ortam sıcaklığında daha az çözünmüştür.

Tüm bu verilere dayanarak şunu söyleyebiliriz ki; sıcaklık artışı genel olarak çözünmeyi arttırmıştır.

3.2.2. pH Etkisi

Uygulanan tüm deneyler toplam dört ayrı pH aralığında yapılmıştır. Bu seçilen pH değerlerinin, yeraltı sularının pH değerleri sınırlarında olmasına dikkat edilmiştir. Her deney pH₅, pH₆, pH₇ ve pH₈ değerleri için uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar tablo şeklinde aşağıda sunulmuştur.

Aşağıda 2 gr numune miktarıyla oda sıcaklığında yapılmış deneylerin sonuçlarından elde edilen tablo sunulmuştur.

Tablo 3.9:Ortam sıcaklığında 2 gr numunelerin pH değişimlerinde % çözünürlükleri.

Numune Boyutu [mm]	pH5 için % Çözünürlük	pH6 için % Çözünürlük	pH7 için % Çözünürlük	pH8 için % Çözünürlük
>2	0,64186	22,09145	0,146757	0,079081
1-0,6	0,751808	0,147275	0,817533	0,064071
<0,15	3,725461	1,245953	2,577999	2,428384

Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi ortam sıcaklığında 2 gr barit minerali ile yapılan çalışma sonucunda >2mm boyutlu partiküller pH₆ değerinde optimum çözünürlüğe sahiptir. Bu değer dışında pH arttıkça çözünürlüğü azalmıştır. 1-0,6mm boyutlu partiküllerse, optimum pH₇ değerinde çözünme göstermişler ve bu değer dışında pH değeri arttıkça çözünme azalma göstermiştir. Son olarak <0,15mm boyutlu partiküller için en az çözünme pH₆ değerinde görülmüştür. En yüksek çözünme ise pH₅ değerinde görülmüştür.

Tablo 3.10:Ortam sıcaklığında 4 gr numunelerin pH değişimlerinde % çözünürlükleri.

Numune Boyutu [mm]	pH5 için % Çözünürlük	pH6 için % Çözünürlük	pH7 için % Çözünürlük	pH8 için % Çözünürlük
>2	0,293219	1,175749	0,586338	-0,09153
1-0,6	0,233806	0,132168	1,561104	0,187146
<0,15	1,547873	1,554201	3,363405	5,934549

Tablo 3.10' de sunulan yüzde çözünürlüklerden anlaşılaacağı üzere >2mm boyutlu partiküller yine pH₆ değerinde optimum çözünürlüğe sahiptir. 1-0,6mm boyutlular da pH₇ değerinde en fazla çözünürlüğe ulaşmıştır. <0,15mm boyutluların çözünürlüğü ise, grafikten de çok net bir şekilde görüldüğü gibi pH değeriyle doğru orantılı olarak artmıştır.

Tablo 3.11: 40⁰C' de 2 gr numunelerin pH değişimlerinde % çözünürlükleri.

Numune Boyutu [mm]	pH5 için % Çözünürlük	pH6 için % Çözünürlük	pH7 için % Çözünürlük	pH8 için % Çözünürlük
>2	0,591744	0,374126	0,359695	0,345407
1-0,6	0,915186	0,43068	0,396314	0,293352
<0,15	4,527994	2,300496	2,355397	3,310775

Yukarıdaki tabloya bakıldığında 40⁰C sıcaklığında 2 gr barit minerali kullanılarak uygulanan deney verilerinden oluşturulmuştur. Burada tüm partiküller optimum çözünmeyi pH₅ değerinde sağlamıştır.

Tablo 3.12:40⁰C’ de 4 gr numunelerin pH değişimlerinde % çözünürlükleri.

Numune Boyutu [mm]	pH5 için % Çözünürlük	pH6 için % Çözünürlük	pH7 için % Çözünürlük	pH8 için % Çözünürlük
>2	0,256505	0,123019	0,274342	0,220521
1-0,6	0,397178	0,46925	0,416013	0,344564
<0,15	1,911998	1,191119	7,016279	2,772386

Tablo 3.12’de>2mm boyutlu partiküller optimum çözünmeye pH₇ değerinde sahiptirler. 1-0,6 mm boyutlular pH₆’da ; <0,15mm boyutlular ise pH₇’ de optimum çözünürlükte dirler.

Sonuçlara genel olarak bakıldığında ise her partikülün optimum çözünürlük sağladığı değer farklılık göstermiştir. pH etkisi net bir şekilde genellenemese de diğer etkenlerle ilişkisine bakıldığında sıcaklık arttırıldığında düşük pH’ larda çözünmenin arttığı görülmüştür.

3.2.3. Mineral Boyutunun Etkisi

Çalışmamız süresince tüm deneylerde toplamda üç farklı boyutlu barit mineralleri kullanılmıştır. Böylece deneylerimizle mineralin ufalanmasının sudaki çözünürlüğüne olan etkisi araştırılmıştır.

Aşağıda ortam sıcaklığında 2 gr barit minerali miktarı ile çalışılan deneyler için mineral boyutunun çözünürlükle olan ilişkisini gösteren grafikler sunulmuştur.

Tablo 3.13:Ortam sıcaklığında 2 gr numune miktarıyla yapılan deneylerin çözünme yüzdeleri.

pH değerleri	>2mm	1-0,6mm	<0,15mm
pH5 için % Çözünürlük	0,641860465	0,751808146	3,725461399
pH6 için % Çözünürlük	22,09145283	0,147275405	1,245953105
pH7 için % Çözünürlük	0,146756677	0,817532627	2,577999121
pH8 için % Çözünürlük	0,079080802	0,064070971	2,42838447

Tablo 3.13’ de görüldüğü gibi genel olarak en küçük boyutlu partikül en çok çözünmüştür. En az çözünen ise en büyük boyutlu partiküldür.

Tablo 3.14:Ortam sıcaklığında 4 gr numune miktarıyla yapılan deneylerin çözünme yüzdeleri.

pH değerleri	>2mm	1-0,6mm	<0,15mm
pH5 için % Çözünürlük	0,293218696	0,233805867	1,547872604
pH6 için % Çözünürlük	1,17574865	0,132168294	1,554201238
pH7 için % Çözünürlük	0,586338317	1,561103941	3,363404589
pH8 için % Çözünürlük	-0,09152752	0,187146023	5,934549409

Tablo 3.14’de genellikle küçük boyutlu partiküller daha fazla çözünme yüzdesine sahiptir.

Bir sonraki tabloyu incelediğimizde ise çözünme artışının büyükten küçüğe doğru olduğu görülmektedir.

Tablo 3.15:40⁰C’de 2 gr numune miktarıyla yapılan deneylerin çözünme yüzdeleri.

pH değerleri	>2mm	1-0,6mm	<0,15mm
pH5 için % Çözünürlük	0,591743988	0,915186218	4,527993854
pH6 için % Çözünürlük	0,374126218	0,430679894	2,300496373
pH7 için % Çözünürlük	0,359694746	0,396313804	2,355396541
pH8 için % Çözünürlük	0,34540702	0,293352259	3,310774624

Tablo 3.16:40⁰C’de 4 gr numune miktarıyla yapılan deneylerin çözünme yüzdeleri.

pH değerleri	>2mm	1-0,6mm	<0,15mm
pH5 için % Çözünürlük	0,256505118	0,397177817	1,911998411
pH6 için % Çözünürlük	0,123019388	0,469250441	1,191119407
pH7 için % Çözünürlük	0,274341702	0,416012754	7,01627907
pH8 için % Çözünürlük	0,220520826	0,344564495	2,772385645

Yukarıdaki tabloda net bir şekilde görülüyor ki mineral boyutu küçüldükçe çözünme yüzdeleri artmıştır.

Sonuolarak mineral boyutununözünmeye olan etkisinde şöyle bir genelleme yapmamız mümkündür. Mineral boyutu küçüldükçe çözünme artmaktadır.

3.2.4. Mineral Miktarının Etkisi

Çalışmamız 2 gr ve 4 gr barit minerali ile yürütölmüştür. Buradaki amaç mineral miktarının arttırılmasının çözünürlüğe nasıl bir etkide bulunduğunun araştırılmasıdır. Tüm deneyler iki ayrı miktar için tekrarlanmıştır. Bu deneylerden elde edilen veriler işlenerek mineral miktarının çözünürlüğe olan etkisi araştırılmıştır.

Mineral miktarının etkisini daha önce sunulmuş olan tablo 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8’de gözlenebilmektedir.

Tablolar incelendiği taktirde ulaşılacak sonuçlar şöyledir:

- Genel olarak mineral miktarının artışı çözünmeyi arttırıcı bir rol üstlenmemiştir.
- Ancak her bir tablo tek tek irdelendiğinde pH değeri yüksek tutulan deneylerin bazılarında mineral miktarının artışı çözünmeyi arttırıcı etki sergilenmiştir.
- Buradan çıkarılacak sonuç pH değeri yükseldikçe mineral miktarının etkisi artmaktadır.

3.2.5. Sürenin Etkisi

Deneylerimizin bir kısmı 20 saatlik zaman diliminde tamamlanırken, diğer kısmını 44 saatlik zaman diliminde tamamlanmıştır. Buradaki amaç daha uzun süre etkileşimin çözünürlüğe olan etkisinin araştırılmasıdır.

Tablo 3.17:pH₅ için çözünürlük yüzdeleri.

Numune Boyutu[mm]- Zaman[saat]	2 gr numune için % Çözünürlük	4 gr numune için % Çözünürlük
>2- 20	0,641860465	0,293218696
>2- 44	0,591743988	0,256505118
1-0,6- 20	0,751808146	0,233805867
1-0,6- 44	0,915186218	0,397177817
<0,15- 20	3,725461399	1,547872604
<0,15- 44	4,527993854	1,911998411

Tablo 3.17 incelendiğinde >2mm boyutlu partiküller süre uzadıkça çözümleri azalırken; diğer boyutlu partiküllerin çözünmesi artmıştır.

Tablo 3.18:pH₆ için çözünürlük yüzdeleri.

Numune Boyutu[mm]- Zaman[saat]	2 gr numune için % Çözünürlük	4 gr numune için % Çözünürlük
>2- 20	22,09145283	1,17574865
>2- 44	0,374126218	0,123019388
1-0,6- 20	0,147275405	0,132168294
1-0,6- 44	0,430679894	0,469250441
<0,15- 20	1,245953105	1,554201238
<0,15- 44	2,300496373	1,191119407

Yukarıdaki tablo incelendiğinde yine >2mm boyutlu partiküller süre uzadıkça çözümleri azalırken; diğer boyutlu partiküllerin çözünmesi artmıştır.

Tablo 3.19:pH₇ için çözünürlük yüzdeleri.

Numune Boyutu[mm]- Zaman[saat]	2 gr numune için % Çözünürlük	4 gr numune için % Çözünürlük
>2- 20	0,146756677	0,586338317
>2- 44	0,359694746	0,274341702
1-0,6- 20	0,817532627	1,561103941
1-0,6- 44	0,396313804	0,416012754
<0,15- 20	2,577999121	3,363404589
<0,15- 44	2,355396541	7,01627907

pH₇ için bulunan değerler incelendiğinde 2 gr numune miktarında >2mm boyutlular süre uzadıkça çözünmesi artmış; ancak diğer boyutlular azalmıştır. 4 gr

numune miktarında ise <0,15mm boyutlular zamanla artış gösterirken diğerleri azalma göstermiştir.

Tablo 3.20:pH₈ için çözünürlük yüzdeleri.

Numune Boyutu[mm]- Zaman[saat]	2 gr numune için % Çözünürlük	4 gr numune için % Çözünürlük
>2- 20	0,079080802	-0,09152752
>2- 44	0,34540702	0,220520826
1-0,6- 20	0,064070971	0,187146023
1-0,6- 44	0,293352259	0,344564495
<0,15- 20	2,42838447	5,934549409
<0,15- 44	3,310774624	2,772385645

Tablo 3.20' ye bakıldığında ise 4 gr numune kullanılan deneylerdeki <0,15mm boyutlular hariç genel olarak zamanla çözünme artmıştır.

Sürenin arttırıldığı deneylerde sıcaklık etkeni de olduğu için direkt olarak sürenin etkisi belirlenememiştir. Ancak genellikle çözünme artışı olduğundan reaksiyon belli bir dengeye ulaşana dek sürenin çözünmeyi arttırıcı etkide olacağı söylenebilir.

3.3.Sülfat ve Baryum Analizleri

Çalışmamızda son olarak, deney sürecinde elde edilmiş süzüntülerle yapılan deneyler yer almaktadır. Süzüntülerde öncelikle iyon kromatografisi ile sülfat iyonu araştırılmıştır. Daha sonrasında ICP cihazı ile baryum analizleri yapılmış ve süzüntülerde çözünmüş baryum miktarı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kıyaslanmış ve yorumlanmıştır.

Seçilen tüm numuneler pH₅' de yapılan çalışmalardan seçilmiştir. Bu deneylerde kullanılan numuneler ve kodları aşağıdaki tabloda açıklanmıştır.

Tablo 3.21:İyon kromatografisi ve Baryum analizinde kullanılan süzöntü örnekleri kodları.

