

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

79091

**SENTETİK SİLİSYUM DİOKSİT ÜRETİM  
PROSESİNDEKİ SÜLFATLI ATIK SUYUN TEKRAR  
GERİ KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Kimya Müh. Murat ECE**

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selahattin GÖKMEN**

*prof. Dr. Selahattin  
GÖKMEN*  
*M. Ece*

*Doç. Dr. ULVI AVCIATA*

**İSTANBUL, 1998**

*Doç. Dr. Belma Özbek*

*Belma*

## TEŐEKKÜR

Tez alıőması sırasında beni yönlendirerek her türlü yardım ve ilgiyi gösteren tez danıőmanım Sayın Prof. Dr. Selahattin GÖKMEN'e, deneysel çalıőmalarım sırasında yardımını esirgemeyen Dr. Derya ERIKAN'a teőekkür ederim. Ayrıca benden hiçbir zaman desteklerini esirgemeyip teővik eden aileme teőekkür ederim



ŞEKİL LİSTESİ.....	i
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
1. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
2. SENTETİK SİLİSYUM DİOKSİTLER.....	2
2.1 Sodyum Silkatlar.....	2
2.2 Sentetik Silisyum Dioksit Üretimi.....	4
2.3 Sentetik Silisyum Dioksitlerin Kullanım Alanları.....	6
2.3.1 Kauçuklarda güçlendirici olarak.....	7
2.3.2 Kekleşmeyi önleyici malzemeler (Akışkanlık sağlayıcı malzemeler)	7
2.3.3 İlaç ve tarım sanayiinde kullanımı (Adsorbsiyon özelliğinden dolaylı kullanım yerleri).....	8
2.3.4 Kağıt, karton ve boya sanayiinde kullanımı (Optik özelliğinden dolaylı kullanım yerleri).....	9
2.3.5 Diş macununda kullanımı.....	9
2.3.6 Plastik endüstrisinde kullanımı.....	9
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	10
3.1 Sentetik Silisyum Dioksit Eldesi.....	10
3.1.1 Deneme 1.....	12
3.1.2 Deneme 2.....	13
3.1.3 Deneme 3.....	15
3.1.4 Deneme 4.....	16
3.1.5 Deneme 5.....	18
3.1.6 Deneme 6.....	19
3.1.7 Deneme 7.....	21
3.2 Elde Edilen Silisyum Dioksite Uygulanan Test Yöntemleri.....	22
3.2.1 Gravimetrik yöntemle sodyum sülfat tayini.....	22
3.2.2 İletkenlik cihazı ile sodyum sülfat tayini.....	23
3.2.3 Türbidimetrik metotta sodyum sülfat tayini.....	26
3.2.4 pH tayini.....	28
3.2.5 Kızdırma kaybı tayini.....	28
3.2.6 Nem tayini.....	29
3.2.7 Bayer ölçü aleti ile incelik tayini.....	29
3.2.8 Bet metodu ile yüzey alanı ölçümü.....	29
3.2.9 Sertlik tayini.....	30
3.2.10 Elektron tarama mikroskobu (SEM) ile tanecik boyutu ve şeklinin incelenmesi.....	30
4. DENEYSEL SONUÇLARIN YORUMU.....	32
5. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	35
KAYNAKLAR.....	37
ÖZGEÇMİŞ.....	38

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Modüle göre silikat çözeltilerinin yoğunluk ve vizkozite değişimi.....	3
Şekil 2.2	Sodyum silikat üretim prosesi.....	4
Şekil 2.3	Çöktürülmüş silika üretim diyagramı.....	6
Şekil 3.1	Deney düzeniği ile çöktürülmüş silika üretim diyagramı.....	11
Şekil 3.2	İletkenlik cihazı kalibrasyon eğrisi.....	25
Şekil 3.3	Sülfat konsantrasyonuna göre absorbans değişim eğrisi.....	27
Şekil 4.1	Farklı konsantrasyonlarda $\text{Na}_2\text{SO}_4$ içeren atık suların reaksiyon başlangıç suyu olarak kullanıldığı denemelerde elde edilen $\text{SiO}_2$ 'lerin elektron mikrofilmleri.....	33

## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1	İletkenlik cihazı ile standart iletkenlik-sülfat konsantrasyonu eğrisinin hazırlanması için elde edilmiş iletkenlik konsantrasyon değerleri.....	24
Çizelge 3.2	Spektrofotometre için standart absorbans-sülfat konsantrasyon eğrisinin hazırlanması için elde edilmiş absorbans konsantrasyon değerleri....	26
Çizelge 4.1	Deneysel sonuçların karşılaştırılması.....	34



## ÖZET

Bu çalışmada kauçuk sanayinde en önemli dolgu malzemesi haline gelmiş olan sentetik silisyum dioksit üretimi sırasında büyük miktarlarda açığa çıkan sodyum sülfatlı atık suyun proste nasıl geri kazanılabileceği araştırılmıştır.

Sentetik silisyum dioksit kauçuk endüstrisinin yanında gıda, ilaç, boya, kağıt endüstrilerinde ve tarım ilaçları ile gübrelere kullanılmıştır. Bu alanlardaki kullanımın yaygınlaşmasındaki fiziksel özellikleri ise çok ince tanecik boyutu ve gözenekli yapısıdır. Silisyum dioksitlerin bir diğer avantajı bu özelliklerinin üretim yöntemiyle (çöktürme prosesi) kontrol edilebilmesidir. Çöktürme prosesinde sodyum silikat çözeltisi sülfirik asitle çöktürmeye tabi tutulur. Silisyum dioksitin fiziksel özellikleri karıştırma şiddeti, besleme debileri oranı, sıcaklık gibi proses değişkenleri ile kontrol edilir. Bu üretim işlemi sırasında filtrasyon aşamasında çok miktarda sodyum sülfatlı su açığa çıkar. Bir ton ürün için açığa çıkan atık su miktarı yaklaşık 30 ton civarındadır. Bu suyun sodyum sülfat içeriği %2.34'tür.

Atık suların içerdiği sodyum sülfatın normal giderme yöntemleriyle uzaklaştırması su kazanımı açısından ekonomik değildir. Bu yüzden bu suyun proste tekrar kullanılması düşünülmüştür ve ürünün fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla filtrasyondan elde edilen yıkama ve filtrat suları ile bir dizi reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin kauçuktaki performansı test edilmiştir. Elde edilen bulgular sonucunda yüzey alanlarının pek etkilenmediği görülmüş ancak sertlik sonuçlarının otomotiv lastik sektörü için düşük olduğu görülmüştür. Buna rağmen yüksek sertlik istemeyen ayakkabı tabanları, contalar, makine elemanları gibi diğer kauçuk ürünlerinde rahatlıkla kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Aynı zamanda sertlik faktörünün önemli olmadığı, gıda, ilaç ve tarım endüstrilerinde de kullanılabilir.

## **ABSTRACT**

This study aims to analyse how the wasted water including sodium sulphate, which reveals to a wide extent during the production of synthetic silicon dioxide which is today the most significant filling material in rubber industry can be regained during the process.

Synthetic silicon dioxide which appears as the most significant element in rubber industry is also used in the industries of food, medicine, paint and paper and also in the production of agricultural medicines and drug. The physical characteristics of this material, namely its form consisting of very fine particles in fluffy form and its porous structure, its widespread usage in the mentioned industries. In the precipitation process, sodium silicate and sulphuric acid is fed into a tank reactor with stirrer at constant flow rates. The process parameters such as temperature, flow ratio of reactants, stirrer speed etc. affects the physical characteristics of the silicon dioxide so that surface area and particle size of the product can be controlled by these parameters. The precipitated silica, is filtered and washed in filter-presses so that the sodium sulphate is removed from the product. Large amount of waste water containing sodium sulphate is came out at the filtration and washing stages. Waste waters contain 2,34 percent sodium sulphate.