NUMUNE KODLARI	AÇIKLAMA
H1-2	>2mm boyutlu, 2 gr numune kullanılarak ortam sıcaklığında yapılan deneyden elde edilen süzöntü
H1-4	>2mm boyutlu, 4 gr numune kullanılarak ortam sıcaklığında yapılan deneyden elde edilen süzöntü
H1-C2	>2mm boyutlu, 2 gr numune kullanılarak 40 ⁰ C’ de yapılan deneyden elde edilen süzöntü
H1-C4	>2mm boyutlu, 4 gr numune kullanılarak 40 ⁰ C’ de yapılan deneyden elde edilen süzöntü
H2-2	1-0,6mm boyutlu, 2 gr numune kullanılarak ortam sıcaklığında yapılan deneyden elde edilen süzöntü
H2-4	1-0,6mm boyutlu, 4 gr numune kullanılarak ortam sıcaklığında yapılan deneyden elde edilen süzöntü
H2-C2	1-0,6mm boyutlu, 2 gr numune kullanılarak 40 ⁰ C’ de yapılan deneyden elde edilen süzöntü
H2-C4	1-0,6mm boyutlu, 4 gr numune kullanılarak 40 ⁰ C’ de yapılan deneyden elde edilen süzöntü
H3-2	<0,15mm boyutlu, 2 gr numune kullanılarak ortam sıcaklığında yapılan deneyden elde edilen süzöntü
H3-4	<0,15mm boyutlu, 4 gr numune kullanılarak ortam sıcaklığında yapılan deneyden elde edilen süzöntü
H3-C2	<0,15mm boyutlu, 2 gr numune kullanılarak 40 ⁰ C’ de yapılan deneyden elde edilen süzöntü
H3-C4	<0,15mm boyutlu, 4 gr numune kullanılarak 40 ⁰ C’ de yapılan deneyden elde edilen süzöntü

Deneyler sonucunda elde edilen 12 adet örnekte yapılan Baryum ve Sülfat çözünürlüğü analizlerinde, Baryum için en düşük konsantrasyonun 0,227mg/L,en yüksek ise 4,758 mg/L olduğu görülmüştür. Sülfatta ise bu değerler 3.67-10.83 mg/L arasında değişmektedir. Hem baryum hem de sülfat konsantrasyonları dikkate

alındığında H3-C4 nolu örnekte çözünmenin en yüksek olduğu görülmüştür. Bu örnek 40⁰C’ de, pH₅, <0,15mm tane boyutluve 44 saat boyunca çalkalayıcıda işleme tabi tutularaküretilmiştir.Yapılan analizlerin sonuçları aşağıdaki Tablo 3.25’de sunulmuştur.

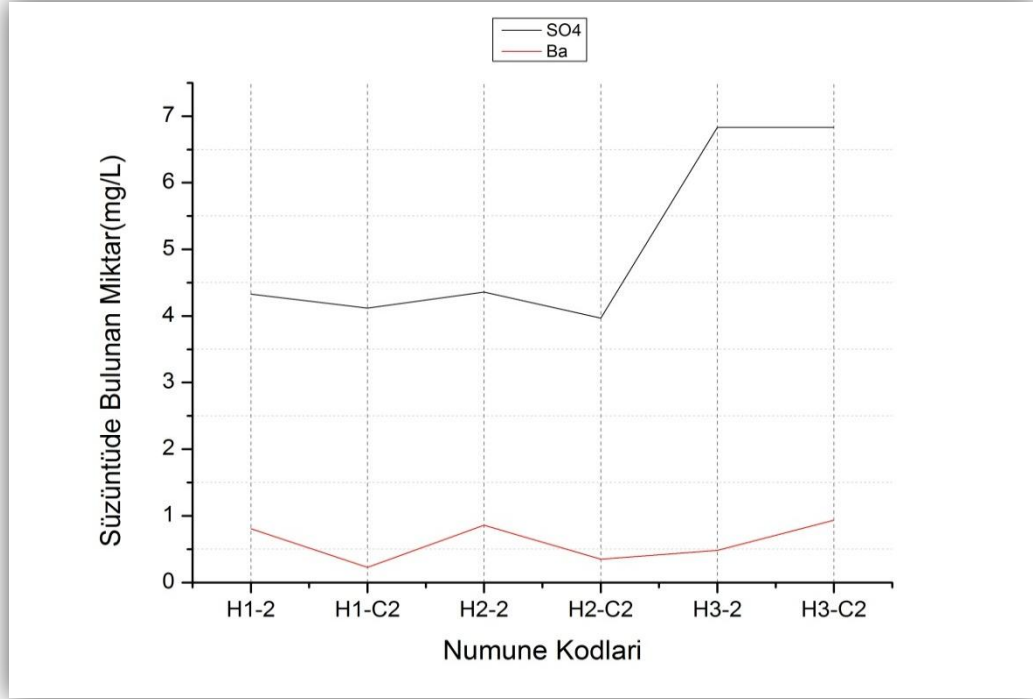
Tablo 3.22:pH₅ için yapılan iyon kromatografisi ve baryum analizi sonuçları.

Numune Kodları	SO ₄ ⁻² [mg/L]	Ba ⁺² [mg/L]
H1-2	4,33	0,805
H1-4	6,72	0,94
H1-C2	4,12	0,227
H1-C4	3,67	4,104
H2-2	4,36	0,859
H2-4	7,33	3,415
H2-C2	3,97	0,35
H2-C4	4,26	0,553
H3-2	6,83	0,482
H3-4	10,83	0,396
H3-C2	6,83	0,932
H3-C4	7,99	4,758

Elde edilen bu sonuçlar ile çözünürlüğe etki eden etkenler sorgulanmıştır. Aşağıdaki başlıklarda bu etkenler ve çözünürlüğe olan etkileri açıklanmaya çalışılmıştır.

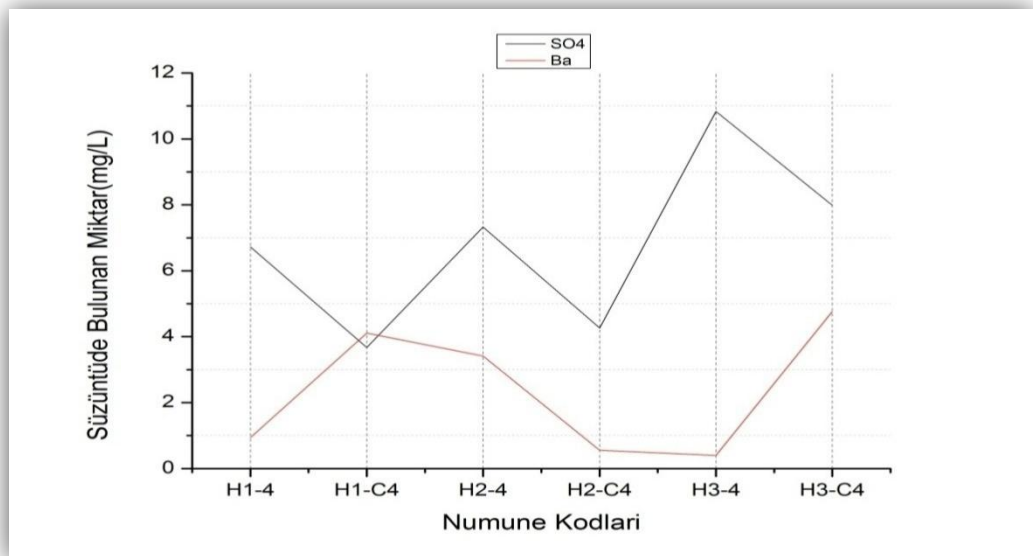
3.3.1. Sıcaklık Etkisi

Süzüntüde bulunan sülfat ve baryum miktarlarından yola çıkarak sıcaklığın çözünürlüğe olan etkisini gözlemlemek amaçlı aşağıdaki grafikler çizilmiştir.



Şekil 3.5: 2 gr mineral kullanılmış, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde sıcaklık etkisi.

Şekil 3.5’da görüldüğü gibi sıcaklık arttırıldığında >2mm ve 1-0,6 mm boyutlu minerallerde çözünme azalırken; <0,15 mm boyutlu mineralde baryum çözünürlüğünde artma, sülfat değerinde sabitlik görülmüştür.

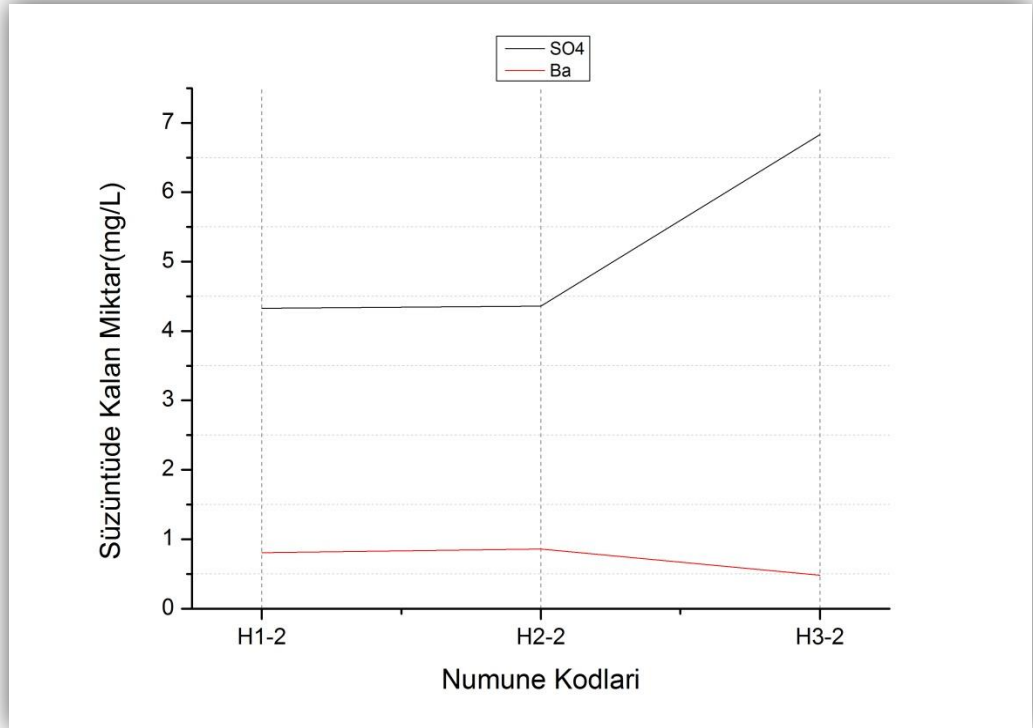


Şekil 3.6: 4 gr mineral kullanılmış, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde sıcaklık etkisi.

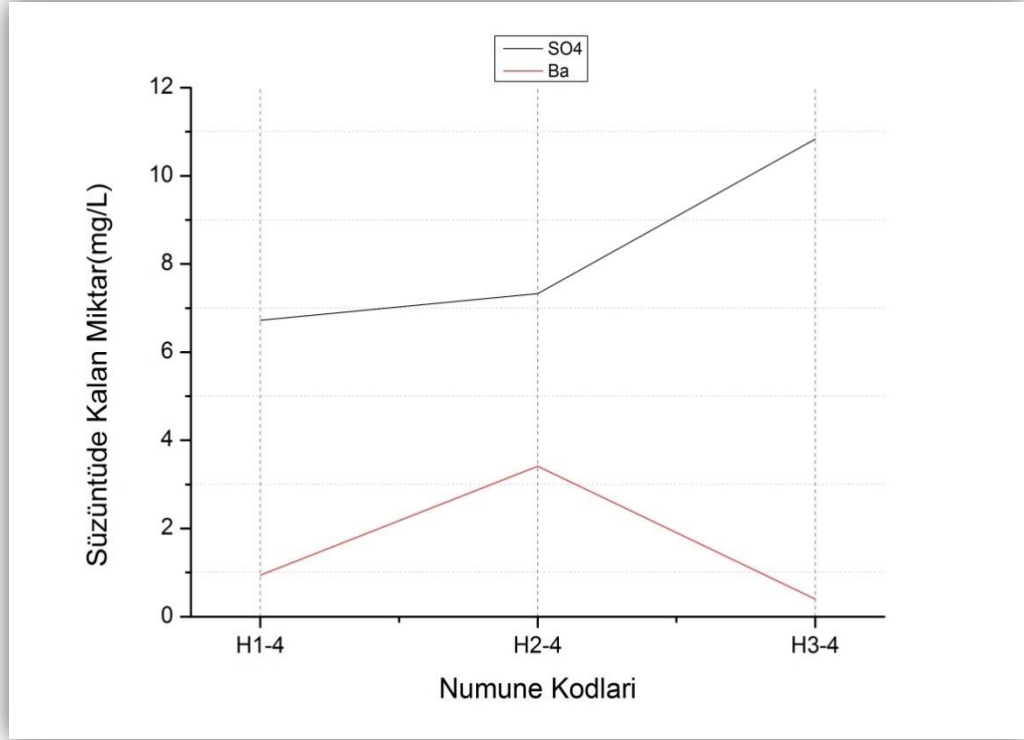
Şekil 3.6 incelendiğinde sülfat çözünürlüğünün sıcaklık artışıyla ters orantılı olduğu görülmektedir. Baryum çözünürlüğünde >2mm ve <0,15mm boyutlu minerallerde sıcaklık artışıyla çözünürlük artarken; 1-0,6 mm boyutlularda ise tam tersi olduğu görülmektedir.

3.3.2. Mineral Boyutunun Etkisi

Süzüntülerle yapılan deneysel çalışmalarla elde edilen verilere mineral boyutunun etkisi tekrar araştırılmıştır.

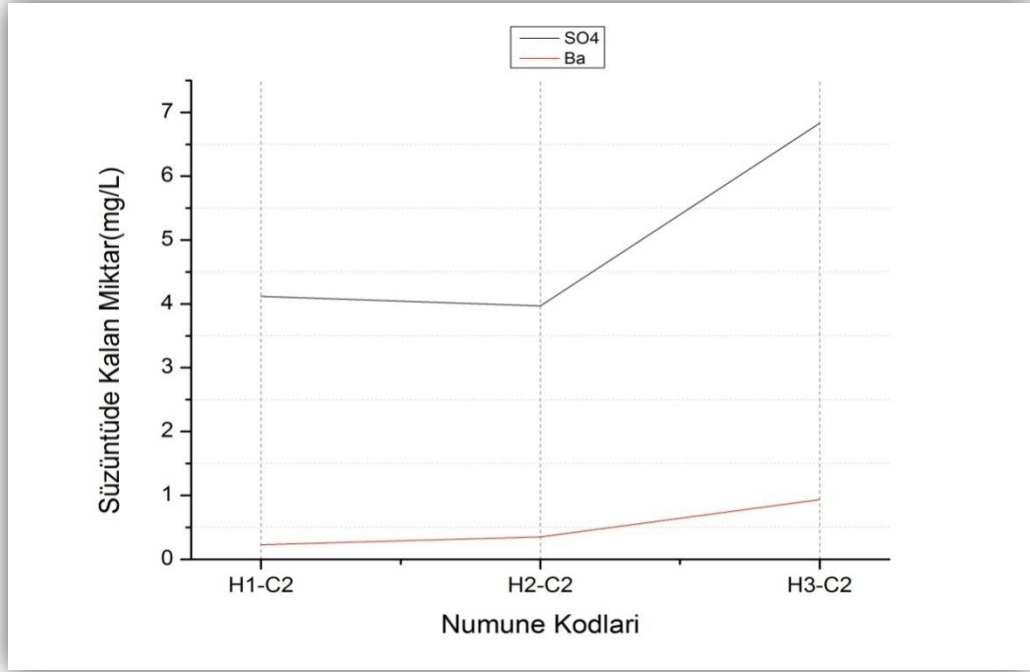


Şekil 3.7: Odasıcağıında ve 2 gr mineral kullanılmış, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde mineral boyut etkisi.



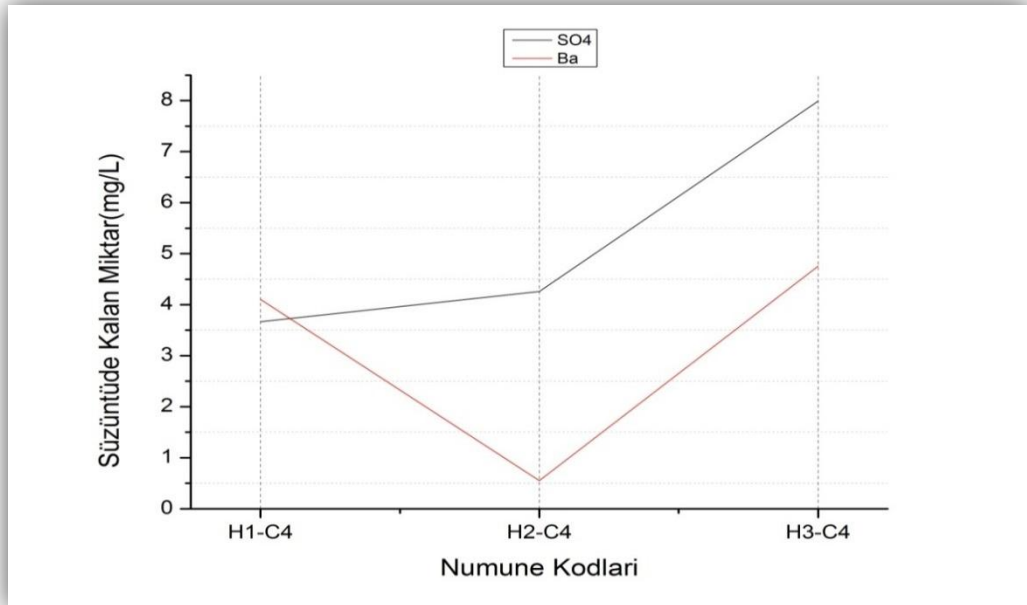
Şekil 3.8: Odası sıcaklığında ve 4 gr mineral kullanılmış, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde mineral boyut etkisi.

Oda sıcaklığında yapılan deneyler sonucunda elde edilen süzüntülerin sülfat ve baryum içerikleri ile elde edilen yukarıdaki iki grafikte görüldüğü üzere; 2 gr numune miktarıyla yapılan deneysel çalışmada boyut küçüldükçe sülfat miktarında artış; baryum miktarında azalma görülmüştür. 4 gr numune miktarı ile yapılan çalışmada ise, boyut küçüldükçe sülfat miktarında artış; baryum miktarında, 1-0,6mm boyutlularda >2mm'ye göre artış görülürken <0,15mm boyutlularda ise azalma görülmüştür.



Şekil 3.9: 40⁰C' de ve2 gr mineral kullanılmış, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde mineral boyut etkisi.

Yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi çözünürlük mineral boyutu küçüldükçe artmıştır.



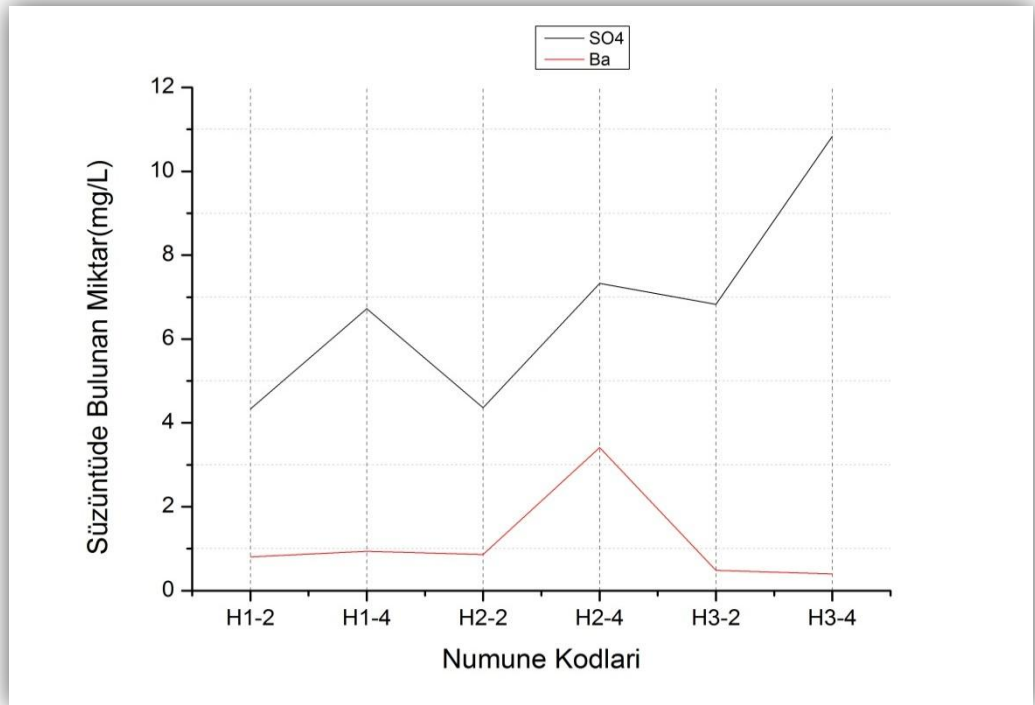
Şekil 3.10: 40⁰C' de ve4 gr mineral kullanılmış, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde mineral boyut etkisi.

Şekil 3.10’da sunulan grafiği incelediğinde ise, mineral boyutu küçüldükçe sülfat çözünürlüğünde artış gözlemlenirken; baryum çözünürlüğünde ise önce azama sonra artış görülmüştür.

Sonuçolarak 2 gr numune miktarlı ile yapılan çalışmalarda hem ortam sıcaklığında hem de 40⁰C’de yapılan çalışmalarda boyut küçüldükçe çözünürlük artmış olduğu görülmektedir. 4gr numune miktarı ile yapılan çalışmalarda ise iki sıcaklıkta da boyut küçüldükçe sülfat çözünürlüğünde artış görülürken; baryum çözünürlüğünde önce artış sonra azalma görülmüştür.

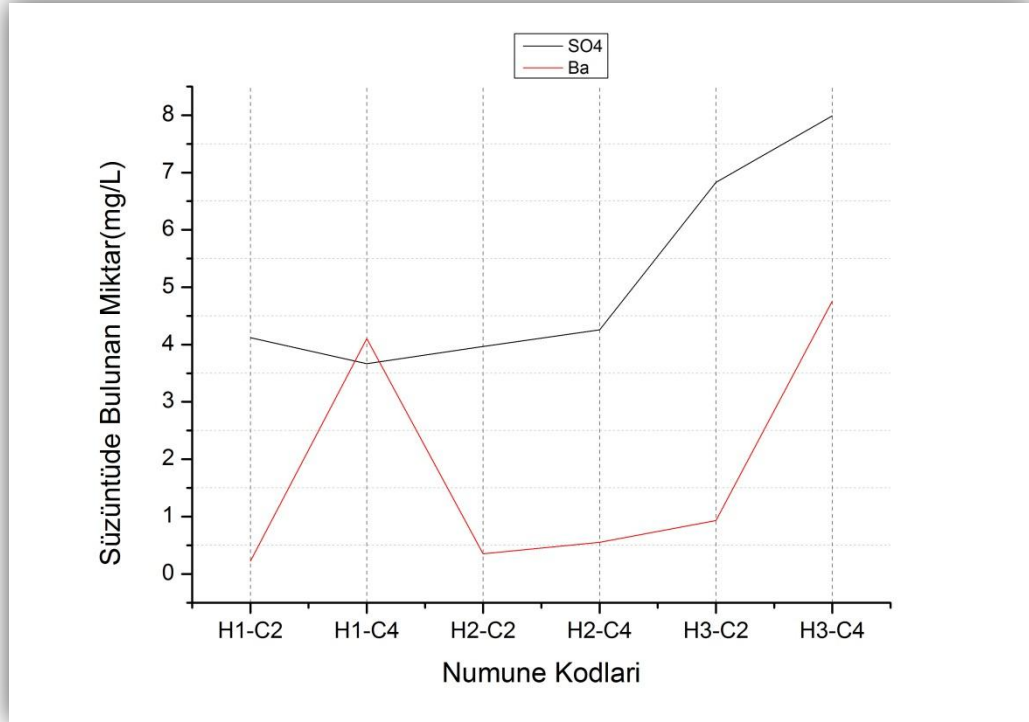
3.3.3. Mineral Miktarının Etkisi

Aşağıda mineral miktarını ve çözünürlükle ilgili grafikler sunulmuştur (Şekil 3.11 ve Şekil 3.12).



Şekil 3.11: Oda sıcaklığında, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde mineral miktarı etkisi.

Şekil 3.11’de görüldüğü üzere genel olarak oda sıcaklığında mineral miktarı arttırıldıkça çözünürlük artmıştır.



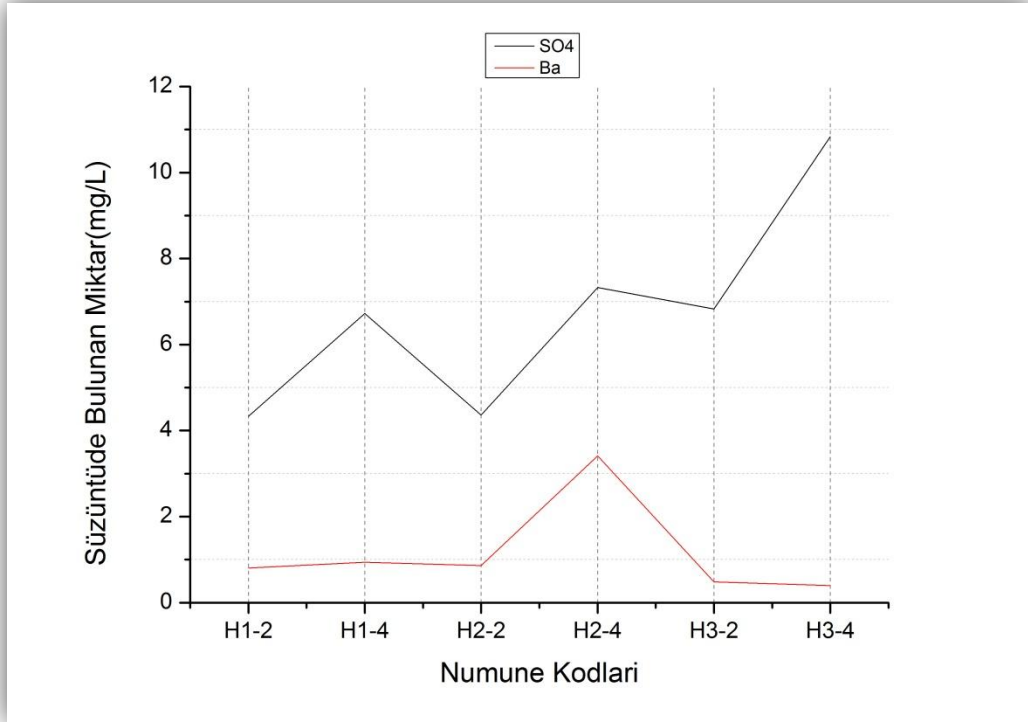
Şekil 3.12: 40⁰C’ de, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde mineral miktarı etkisi.

Yukarıdaki grafikte ise genel olarak mineral miktarı arttırıldığında çözünürlük artmıştır.