The removal of sodium sulphate included by this waste water by the means of normal removing is not economical with regard to the gain of water. Hence, the usage of this water for the second time in the process is planned and the impact of this usage upon the physical characteristics of the product is analyzed. Following this aim, a series of reaction with the water used in washing and filtering and obtained from the filtering process is carried out. The performance of the obtained products in the rubber industry is tested. In the light of these findings it is observed that the surface space is not affected but the results of the hardness appears to be low for the usage of this wasted water in the sector of car tire. However, it can be used in other rubber products which do not require high hardness such as the soles of shoes, seal and the constituents of machines. It can be used in the industries of food, medicine and agriculture which are not based on the factor of hardness.

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çöktürülmüş silikatlar kauçuk ve polimer endüstrisinde karbon dışındaki dolgu malzemeleri içerisinde en ekonomik ve en yüksek katkı özellikleri sağlayan malzemelerdir. Polimer malzemelerin çekme gerilimini, sertliğini, yıpranma direncini artırması ve maliyeti düşürmesinden dolayı bir çok uygulamada tercih edilir. Çöktürülmüş silikatlar sodyum silikatın bir asit ile kontrollü bir şekilde çöktürülmesiyle elde edilir. Çöktürülmüş silikatın özellikleri çöktürme koşullarıyla yakından ilgilidir. Bundan yola çıkılarak özellikleri bakımından geniş bir yelpazesiyile dağılan çeşitli silikatlar elde edilmiştir.

Çöktürülmüş silikatların üretimi sırasında su büyük bir öneme sahiptir. Gerek reaksiyon ortamının oluşturulmasında gerek elde edilen ürünün yıkanması sırasında su tüketimi büyük boyutlardadır. Bu atık sular yüksek oranda sodyum sülfat içerdiklerinden çevre açısından olumsuz etkilere sahiptir. Çevresel etkilerinin en aza indirilmesi bakımından ve gittikçe azalan temiz su kaynaklarının azalmasından dolayı suyun geri kazanılması maliyet ve çevre korunması açısından önemlidir.

Buradan yola çıkılarak bu çalışmada, çöktürülmüş silikat üretimi sırasında açığa çıkan büyük miktardaki  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'lı suyun geri kazanılıp, kazanılamayacağı incelenmiştir. Bu amaca yönelik olarak, filtrat ve yıkama sularının yeniden kullanılması için bir dizi deneme gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sülfatlı sular her hangi bir arıtma veya çöktürmeye tabi tutulmadan proste su yerine tekrar kullanılıp kullanılamayacağı incelenmiştir.

## 2. SENTETİK SİLİSYUM DİOKSİTLER

Karbon dışındaki dolgu maddeleri kauçuk endüstrisinde her zaman önemli bir bölüm oluşturmuşlardır. Karbon dışındaki ilk dolgu maddeleri kil mineralleri, barit, çinko oksit, çinko sülfür, mika, asbest, magnezyum karbonat vs'dir. Bunlar başlangıçta maliyeti düşürmek, sertliği arttırmak amacıyla kauçuğa eklenmiştir. 1920-1950 yıllarında otomobil endüstrisindeki büyük yükseliş lastik tüketiminde bir patlamaya yol açmıştır. Talepteki bu artış kauçuk endüstrisinde karbon dışındaki konvansiyonel dolgu maddeleri yerine daha yüksek performansa sahip ve daha ucuz yeni dolgu maddelerine ve yeni elastomerlere ihtiyaç duyulmuştur. Daha yüksek dirençli karbon dolgu maddelerine olan ihtiyaç 1940-1960'lı yıllarda kalsiyum, karbonat, kalsiyum silikatları ve hidrate silikatlarının kauçuk endüstrisinde kullanımına yol açmıştır. Bu karbon dışındaki dolgu maddeleri, çok küçük tanecik boyutu özellikleriyle diğerlerinden ayrılırlar.

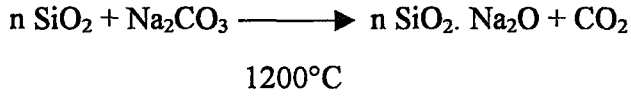
Günümüzde başlıca karbon dışı dolgu maddeleri olan kalsiyum karbonatlar ve silikatın kauçuk endüstrisinde yıllık tüketimi yaklaşık olarak 600.000 tondur.