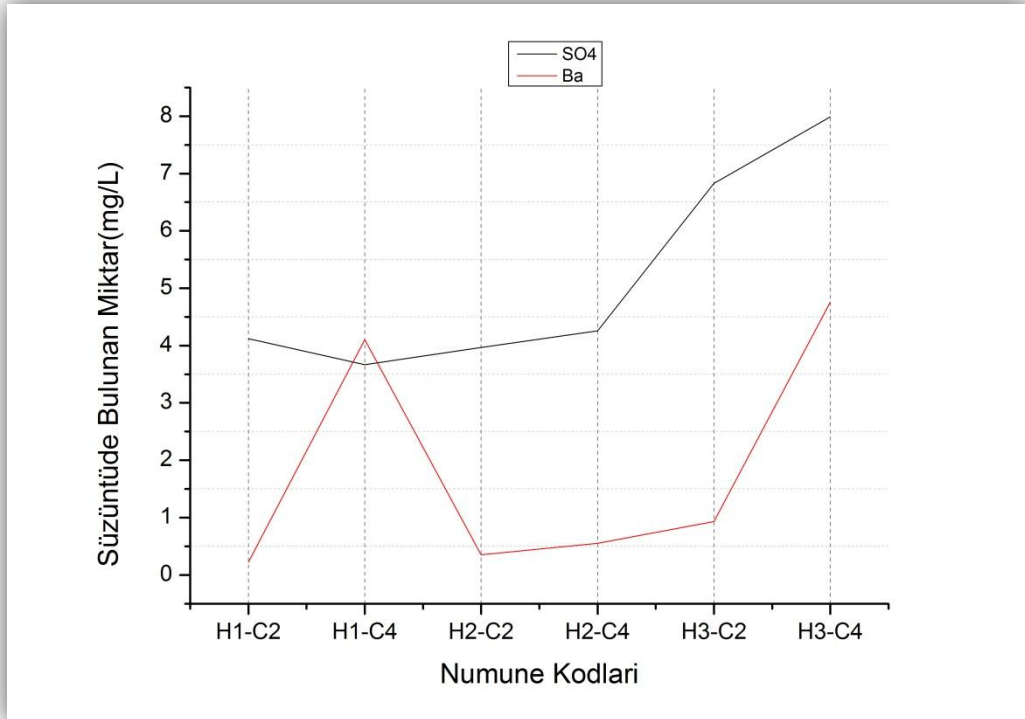
Sonuç olarak her iki koşulda da mineral miktarı artışı çözünürlüğü arttırmıştır. Ancak burada önemli olan % çözünürlükte artış olup olmadığıdır. Grafiklerden bunu gözlemlenemediği için % çözünürlüklerle yapılan kıyaslama dikkate alınmıştır.

3.3.4. Sürenin Etkisi

Sürenin etkisi süzüntülerden elde edilen verilerle tekrar irdelenmiş ve aşağıdaki grafikler elde edilip yorumlanmıştır.



Şekil 3.13: Oda Sıcaklığında, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde sürenin etkisi.



Şekil 3.14: 40°C' de, Sülfat ve Baryum analizi yapılan örneklerde sürenin etkisi.

Her iki grafik de incelendiğinde süre attıkça çözünürlükte genel bir artış gözlemlenmiştir.

Yapılan deneylerde elde edilen baryum miktarına karşılık gelmesi beklenen teorik sülfat konsantrasyonları ve ölçülen sülfat konsantrasyonları Tablo 3.22’de gösterilmiştir.

Tablo 3.23: Baryum analizleri sonucundan hesaplanan ve ölçülen sülfat konsantrasyonları.

Numune Kodları	Olması Beklenen SO_4^{-2} Miktarı [mg/L]	Ölçülen SO_4^{-2} Miktarı [mg/L]
H1-2	0,888275862	4,33
H1-4	1,037241379	6,72
H1-C2	0,250482759	4,12
H1-C4	4,528551724	3,67
H2-2	0,947862069	4,36
H2-4	3,768275862	7,33
H2-C2	0,386206897	3,97
H2-C4	0,610206897	4,26
H3-2	0,531862069	6,83
H3-4	0,436965517	10,83
H3-C2	1,028413793	6,83
H3-C4	5,250206897	7,99

Bu tabloda bulunan sülfat değerleri kıyaslandığı takdirde değerlerin farklı olduğu görülmektedir. Bu tablodaki sülfat değerleri, süzüntüde bulunan baryum miktarından yola çıkarak çözünme reaksiyonu ışığında hesaplanan sülfat değerleridir. Bu farklılığın nedenini şöyle açıklanabilir:

- Öncelikle baritin su içerisinde çözünme reaksiyonunun çift yönlü olduğunu bilinmektedir.
- Ayrıca bu reaksiyonun bir denge mekanizması içinde hareket etmesi beklenir.
- Çözünmeyi arttırıcı etkiler ortadan kalktığı takdirde (sıcaklık gibi) çözünme dengesinin yeniden kurulması gerekir.
- Bu etkenler ışığında baryum analizleri sülfat analizlerinden daha sonra yapıldığı için sıcaklık etkeni ortadan kalktığından yeni bir çözünürlük dengesi kurulmuş ve değerler bu nedenle farklılık gösterdiği söylenebilir.

- Ayrıca deneyler süresince yapılan, son ölçülen pH değerlerinin, sülfat ve baryum analizlerine başlanmadan tekrar ölçülen pH değerleri ile farklılık gösterdiği görülmüştür. Bu farklılık azalma yönündedir ki; bu da belirtilen çözünürlük dengesinin tekrar kurulması ile ilgilidir.
- Ayrıca deneylerden elde edilen süzüntülerden, sonraki deneyler için saklananlarda belli bir süre sonra barit çökelekleri de gözlenmiştir. Yine bu da çözünürlük dengesini destekleyen bir gözlemdir.

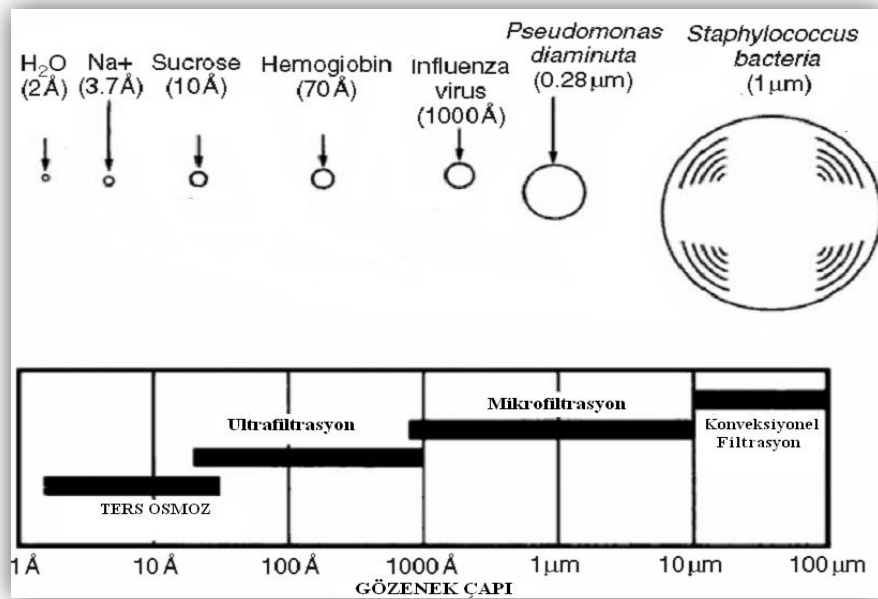
4.İÇME SULARINDA SÜLFAT GİDERİM METODLARI

İçme sularında sülfat giderimi için dört temel yöntem mevcuttur. Bunlar; ters ozmos, damıtma, iyon değiştirme ve kimyasal çöktürme yöntemleridir. Su yumuşatıcıları, karbon filtreler ve tortu filtreleri sülfatı gidermezler. Su yumuşatıcıları sadece magnezyum veya kalsiyum sülfatı daha yumuşak olan sodyum sülfata dönüştürürler.

4.1.Ters Ozmos(RO)

1970'lerden bu yana tüm dünyada su arıtımında membran teknolojileri kullanılmaktadır. Bugün yüzlerce üretim prosesinde, atık su arıtımı ve su saflaştırma işlemlerinde düşük işletme maliyetleri ile efektif arıtımı mümkün kılan membran teknolojileri mevcuttur.

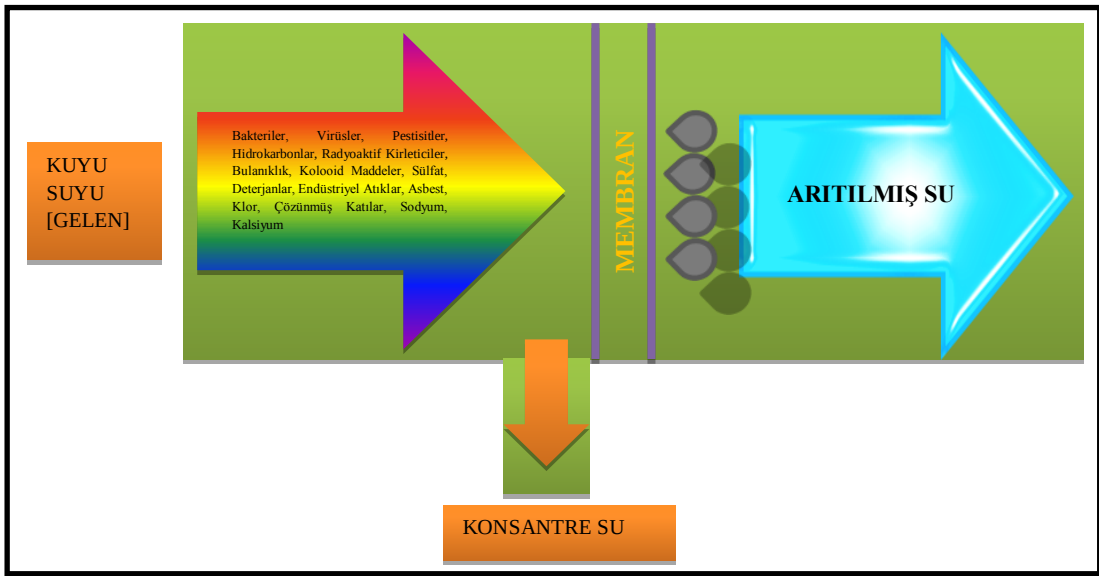
Bunlardan kuyu suyu arıtma işlemlerinde kullanılan RO, mümkün olan en hassas filtrasyon prosesidir. RO sistemi suda çözünmüş iyon halindeki katyonların ve anyonların bile sudan ayrıştırılabilmesini sağlar. Aşağıdaki şekilde su molekülü ile diğer impüritelerin kıyaslanması görülmektedir [Baker, 2004].



Şekil 4.1: Su molekülü ve diğer impüritelerin boyutlarının karşılaştırılması.

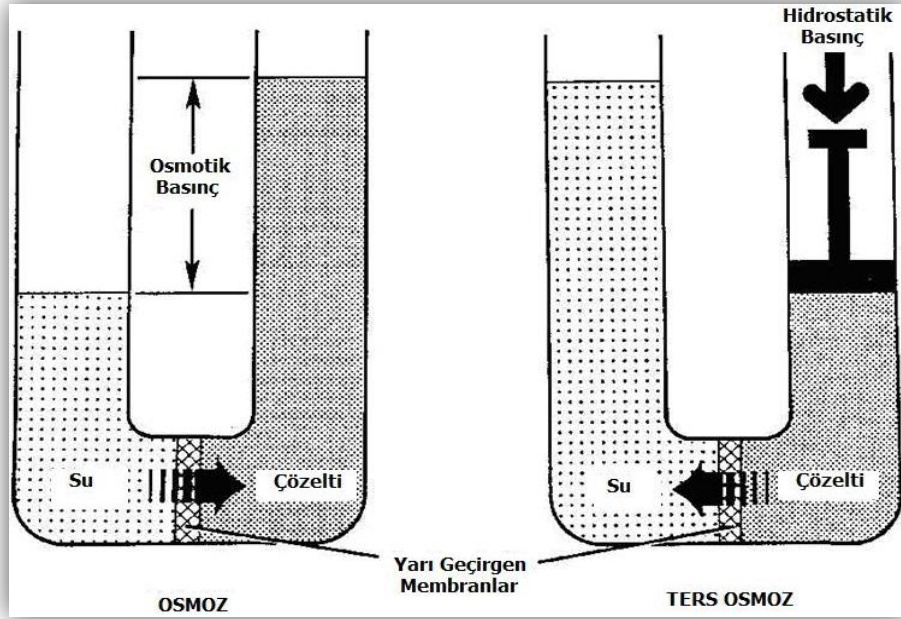
RO sistemlerinde ana ekipman olarak yarı geçirgen membran kullanılır. Suyun, membranın diğer tarafına basınç yardımıyla geçirilebilen kısmı büyük ölçüde saflaştırılırken geçemeyen kısım, konsantre hale gelerek safsızlıklar ile beraber atık hattına gönderilmektedir. Su, oda sıcaklığında (20 – 30 °C) doğadaki en küçük çaplı moleküllerden biridir. Ters ozmos sistemler özellikle suda çözünür halde bulunan sudan daha büyük molekülleri reddeder. Şekil 4.2.'de çalışma prensibi görülmektedir[Öztürk, 2009].

RO sistemleri genel olarak yatay akış prensibine göre çalışır ve yatay akışın membran yüzeyinde sürekli bir temizleme etkisi vardır.



Şekil 4.2: Ters ozmos sisteminin çalışma prensibi.

Ters Ozmosprosesinde, sıvının membranın diğer tarafına geçirilebilmesi için bir itme gücüne ihtiyaç vardır. Gereken itme gücü ise pompa basıncı ile elde edilir. Basınç yükseldikçe itme gücü artar. Ayrıca itme gücü, membranın üzerinde kalan sıvının konsantrasyonu arttıkça sıvının membranın diğer tarafına geçirilmesi sürecinde de artmaktadır. Şekil 4.3'de osmotik basınç şeması görülmektedir [Web 1, 2013].



Şekil 4.3: Osmotik basınç şeması.