Çöktürme yöntemiyle elde edilen silikatlar karbon dışı dolgu maddeleri arasında en yüksek performansa sahip dolgu maddeleridir. Silikatın pH'ı (%5'lik solüsyonu) çok az oranda asidik veya bazik olabilir. Nem oranı %3-9 arasında değişir. Nem içeriği, kauçuk bileşiminde önemlidir (yüksek olması sorun çıkarmaktadır). Çöktürme işlemi sırasında açığa çıkan çözünür tuzlar yıkanarak üründen uzaklaştırılır. Çok az bir miktarda (%1-2) üründe kalmasına rağmen kauçuk performansında önemli bir etkiye sahip değildir.

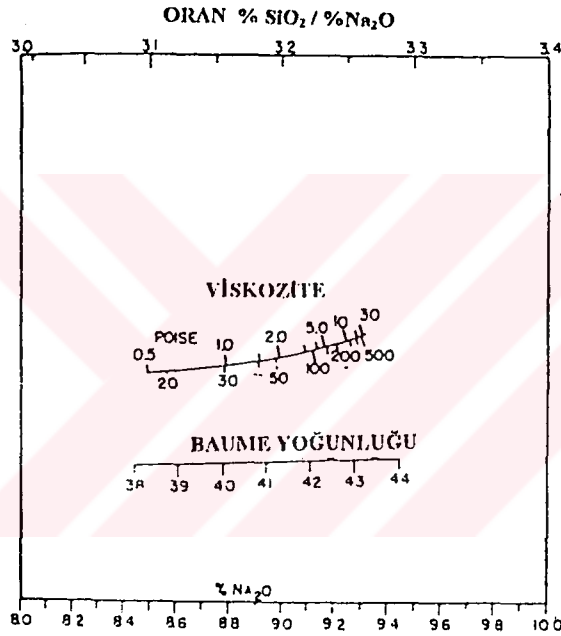
### 2.1 Sodyum Silikatları

17.yy'dan beri silisin sodyum veya potasyum karbonatlı kırmızı alevde reaksiyona sokulmasıyla su camı olarak adlandırılan suda çözülebilen bir camın elde edilebileceği bilinmektedir. Çözünebilen silikatların ilk kullanım amaçları yapıştırıcı, çimentolara katkı malzemesi ve ateşe dayanıklı tuğla üretimi şeklindeydi. Suda çözünebilen silikatlar büyük

açık fırınlarda 1200 °C üzerinde aşağıdaki reaksiyona göre elde edilmektedir.