RO sisteminin en önemli avantajı, iyon mertebesinde filtrasyon yaparak sudaki sertlik ve alkalinite gibi parametrelerin yanı sıra tüm diğer çözünmüş tuzların da büyük ölçüde giderilmesini sağlamaktır. İçerdiği yüksek tuzluluk nedeniyle kullanma ve içme suyu için uygun olmayan acı su, kuyu suyu ve deniz suyundan, RO yöntemiyle yüksek kaliteli su elde edilebilmektedir.

RO, saflaştırılacak olan akışkanların içinden geçmesine izin veren ancak kalan kirleticileri tutan yarı geçirgen nitelikte bir membran ile çalışır. Çoğu RO teknolojileri membranın sürekli olarak kendi kendini temizlemesini mümkün kılan çapraz akış prensibinden faydalanır. Akışkanların bir kısmı membrandan geçerken kalan kısmı ileriye doğru devam ederek membran yüzeyinde tutulmuş olan maddeleri süpürür.

RO bakteri, tuzlar, şeker, proteinler, partiküller, boyar maddeler ve 150-200 dalton mertebesinde ve daha büyük molekül ağırlığına sahip diğer maddeleri giderebilir. RO ile iyon giderme verimi partikül yüklerinin etkisi ile artar. Bunun anlamı, tuzlar gibi iyonik yüke sahip olan çözünmüş iyonların membran tarafından giderilmesi, organikler gibi yüksüz maddelerin giderilmesine göre daha yüksek verimle gerçekleşir. Partikülün boyutu ne kadar büyük ve iyonik yükü ne kadar yüksek ise RO membranı tarafından giderilmesi o kadar verimlidir.

Membran maliyeti bir RO veya UF cihazının maliyetinin % 15-40 arasında değişen bir oranına tekabül etmesinden dolayı membran seçiminin dikkatli yapılması zorunludur. Pek çok membran tipi mevcuttur ve her biri kendine has niteliklere sahiptir. Membran seçiminde; kimyasal maddelere tolerans, mekanik uygunluk, yıkama bilirlilik, kirleticileri giderme performansı, akış performansı ve maliyet dikkate alınmalıdır.

Diğer mekanik cihazlarda olduğu gibi, çapraz akış filtrasyon cihazları da tasarım ve kullanılan malzeme birbirini tam olarak karşıladığında en verimli şekilde çalışabilir. Doğru membran seçildikten sonra, uygun çapraz akış değerleri, basınçları ve ürün suyu verimlerini temin eden bir tasarım yapılması gereklidir. İyi bir tasarım neticesinde istikrarlı bir performansa sahip, daha az sıklıkta membran temizlenmesi veya değiştirilmesini gerektiren, makul miktarlarda enerji tüketen ve asgari seviyede işletme takibine ihtiyaç gösteren bir cihaz ortaya koyacaktır.

Bu hususların çoğunun gerçekleşmesi, aynı zamanda çapraz akış ünitesinin giriş suyunun bir ön arıtmaya tabi tutulması ile mümkün olabilir. Membran arıtımı öncesine suyu uygun şekilde şartlandırarak ekipmana yapılacak yatırım, toplam maliyete oranla çok daha düşük kalmakla birlikte sağlayacağı yüksek fayda nedeniyle oldukça önemli bir yatırım olacaktır.

Girişte 5 mikrona kadar sudaki çözünmeyen maddeleri sudan ayırmaya yönelik olarak kartuş veya torba filtre kullanılması bir zorunluluktur. Aynı zamanda bulanıklığı giderecek ve demir, mangan gibi okside olmuş metalleri filtre edebilecek çok katmanlı filtrelerin kullanımı çoğu zaman faydalıdır, benzer şekilde tuzları çözünür halde tutmak için asit ve antiskalant veya biyolojik üreme sonucu oluşacak tıkanmayı (biofouling) engellemek için biyosiddozlanması amacıyla dozaj pompalarının kullanılması gereklidir. Giriş suyunun niteliğine bağlı olarak, çöktürme tankları veya aktif karbon filtreler gibi ön arıtma ünitelerinin kullanımı da söz konusu olabilir.

İyi bir ön arıtma ile çapraz akış prensibi ile çalışan RO cihazındaki membran öngörülenden daha fazla bir işletme yükü getirmeyecektir. Bunun sonucu optimum performans ve en düşük birim maliyet olarak ortaya çıkacaktır.

Çapraz akış filtrasyonu, özellikle 0,1 mikrondan daha küçük boyuta sahip çözünmüş safsızlıkların gideriminde benzersiz bir filtrasyon ve saflaştırma kabiliyetine sahiptir. Çapraz akış prosesi sürekli olarak membran yüzeyini süpürerek tutulan safsızlıkların birikmesini engelleyerek membranfiltrasyon proseslerini etkin

kılmaktadır. Başarılı bir işletme, iyi membran seçimine, cihaz tasarımına ve ön arıtmaya dayalıdır.

Bu yöntem aşağıdaki sanayi dallarında kullanılmaktadır[Ünlü ve Özyetiş, 2008] ;

- Deri Sanayi : KOI % 99, Azot % 98 ve fosfor ise % 100 oranında giderilebilmektedir.
- Çelik Sanayi :Klasikmetodlarla giderilemeyen yüksek iletkenliğe sahip atık su arıtılmaktadır.
- Metal Kaplama Sanayi: Verimliliği oldukça yüksek olup, atık su %95 oranında geri kazanılabilmektedir.
- Meyve Suyu Sanayi : Tersozmos metoduyla konsantre meyve suyu üretmek mümkün olmaktadır. İşlem sonucu oluşan su, sulama amacıyla kullanılabilir.
- Fosforik, Sülfürik, Hidroklorik ve Asetik Asit Üretimi: Üretim esnasında oluşan asidin konsantre hale gelmesinde kullanılmaktadır.
- Zeytinyağı Üretimi : Atık sudaki KOI değeri oldukça yüksektir. Yağ içindeki organik maddeleri gidermek amacıyla kullanılmaktadır. Arıtılan su sulama amacıyla kullanılmaktadır.

Ters ozmos Sisteminin arıtmada son derece etkili bir yöntem olmasının yanı sıra işletmeler açısından bazı dezavantajlarının olduğu da bir gerçektir.

- Ters ozmos Sisteminin avantajları[Ünlü ve Özyetiş, 2008] ;
 - Tesis ilk yatırım maliyeti düşüktür.
 - İnsan müdahalesine gerek olmadan tam otomatik olarak çalışır.
 - İşletme masrafı ve enerji sarıyatı düşüktür.
 - Üniteleri her açıdan korozyona karşı dayanıklıdır.
 - Son teknoloji ile üretilmiş olup, mikroprosesör kumandalıdır.
- Ters ozmos Sisteminin dezavantajları[Ünlü ve Özyetiş, 2008] ;
 - Arıtma sonucunda sistemden çıkan suyun yaklaşık % 35-40'ı sisteme giren sudan daha yoğun bir kirliliktedir.

–Çıkan suyun istenilen değerlerde olması için giriş suyu özelliklerinin mümkün olduğunca sabit olması/tutulması gerekmektedir.

Ters ozmos yöntemi ile arıtım, ticari olarak ilk kez 1968 yılında kullanılmıştır ve son 20 senedir çok ciddi bir yükseliş göstermiştir[Web 8, 2013].

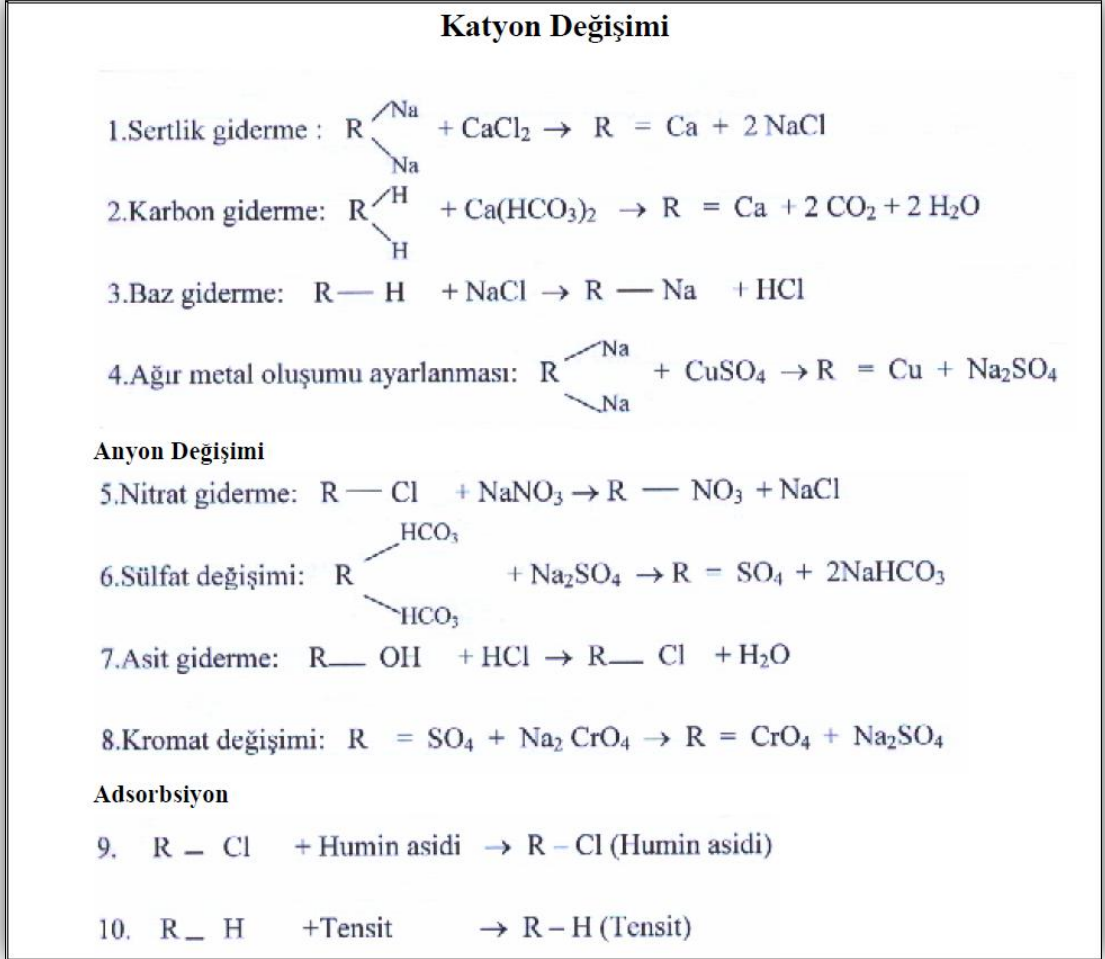
Bu fark edilir ciddi gelişimde yapılan çalışmaların etkisi büyüktür. Literatürde ters ozmos yöntemi ile alakalı birçok çalışma bulunmaktadır. PenateandRodriguez, 2012, ters ozmos yöntemiyle deniz suyu arıtımı teknolojilerinin tasarımında bugünkü ve gelecekteki eğilimleri incelemişlerdir [PenateandRodriguez, 2012]. Bu çalışma, bu alanda en önemli yeniliklerin ve gelecekteki eğilimlerin kapsamlı bir araştırmasıdır. Afonso et al., 2004, içilebilir su üretimi için ters ozmos yöntemiyle yeraltı suyu arıtımının teknik ve ekonomik olarak uygulanabilirliğini araştırmışlardır [Afonso et al., 2004]. Johnston,1975 ağır metal katyonlarının ters ozmos giderimini incelemiştir ve selülöz asetat ters ozmos membranlarını kullanarak çeşitli metal klorürlerin seçici giderimini tanımlamıştır [Johnston, 1975].

4.2. İyon Değiştiricilerle Sülfat Giderimi

İyon değiştiriciler, değişim süresince çözeltilerden iyonları alıp aynı miktarda başka iyonları çözeltiliye veren sistem parçalarıdır. Bu değişim, sadece aynı yüklü iyonlar arasında gerçekleşebilir. Bu sebeple katyon değiştiriciler sadece katyon, anyon değiştiriciler sadece anyon değiştirebilirler. İyon değiştiriciler ve değişim olgusu prensipte modern teknolojinin bir buluşu değil, aksine doğada kendini gösteren bir döngüdür. Bitkilerin özümleme yapma özellikleri ile topraktaki tuzun oluşumu iyon değişimi olayına örnek olarak verilebilir[Kühne, 1973] . İyon değişimi, arıtılması istenen işlenecek suyun içi reçine dolu bir sütundan geçirilmesi ile gerçekleşir. Bu yöntem, içme suyu elde edilmesinde birçok ülkede yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzdeki iyon değiştiricileri sayesinde, sertlik, tuz miktarı, nitrat, sülfat, organik madde, ağır metal oranları büyük kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Şekil 4.4’ de anyon ve katyon değiştiricilerdeki reaksiyonlar görülmektedir[Deda, 1998].

Bu yöntemin uygulamaya geçtiği ilk zamanlarda iyon değiştiricisi olarak silikat doğal ürünleri kullanılmıştır. Daha sonra sentetik maddeler kullanılmaya başlanmış

ve iyon değiştirici sistemlerde oldukça başarılı sayılabilecek teknolojik gelişmeler yaşanmıştır. Bugün kullanılan iyon değiştiricilerin ana maddesi polistirel ve poliakrilik yani polimerizasyon maddeleridir. Bu maddeler kompakt ve yüksek sıcaklıklarda şekil bozulmasına karşı dayanıklı bir yapıya sahiptirler.