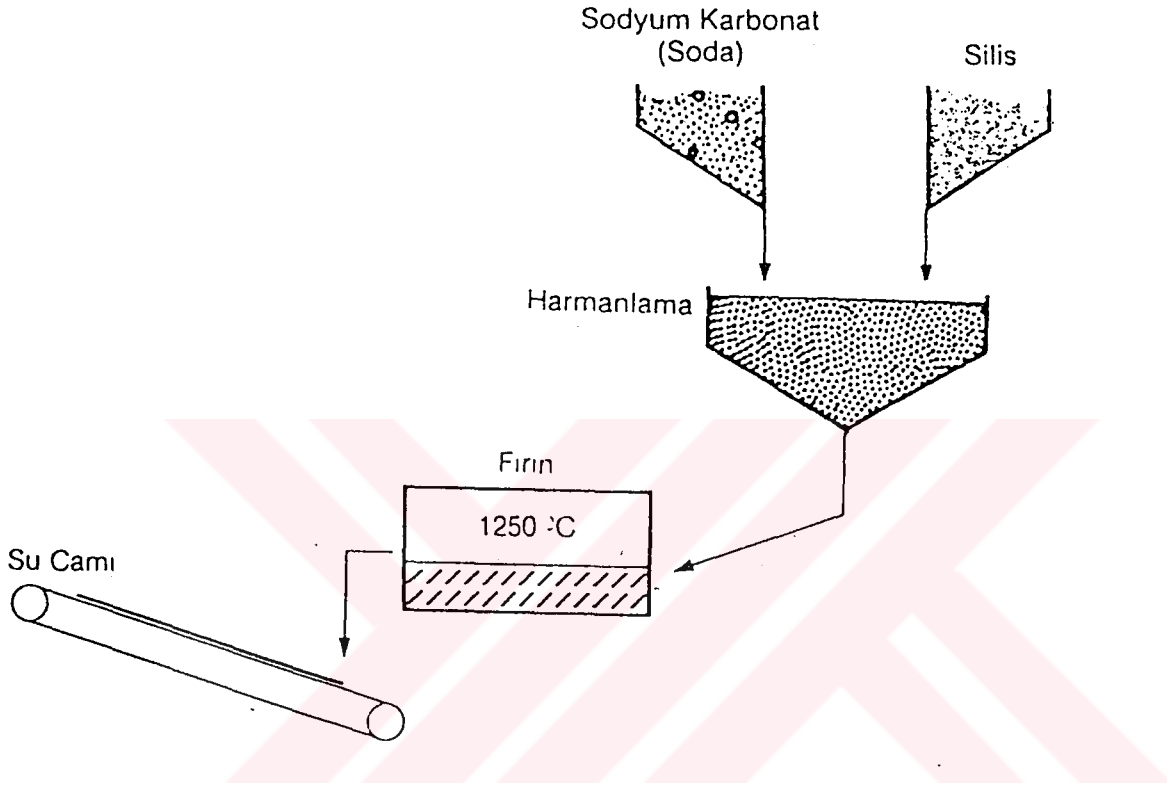
Günümüzde soda yoluyla elde edilmesi nadir uygulamalar hariç, çok daha yaygındır. Ele geçen su camı yüksek basınç ve sıcaklıkta suda çözünür. Çözünme sıcaklıktan ve camın modülünden önemli ölçüde etkilenmektedir. İstenilen konsantrasyona ulaşıp ulaşılmadığı vizkozite yoğunluğundan anlaşılır.



**Şekil 2.1** Modüle göre silikat çözeltilerinin yoğunluk ve viskozite değişimi

Şekil 2.1'de, silikat çözeltiler için modül, yoğunluk, viskozite ilişkisi verilmektedir. Buradan iki özelliği bilinen bir silikat çözeltisinin, diğer iki özelliği bulunabilir.

Su camı basınca dayanıklı çelik otaklavlara alınır. Su ilave edilerek 5-6 atm basınçta 350 - 400°C'de çözünmesi sağlanır. Elde edilen çözeltinin istenilen konsantrasyonda olup olmadığı viskozite ve yoğunluk ölçümüyle belirlenir. Bu şekilde elde edilmiş olan sodyum silikat çözeltisi çöktürme prosesinde kullanılmaktadır



Şekil 2.2 Sodyum silikat üretim prosesi

## 2.2 Sentetik Silisyum Dioksit Üretimi

Sentetik silisyum dioksit, sodyum silikat çözeltisinin mineral asitlerle ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ) çöktürülmesine dayanır. Çöktürme prosesinin koşulları silisyum dioksitin özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu etki sayesinde ürünün karakteristik özellikleri üzerinde bir kontrol imkanı doğmuştur. Yani silisyum dioksitin özellikleri reaksiyon koşullarına bağlı

olarak değişmektedir. Bu özellikler üzerinde etken olan koşullar sıcaklık, karıştırma şiddeti, besleme debileri oranı, reaksiyon süresi, başlangıçta temel olarak alınan silikat miktarı şeklinde verilebilir.