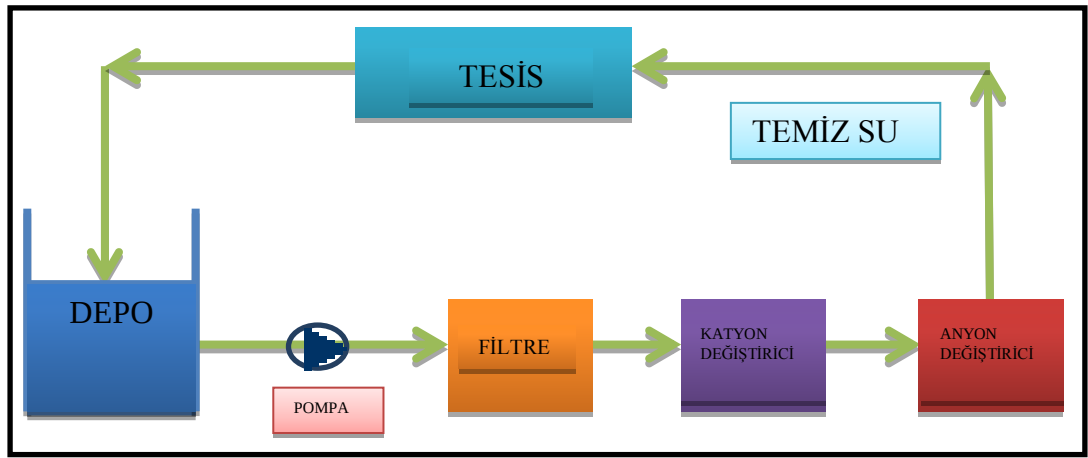


şekil 4.4: Kasyon, anyon ve adsorbsiyon reaksiyonları.

4.2.1. İyon Değişim Teknikleri

Dolaşıma sokulmak istenen acı veya tuzlu su bir kapta toplanır. İşlenmemiş su, değişim reçinesinin korunması amacıyla bir filtreye pompalanır. Temizlenmiş su işlenmemiş suda bulunan ve su iyonları ile değiştirilen (Na^+)ve (NH_4^+) gibi kasyonları barındıran kasyon değiştirici tarafından çözülür. Daha sonra su bu değiştiriciyi bazdan arındırılmış olarak terk eder ve anyon değiştiriciye geçer. Bazdan arındırılmış su bütün asitlerin güçlü sulandırılmış halidir. Anyon değiştirici

bu asitlerin bütün anyonlarını hidroksil anyonları ile değiştirir. Tuzdan arındırılmış su anyon değiştiriciyi terk eder ve suyun kalitesi devamlı olarak kontrol edilir. Tesisin çıkışında iletkenlik yükselmişse yorgun iyon değiştiricisi rejenere edilmelidir. Anyon değiştiricinin rejenerasyonu sodyum hidroksit, katyon değiştiricinin rejenerasyonu ise asit ile yapılır(Şekil 4.5). Rejeneratörler yok edilen maddeleri ve rejenerasyon madde fazlasını içlerinde barındırırlar. Bunlar çok konsantre az hacimli atık sular oluştururlar ve bir atık tesisine gönderilmelidirler. Aynı zamanda bir filtrenin temizleme suyunun da atık su tesisine gönderilmesinde yarar vardır[Hartinger, 1977].



Şekil 4.5: İyon değiştirici üzerinde su dolaşımının şematik gösterimi.

Verimli bir iyon değiştirici tesis kurulabilmesinde göz önünde bulundurulması gereken en önemli faktörler ekonomik işletme ve güvenlidir. Eski teknoloji ve konstrüksiyonların yüksek yatırım ve işletme maliyetlerinin yanı sıra büyük miktarda rejenerasyon maddesi israfına neden olacağı unutulmamalıdır[Kühne, 1973] .

4.3. Damıtma Yöntemiyle Sülfat Giderimi

Damıtma yöntemi daha çok tuzlu sulardan tuz ve içme suyu elde edilmesinde kullanılmaktadır. Suyun (gaz ya da katı) hal değişimi özelliğini kullanarak değişen fazını ayırmak için termal araç kullanılan proseslerdir. Amaç, fiziksel olarak tuz çözeltisinden suyu buharlaştırarak ayırmak ve daha sonra tekrar sıvı forma dönüştürerek toplamaktır. Bu sistemler için termal enerji ya da güneş enerjisi kullanılmaktadır. 80'lerden önce damıtma tuzsuzlaştırması (DT) deniz suyu arıtımı

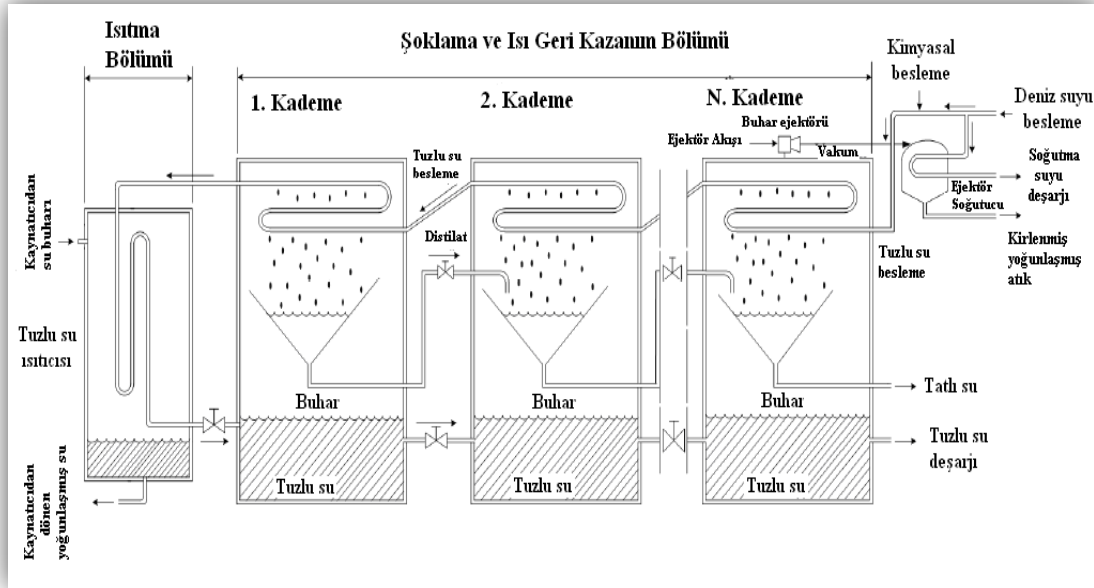
için en popüler yöntem olmuştur. Ticari olarak kullanılan ilk deniz suyu arıtma prosesleri olmasının yanında dünyada deniz suyu arıtım proseslerinin %65’lik kısmını halen bu prosesler kullanılarak yapılmaktadır. Termal kısmına ek olarak damıtma prosesleri sık sık daha düştük sıcaklıklarda da buharlaştırmayı arttırmak için vakum uygulamasıyla birleştirelmiştire.

4.3.1. Çok Kademeli Şok Damıtma (Multi - Stage Flash Distillation-MSF)

MSF, ilk kez 1950’lerde geliştirelen fakat gelişimi 1980’lerin ortalarından beri önemli derecede yavaşlayan çoğunlukla büyük ölçek kapasitesinde kullanılan en basit ve en güvenilir olan tuzsuzlaştırmaprosesidir[Artüz, 1990], [El-NasarandQmhiyeh, 1995], [Udono, 2005]. MSF suyun buharlaştırılması ve yoğunlaştırılması esasına dayanan bir damıtma prosesidir. Buharlaştırma ve yoğunlaştırma adımları MSF’de birbirleriyle bağlantılıdır. Su geri dönüşümünü maksimize etmek için, bir MSF biriminin her bir aşaması ardışık olarak daha düştük basınçlarda işletilmektedir. Buharlaştırma boyunca uygulanan enerji yoğunlaştırmada değerlendirilir[Miller, 2003], [Abdul-WahabandAbdo, 2007].

Şekil 4.6’ da çok kademeli şok damıtma tesisi şematik olarak gösterilmiştir. MSF fosil yakıtların kullanan termal bir teknolojidir[Vishwanathappa, 2005]. Dünyanın büyük bir kısmındaki tuzsuzlaştırma tesisleri bu teknolojiye dayanmaktadır [TauhaAli et al., 2011]. MSF’de, deniz suyu deniz ısıtıcısı olarak adlandırılan bir kanal içinde ısıtılır. Oluşan su buharı daha sonra kaynama ya da şoklama için azaltılmış basıncın uygulandığı yer olan bir kademe olarak adlandırılan diğer bir kanal içine akar ve burada yoğunlaşarak toplanır[Vishwanathappa, 2005]. Kanal içerisinden geçen deniz suyu ısıtma bölümüne gidene kadar su buharını yoğunlaştırmak için kullanılıp soğutma sistemlerinin kurulumu için gereken maliyeti azalmakta ve aynı kanal içinde ısıtma bölümüne gelen deniz suyu birinci kademeye geçerken aldığı ısı enerjisinin de yardımıyla buhar fazına geçmektedir. Sürekli bir döngünün olduğu bu sistemde bir kanal içerisinden besleme yapılan deniz suyu aynı zamanda yükselen su buharının kanala çarpmasıyla oluşan ısı alışverişı sonunda yoğunlaşarak toplanabilmektedir ve böylece şoklanmış su buhar her bir kademe

içinden geçen sıcaklık değıştirci tüpler üzerinde yoğunlaştırılmasıyla tatlı suya



dönüştürülür.

Şekil 4.6: Çok Kademeli Şok Damıtma Tesisinin Diyagramı.

Tipik olarak, bir MSF tesisi 4 ile yaklaşık 40 kademeden meydana gelmektedir. MSF tesisleri genellikle 4000 – 30000 m³/gün debi ile inşaa edilmekte ve 90-120°C besleme sıcaklıklarıyla işletilmektedirler. 120°C’den yüksek sıcaklıklarda işletilen tesislerde verimlilik artar, fakat bu durum metal yüzeylerin korozyona uğramasına neden olup sisteme zarar verebilmektedir[Vishwanathappa, 2005].

Batı Asya’da tuzsuzlaştırma tesislerinin % 50’si hala bir günde 8.28 milyon m³ tatlı su üreten MSF yöntemini kullanmaktadır[Udono, 2005]. Dünyanın deniz suyu arıtımı kapasitesinin %40’dan fazlasını oluşturan Orta Doğu’da da (özellikle Suudi Arabistan, Birleşmiş Arap Emirlikleri ve Kuveyt) çok kademeli şok damıtma (MSF) birimleri geniş çaplı olarak kullanılmaktadır[Miller, 2003].

Buharlaşma seviyesinin genişlemesi ve diğer tuzsuzlaştırma metotlarıyla birleşme gibi tasarım değışikliklerini kapsayan çeşitli tesis modifikasyonları denenmiştir. Bununla birlikte, işletim ve kontrol parametreleri üzerindeki çalışmalar sürekli olarak yürütölmektedir. Besleme sıcaklığı mevsimsel iklim koşullarıyla tuzsuzlaştırma tesisleri üzerinde etkili olan bir işletim parametresidir. Deniz suyu sıcaklıklarındaki değışimler deniz suyu ısıtıcısının tüplerinde bozulmalara neden olup MSF tuzsuzlaştırma tesislerinin verimliliğini etkilemektedir. Pratik olarak MSF tesisleri sırasıyla yaz ve kış işletim periyotları olarak bilinen yaz ve kış boyunca iki

farklı besleme sıcaklıklarında işletilirler. Yaz ve kış mevsimleri için tipik işletim sıcaklıkları sırasıyla 32 ve 25°C'dir[Alhazmy, 2011].

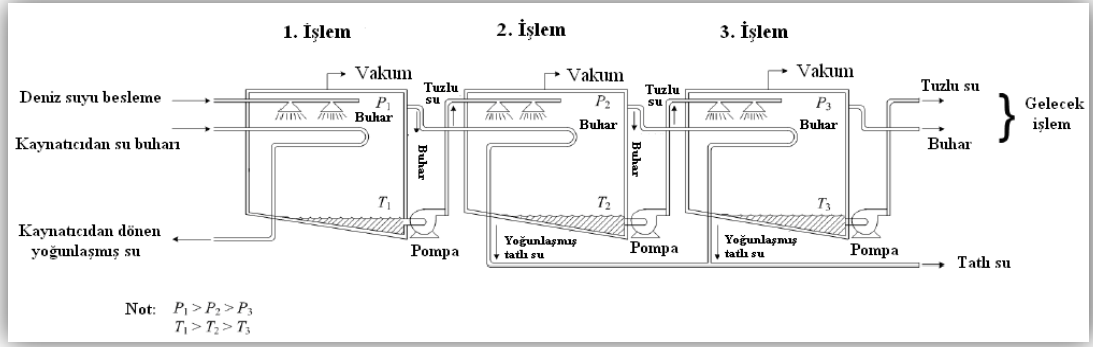
4.3.2. Çok İşlemlili Damıtma (Multi - EffectDistillation - MED)

Çok işlemlili damıtma uzun bir süredir endüstriyel amaçlı damıtma işlemleri için kullanılmaktadır. İlk su damıtma tesislerinin bazıları MED sistemini kullanılmıştır, fakat bu proses maliyet faktörü ve mukavemetindeki bozulma nedeniyle MSF üniteleri ile yer değiştirmiştir. Bununla birlikte, geçen 10 yılda, MED sistemlerindeki ilgi artmaktadır ve bir grup yeni tasarım inşaa edilmektedir. Çoğu yeni MED üniteleri daha düşük sıcaklıklarda işletilmektedir[Vishwanathappa, 2005]. MSF gibi MED'de daha düşük basınçta işletilen, birbirini takip eden işlemlerle bir seri kanal içinde meydana gelmektedir.

Bir MED tesisinde, sisteme alınan deniz suyu ilk işleme girer ve önceden ısıtılmış su buharının geçtiği tüpler üzerine püskürtülür veya ani buharlaşmayı desteklemek için ince bir film içinde buharlaştırıcı tüplerin yüzeyi üzerine dağıtılır. Oluşan su buharı ikinci işleme geçer ve burada ısı transferi sonucu yoğunlaşarak toplanır[TauhaAli et al., 2011]. Buharlaştırıcılar seri halinde yerleştirilir ve "işlem" olarak adlandırılırlar. Besleme suyu pompalanır ve ilk bölümde buharlaştırılır. Daha sonra buhar taşınır ve kalan besleme suyunun bir kısmının buharlaştırıldığı bir sonraki bölümde buharlaştırma için termal enerji olarak kullanılır. Bu olay ardışık işlem olarak devam eder[Udono, 2005].

İlk işlem içinde tüplere gelen deniz suyunun sadece bir kısmı buharlaştırılır ve kalan deniz suyu ikinci işleme beslenir. Sırasıyla bu tüpler ilk işlem içinde yaratılan buharlar tarafından ısıtılırlar. Bu buhar bir sonraki işlemde kalan deniz suyu beslemesinin bir kısmını buharlaştırmak için kullanılırken diğer kısmı tatlı su üretimi için yoğunlaştırılır ve bu işlem ardışık olarak devam eder. Tipik büyük bir tesiste 8-16 işlemci bulunur ve 2000-10000 m³/gün debiler için inşaa edilmektedir[Vishwanathappa, 2005]. Şekil 4.7'de çok işlemlili damıtma tesisi şematik olarak verilmiştir[Vishwanathappa, 2005].

Şekil 4.7: Çok İşlemli Damıtma Tesisinin Şematik Şekli.



MED prosesi, MSF prosesi popüler olana kadar geniş kapsamlı olarak kullanılmaktaydı. Ancak, % 40 - 60 arasında iyi bir geri kazanım oranına sahip olmasına rağmen, işletimi ve bakımındaki güçlükler nedeniyle günümüzde kullanımı azalmıştır[Udono, 2005].

4.3.3. Buhar Sıkıştırılmalı Damıtma (Vapor–Compression Distillation - VC)

Buhar sıkıştırma prosesleri buharlaştırmayı devam ettirmek için basınç azaltılması esasına dayanmaktadır[Miller, 2003]. Genel olarak küçük ya da orta ölçekli tuzsuzlaştırma birimleri için kullanılmaktadır. Buhar sıkıştırma damıtma tesislerinin yoğun ve etkili sistemler oldukları bilinmektedir. VC'nin esas avantajlarından biri onun basınç ve sıcaklığını kompresörle yükselttikten sonra son işlemde üretilmiş buharın yeniden kullanılmasıdır. Buhar ya mekanik (MVC) ya da termal (TVC) enerji ile sıkıştırılır[Vishwanathappa, 2005] , [TauhaAli et al., 2011].

4.3.3.1.Termal Buhar Sıkıştırma (Thermal Vapour Compression - TVC)

Termal Buhar Sıkıştırma (TVC)prosesleri pek çok durumda tesislerinde bir vakum oluşturarak en iyi verimi sağlarlar; bu yüzden kolay bir şekilde işletilebilirler. Termal buhar sıkıştırma proseslerinin kapasiteleri çok küçük miktarlardan çok geniş miktarlara değişebilmektedir. Şekil 4.8'de Termal Buhar Sıkıştırma Tesisi şematik olarak gösterilmektedir[Vishwanathappa, 2005].

MVC’de termal bir enerji kaynağı olan ısıнын yerine mekanik enerjiden yararlanılmaktadır. MVC ünitesi oteller ve endüstriler gibi 20-2000 m³/gün arasındaki küçük ölçekli deniz suyu arıtımı için uygundur. Dünyanın deniz suyu arıtım kapasitesinin yaklaşık % 4’ünde MVC yöntemini kullanılmaktadır[Udono, 2005].

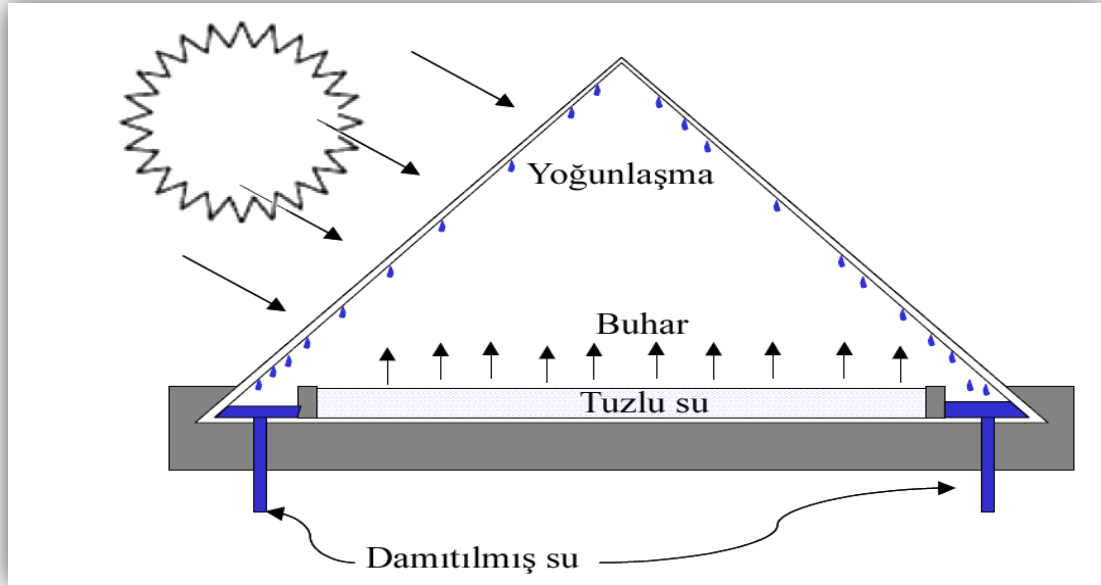
Buhar sıkıştırırmalı damıtma proseslerinin mukayesesi yapılacak olunursa, TVC sistemleri 20000 m³/gün boyutunda düzenlenirken MVC üniteleri tipik olarak yaklaşık 3000 m³/gün debilerde düzenlenebilmektedir. TVC sistemleri çok aşamalı iken MVC sistemleri genel olarak sadece bir kademeye sahiptir. Bu fark TVC sistemlerinin termal verimliliği eklenen ek kademelerle artarken MVC sistemleri kademelerin gruplarına aldırmadan aynı özel enerji tüketimine sahip olduğundan dolayı oluşmuştur. Böylece bir MVC sistemine eklenen etkilerin esas avantajı basit olarak kapasitenin artırılmasıdır[Lacoursiere, 1994].

4.3.4. Güneşsel Damıtma (Solar Distillation -SD)

Güneşsel damıtma daha küçük ölçekte olup hidrolojik döngüyü yeniden oluşturan sistemlerdir. Bir güneş damıtıcının basit tasarımı Şekil 4.12’ de gösterildiği gibi bir seraya benzemektedir [Miller, 2003]. Güneşseltuzsuzlaştırma teknolojileri deniz suyundan tatlı su üretimi için temiz işletimi olduğu için düşünülmüştür. Ayrıca, SD teknolojileri tatlı su ihtiyacı boyutuna ve varolan güneş enerjisine göre çeşitlidir ve çoktur[Nafetyet al., 2007]. Güneşsel Damıtma sistemleri esas itibarıyla pasif güneşsel damıtıcı ve aktif güneşsel damıtıcı olarak sınıflandırılmaktadır. Alandaki su derinliği, alanın materyali, rüzgar hızı, güneşsel ışıma, çevresel sıcaklık ve eğim açısı gibi çok sayıda parametre damıtıcının performansını etkilemektedir. Güneşsel damıtıcının herhangi bir tipinin verimliliği alandaki su ve iç cam yüzey geri dönüşümü arasındaki sıcaklık farklılığı ile belirlenmektedir. Pasif güneşsel damıtma sistemlerinde, güneşsel ışıma direk olarak alan suyu ile alınmaktadır ve sadece su sıcaklığını yükseltmek için enerji kaynağıdır, dolayısıyla daha düşük seviyelerde buharlaşma meydana gelmektedir. Bu nedenle aktif güneşsel damıtma sistemleri geliştirilmiştir. Burada buharlaşma oranını arttırmak ve verimliliği geliştirmek için harici şekilde alan boyunca ekstra termal enerji temin edilmektedir. Şekil 4.13’de çift etkili güneşsel damıtma sistemi şematik olarak verilmiştir[Ayala et al., 2011], [ShatatandMahkamov, 2010], [Samptkumar et al., 2010].

Güneş enerjisi bir eğimli ayna ya da plastik panel boyunca girer. Deniz suyu saydam materyaller tarafından çevrelenen siyah hatlı derin olmayan bir havzada tutulur. Plan, güneş ısısının absorplanmasıdır ve buharlaşma noktası için deniz suyunu ısıtmaktır. Daha sonra su buharı sirküle edilen hava ile şeffaf örtünün yüzeyine taşınır. Bu noktada yoğunlaşma meydana gelir ve sıvı kılıf üzerinde kalır.

Yoğunlaşmış damlacıklar panellere dökülür ve kullanım için toplanır. Tipik üretkenlik yaklaşık $2.5-3.0 \text{ L/m}^2.\text{gün}$ civarındadır[Miller, 2003].Güneşsel damıtıcılar tipik olarak % 50'den daha az verimlidir. Bu tip damıtıcılar, yaklaşık 1 m^2 'lik alan içinde her gün sadece 4 litre tatlı su üretebilirler. Bu, azaltılan yatırım maliyetinde yapının çok ucuz maddeleri kullanması için önemlidir. Buna rağmen, güneş damıtıcıların donanımı diğer yöntemlerden daha komplekstir. Diğer damıtma yöntemlerine göre diğer bir dezavantajı ise iklim koşullarına karşı hassas olmasıdır. Verimliliği arttırmak için damıtıcıların modifikasyonlarının yapılması genellikle maliyeti arttırmaktadır[Miller, 2003]. Aşağıda güneşsel damıtmanın şematik şekli sunulmuştur [Miller, 2003].



Şekil 4.12: Güneş Damıtma Ünitesinin Şematik Şekli.

Prosesin konumu güneşsel damıtmanın performansını önemli bir şekilde etkilemesine rağmen tipik üretkenlik günde her m^2 yaklaşık 2.5 - 3.0 litre civarındadır. Bu 1 litre suyu buharlaştırmak için gereken enerjinin 2.260 kJ ve yaklaşık $18.000 \text{ kJ/m}^2.\text{gün}$ 'lük güneşsel ısıldama düşünüldüğünde yaklaşık % 30'luk bir verim gerektirir.

atmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada baryum tuzlarıyla sülfat giderimi üzerinde durulmuştur.

4.4.1. Baryum Tuzlarıyla Sülfat Giderimi

Yeraltı sularına karışan asidik maden sularının arıtımında veya sülfatça zengin ime sularının arıtımında sülfat giderimi için kimyasal çöktürmede kirecin kullanılması durumunda, jipsin çözünürlüğüne bağlı olarak 1500 ila 2000 ppm giderim sağlanabilmektedir. Jips çözünürlüğü de çözeltideki iyonik güç ve çözeltinin bileşimine bağlıdır. Barit (BaSO_4) suda çok çözünmeyen bir tuzdur, bu da onu sülfatça zengin sularda SO_4^{2-} giderimi için uygun bir tuz yapmaktadır. Çöktürerek sülfat gideriminde genellikle kullanılan baryum tuzları; BaCO_3 , Ba(OH)_2 ve BaS ’ dir ve reaksiyonları aşağıdaki gibidir[Spaldon et al., 2013]:

- $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3$
- $\text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{BaS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$

Baryum tuzları kullanılarak yapılan kimyasal arıtım 250 ppm’den daha az miktarlara kadar sülfat giderimi sağlayan en uygun metod olduğu kanıtlanmıştır [Madzivire, 2009].

Baryum hidroksit ve baryum sülfatin her ikisi de çözünmüş sülfatı tüm pH aralıklarında yüksek verimle giderebilmektedir. Baryum karbonat ise çok alkaline ve çok asidik durumlardakine göre nötral durumlarda az verimlilik göstermektedir.

Her üç proses de yüksek seviyelerde çözeltilerden sülfat giderimi sağlayarak standart değerlere indirilmesini sağlarlar. Asidik çözeltilerde BaS ve Ba(OH)_2 durumunda doğrudan arıtım yapılabilmesine rağmen pratikte baryum tuzları yüzeyine metal hidroksitlerin çökmesini engellemek için çok asidik çözeltilerde kireçle ön arıtım yapılması gerekmektedir. Üstelik proses geçiş metallerinin, Mg , NH_3 ve sınırlı derecede Na gidermektedir. Böylece toplam çözünmüş katılar (TÇK) hem de sağlığa zararlı elementler azaltılmış olur. Ba(OH)_2 , %30’ a varan sülfat giderimininiyleştirilmesiyle önemli derecede CaSO_4 çökeleğinin oluşmasına neden olur; fakat ortadan kaldırılması gereken çamur hacmini arttırmaktadır. Prosesin en

büyük faydası arıtım maliyetini dengelenmesine sağlayacak satılabilecek değerli ürünler oluşturmaktadır. $BaCO_3$ ve $BaSO_4$ proseslerinde sülfür, metaller ve baryum tuzları ticari olarak üretilirken $Ba(OH)_2$ prosesindeyse NaHS üretilmektedir[Spaldon et al., 2013].

Yapılan çalışmalarda kireçle nötraleedilen sulardan sülfat tüm baryum prosesleriyle tamamen giderilmiştir. $Ba(OH)_2$ prosesinde, nötralizasyona gerek olmadan doğruca arıtım yapılabilir[Marre et al.,2004]. Kireç arıtımı süresince, sülfat bir miktar azalmakta, tüm metaller hidroksit olarak çökmektedir. Ba arıtımı süresince ise, sülfidler 10 mg/L'den daha az miktarlara düşmektedir[Marre, 2004].

5.SONUÇLAR

Barit mineralinin bazen doğal, çoğu zamansa antropojenik kaynaklar nedeniyle yeraltı sularında çözünmesi yeraltı suyu kirlilikleri görülebilmektedir. Son yıllarda barite artan ilgi sebebiyle barit mineralince artan madencilik faaliyetleri sebebiyle, barit yatakları etrafındaki yeraltı sularının kullanılamaz hale gelmesini tetikleyebilmektedir.

Bu çalışmada barit mineralinin çözünmesine etki eden etmenler araştırılmıştır. Bu nedenle toplamda beş etkenin çözünmeyle olan ilişkisi çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında yer atı sularında çözünme mekanizması irdelenmeye çalışılmıştır.

Ortam sıcaklığının etkisi araştırmasında sıcaklığın genel olarak çözünmeyi arttırıcı etkisi olduğu görülmüştür. Ayrıca boyut küçüldükçe sıcaklığın artışı çözünmeyi arttırıcı etkisi daha net gözlemlenmiştir.

Minerallerin boyut etkisi bizim için önemlidir. Çünkü yapılan madeni çalışmalarda mineraller daha küçük boyutlara parçalandığından bunun çözünmeyle olan ilişkisi madeni çalışmaların olduğu bölgelerde yeraltı sularındaki çözünme artışını açıklayabilmektedir. Genel olarak boyut küçüldükçe çözünme artışı gözlemlenebilmektedir. Bu da bize barit madeni çalışmaları yapılan bölgelerde yeraltı sularındaki sülfat artışının nedenini açıklamaktadır.

Mineral miktar etkisine bakıldığında, net bir genelleme yapılamamıştır. Ancak pH değeri arttırıldıkça mineral miktarı artışının etkisi artmaktadır.

Genel olarak süre arttıkça mineralin çözünürlüğü artmıştır; fakat deneylerde sıcaklık etkeni de olduğu unutulmamalıdır. Bu durumda mineral ne kadar çok suyla etkileşim halinde kalırsa o kadar çok çözünecektir denebilir. Ancak önceden de açıkladığımız gibi barit mineralinin çözünmesinde bir denge olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle başka etkenler dahil olmadıkça doğal dengenin kurulacağı unutulmamalıdır.

pH etkisine bakıldığında yüksek sıcaklıklarda pH artışı çözünürlüğü azaltıcı etki yaparken, ortam sıcaklığında pH artışının çözünürlüğü arttırıcı etki yaptığı tespit edilmiştir. Bu durum bize şunu açıklamaktadır sıcaklığın fazla olduğu bölgelerde düşük pH'ı sularda barit minerali daha çok çözünürken; sıcaklığın az olduğu bölgelerde pH'ı yüksek sularda çözünürlüğü fazla olacaktır.

Tüm bu değerlendirmeler bir barit madeni çalışması yapılacak bölgede ele alınmalı ve önceden olabilecekler yorumlanmalıdır. Örneğin sıcak bir bölgede pH değeri düşük olan suların yer aldığı biliniyorsa, maden çalışmalarıyla

boyutuküçültücü çalışmalar yapacağından yeraltı suyunun sülfatla kirlenmesi kaçınılmaz olacaktır. Bu durumda tüm bu öngörülerle aşırı kirlilik oluşmadan yeraltı suyunda sülfat takibi en başından yapılmaya başlanmalıdır. Böylece gerekli görüldüğünde sülfat giderimi için en uygun olan metot seçilerek kirliliğin oluşmadan önlenmesi sağlanacaktır.

KAYNAKLAR

- Abdul-Wahab S., Abdo J.,(2007),“Optimization of Multistage Flash Desalination Process by Using a Two-Level Factorial Design”,Applied Thermal Engineering, 15, 413-421.
- Afonso M., Jaberb J., Mohsen M.,(2004), “Brackish Groundwater Treatment by Reverse Osmosis in Jordan”, Desalination, 164, 157-171.
- Alhazmy M.,(2011),“Multi Stage Flash Desalination Plant with Brinefeed Mixing and Cooling”,Energy, 36, 5225-5232.
- Artüz İ.,(1990),“Oseanografi Ders Notları”, 1.Baskı, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Ayala C., Roca L., Guzman J., Normey-Rico J., Berenguel M., Yebra L.,(2011),“Local Model Predictive Controller in a Solar Desalination Plant Collector Field”, Renewable Energy,36, 3001-3012.
- Backer L.,(1998),“EPA's Scientific Work and Regulatory Background”, Health Effects from Exposure to Sulfate in Drinking Water Workshop,19-23 , Atlanta, Georgia, 28-29 September.
- Baker R. W.,(2004),“Overwiev of Membrane Science and Technology”,2nd Edition, Membrane Technology and Applications.
- Benati C. T., Tavares C. R., Lenzi E.,(2009),“Sulfate Removal From Waste Chemicals by Precipitation”Journal of Environmental Managment, 90, 504-511.
- Cassidy M., (1998),“ EPA's Scientific Work and Regulatory Background”, Health Effects from Exposure to Sulfate in Drinking Water,13-14 , Atlanta, Georgia, 28-29September.
- Chien L., Robertson H., Gerrad J.,(1968),“Infantile Gastroenteritis Due to Water with High Sulfate Content”, Journal List,99, 102-104.
- Cocchetto D., Levy G.,(1981), “Journal of Pharmaceutical Sciences”, 3rd Edition, 331-333.
- Deda Ü., (1998),“Deniz Suyundan Tatlı Su Eldesinin Bursa'da Uygulanabilirliğinin İncelenmesi”,Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi.
- DPT,(2001),“Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu”, Devlet Planlama Teşkilatı.
- Dumlu G .,(1975), “Kirli Su El Kitabı”, 1.Baskı , Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü.
- El-Nasar A., Qmhiyeh A.,(1995),“Simulation of the Steady-State Operation of a Multi-Effect Stack Seawater Distillation Plant”,Desalination, 101, 231-243.

Ghaffour N., Reddy V., Abu-Arabi M.,(2011),“Technology Development and Application of Solar Energy in Desalination: MEDRC Contribution”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 4410-4415.

Güler Ç., Çobanoğlu Z.,(1997),. “Kimyasallar ve Çevre”,1. Baskı, T.C. Sağlık Bakanlığı Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü.

Hartinger L.,(1977),“Handbook of Wastewater Treatment for the Metal Working Industry”, 1th Edition, München.

Hitchcock D., (1975),“Biogenic Contributions to Atmospheric Sulfate Levels”, Proceedings of the Second National Conference on Complete Water Re-use , 291-310, Chicago, 03-04 April.

Hu Z.-J., Xiao Y., Zhao D.-H., Shen Y.-L., Gao H.-W.,(2009),“Preparation of Dye Waste-Barium Sulfate Hybrid Adsorbent and Application in Organic Wastewater Treatment”, Journal of Hazardous Materials , 175, 179-186.

Johnston H.,(1975), “ Reverse Osmosis Rejection of Heavy Metal Cations”, Desalination, 16, 205-224.

Katz M.,(1977)“The Canadian Sulphur Problem”,Sulphur and Its Inorganic Derivatives in the Canadian Environment , 21-67, Canada, 10-11 November.

Kühne G., (1973), “Praxis der Ionenaustauscher in der Trinkwasseraufbereitung”, Technical Report No: Nr. 20510, Firmenschrift Bayer, Leverkusen, Germany.

Lacoursiere S.,(1994),“Water Purification by Membrane Distillation”, Master’s Thesis, McGill University.

Madzivire G.,(2009), “Removal of Sulphates from South African Mine Water Using Coal Fly Ash”, Master’s Thesis, University of the Western Cape.

Marre J.,(2004),“Treatment of Mine Water for Sulphate and Metal Removal Using Barium Sulphide”, Mine Water and the Environment, 23, 195-203.

Menzie C., Southworth B., Stephenson G., Feisthauer N.,(2008), “The Importance of Understanding the Chemical Form of a Metal in the Environment: The Case of Barium Sulfate [Barite]”,Human and Ecological Risk Assessment , 14, 974-991.

Miller J.,(2003),“Review of Water Resources and Desalination Technologies”, Sand Report, Sand 2003-0800, , Materials Chemistry Department, Sandia National Laboratories, California.

Mishra S., Tiwary D., (1999),“Ion Exchangers in Radioactive Waste Mangment. Part XI. Removal Of Barium And Strontium Ions From Aqueous Solutions By Hydrous Ferric Oxide”, Applied Radiation and Isotopes, 51, 359-366.

Morris M.,(1998),“ EPA's Scientific Work and Regulatory Background”, Health Effects from Exposure to Sulfate in Drinking Water Workshop, 15-18 , Atlanta, Georgia, 28-29 September.

Morris M., Levy G., (1983),“Absorption of Orally Administered Magnesium Sulfate in Man”,Basic Pharmaceutics Research , 20,107-114.

Motaung S., Maree J., Beer M., Bologo L., Theron D. and Baloyi J., (2008),“Recovery of Drinking Water and By-Products from Gold Mine Effluents”, Water Resources Development, 24, 433-450.

MTA, (1998), Projeler Arşivi, Maden Tetkik Arama.

Mulopo J., Zvimba J., Swanepoel H., Bologo L., Maree J., (2012), “Regeneratin of Barium Carbonate From Barium Sulphide in a Pilot-Scale Bubbling Column Reactor and Utilization for Acid Mine Drainage”,Water Science & Technology, 65, 324-331.

Nafety A., Mohamad M., El-Helaby S., Sharaf M., (2007),“Theoretical and Experimental Study of a Small Unit for Solar Desalination Using Flashing Process”,Energy Conversion and Management, 48, 528-538.

Öztürk M., (2009),“Ters Ozmos Sistemleri ile Tuzlu/Atık Suların Arıtımı”, TBMM Çevre Komisyonu .

Penate B., Rodriguez L., (2012), “ Current Trends and Future Prospects in the Design of Seawater Reverse Osmosis Desalination Technology”, Desalination, 284, 1-8.

Sampthkumar K., Arjunan T., Pitchandi P., Senthilkumar P., (2010), “Active Solar Distillation - A Detailed Review”,Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14, 1503-1526.

Shatat M., Mahkamov K., (2010),“Determination of Rational Design Parameters of a Multi-Stage Solar Water Desalination Still Using Transient Mathematical Modelling”,Renewable Energy, 35, 52-61.

Skinner W., Baughman W., (1917),“The Removal Of Barium From Brines Used In The Manufacture Of Salt”, The Journal Of Industrial And Engineering Chemistry,9, 18-26.

Suresh S., Dinakar N., Prasad T., Nagajyothi P., Damodharam T.,Nagaraju A., (2007),“Effects of a Barite Mine on Ground Water Quality in Andhra Pardesh, India.”,Mine Water and The Environment ,26, 119-123.

TauhaAli M., Fath H.,Armstrong P., (2011),“A Comprehensive Techno-Economical Review of Indirect Solar Desalination”,Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 4187-4199.

Trembaczowski A.,(1991),“Sulphur and Oxygen Isotopes Behavior in Sulphates of Atmospheric Groundwater System Observations and Model”, Nordic Hydrology, 22, 49-66.

Tudorache A., Marin C., Badea I., Vladescu L., (2010), “ Barium Concentrations and Speciation in Mineral Natural Waters of Central Romania”, Environ Monit Assess, 165, 113-123.

Udono K.,(2005),“Modelling Seawater Desalination with Waste Incineration Energy Using Dynamic Systems Approach”, Faculty of Engineering and Information Technology .

Ünlü M., Özyetiş Ö., (2008),“Bigadiç Bor İşletmesi Çamköy Atık Barajı Seviyesinin Yükselme Miktarı ile Nedenlerinin Belirlenmesi ve Su Arıtım Çalışma Raporu”, Eti Maden İşletmeleri Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı.

Vishwanathappa M., (2005),“Desalination of Seawater Using a High-Efficiency Jet Ejector”, Master of Science, Texas A&M University .

Web 1, (2013), <http://www.nehawater.com /product-reverseosmosis.htm>, (Erişim Tarihi: 22/10/2013).

Web 2, (2013), <http://water.epa.gov/drink/contaminants/unregulated/sulfate.cfm>, (Erişim Tarihi: 02/12/2013).

Web 3, (2013), <http://www.cevremuhendisleri.net/konu/barit/6820/>, (Erişim Tarihi: 07/11/2013).

Web 4, (2013), <http://www.haritaburada.com/turkiye-haritalari/turkiye-barit-madeni-yataklari>, (Erişim Tarihi: 01/12/2013).

Web 5, (2013), http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/40a99f23e896076_ek.pdf, (Erişim Tarihi: 20/09/2013).

Web 6, (2013), http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/829424ffa0d3a25_ek.pdf, Erişim Tarihi: 23/10/2013).

Web 7, (2013), <http://www.epa.gov/safewater/ccl/pdf/sulfate.pdf>, (Erişim Tarihi: 23/10/2013).

Web 8, (2013), <http://www.Aquasafe.com.au/reverse-osmosis.html>, (Erişim Tarihi: 12/10/2013).

Yılmaz Y.A., (2006), “Baritin Polimerler ile Flokülasyonu ve Katyonların Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Ağrı – Eleşkirt’te doğan Sema Hümeýra YIDIRIM ÇOBAN, ilk ve orta öğretimini İstanbul ili Tuzla ilçesi’nde tamamladı. 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakóltesi Çevre Mühendislięi Bölümü’nde lisans eğitimini tamamladı. 2011-2012 bahar yarısı döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendislięi Anabilim Dalı’nda yüksek lisans programına başladı.