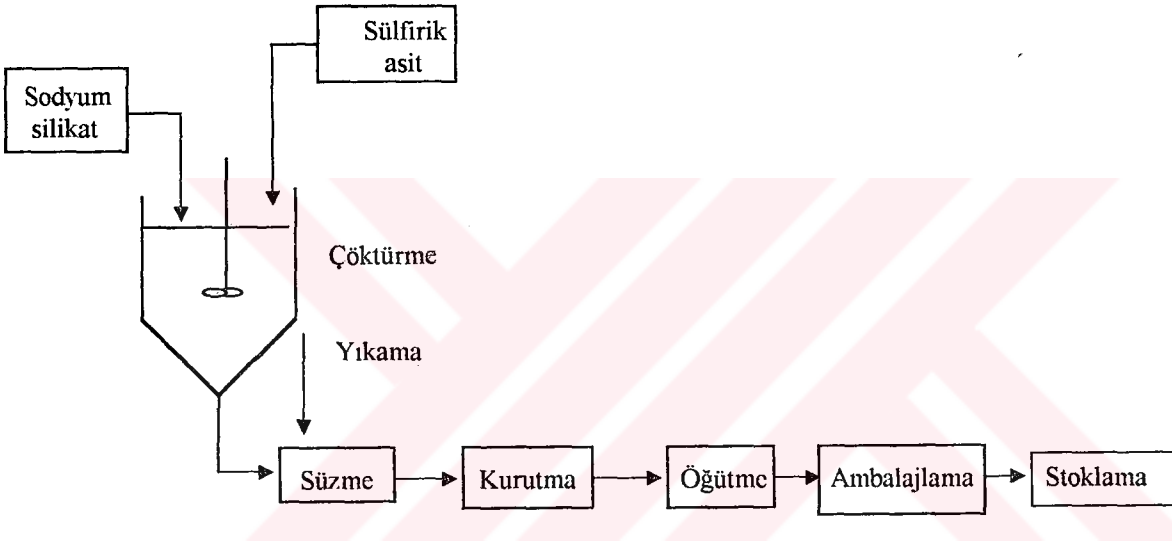
Silisyum dioksitin karakteristik özelliklerinin (tanecik boyutu ve yüzey alanı) reaksiyon koşulları ile kontrol edilebilmesi, kauçuk endüstrisinde diğer dolgu maddelerine karşı silisyum dioksitde büyük bir üstünlük sağlar.

Reaksiyon, belli bir konsantrasyondaki sodyum silikat çözeltisi üzerine sabit debilerde asit ve sodyum silikat beslenmesi ile gerçekleştirilir. Bu şekilde gözenekli yapıda taneciklerin oluşumu sağlanır. Başlangıçta ortamdaki sodyum silikat etkisi ile ilk oluşan silikat tanecikleri birbirine tutunarak oldukça gözenekli yapıda yığınlar oluştururlar. Bu süreç sırasında reaksiyon çözeltisinin viskozitesi oluşan jel dolayısıyla belli bir dereceye kadar artma eğilimindedir. Bu viskozite artışı etkisi artan sıcaklıkta ve karıştırma şiddeti ile azalır. Aynı zamanda ilerleyen zamana bağlı olarak artan asit etkisi de, bu jelimsi yapının kırılarak koloidal hale gelmesini sağlar ve buna bağlı olarak viskozitede azalır. Bu aşamada ortamda hala sodyum silikatlar mevcuttur. Reaksiyon ortamı yarı jel durumundadır. Bu aşamada besleme kesilerek (herhangi iki reaktifin birden) belli bir süre karıştırma ile tanecik boyutu dağılımında bir homojenlik elde edilmeye çalışılır. Daha sonra asit beslemeye devam edilerek tam çöktürme gerçekleştirilir. Artık reaksiyon ortamında tüm sodyum silikat, silisyum dioksit halinde çökmüş ve ortamda belli bir tanecik boyutu dağılım aralığında oldukça gözenekli yapıda silisyum dioksit tanecikleri ortamda oluşturulmuştur. Bunlara ilave olarak reaksiyon çözeltisi bunlara ilaveten önemli ölçüde sodyum sülfat içermektedir.

Reaksiyon ortamına silikat ve asit beslenmeye başladıktan sonra asit etkisi ile ilk silis tanecikleri ortaya çıkar. Sodyum silikat çözeltisinin bağlayıcı etkisinden dolayı birbirlerine tutunurlar ve bu şekilde yığın halinde tanecikler oluşur. O halde sodyum silikat besleme debisi ve başlangıçta alınan temel sodyum silikat miktarı arttıkça taneciklerin boyutu ve gözenekliliği artar ve buna bağlı olarak yüzey alanı artar. Jel oluşum etkisini değiştiren koşullar, sıcaklık, karıştırma şiddeti, asit debisidir. Bu koşulların arttırılması yüzey alanının düşmesine sebep olur.

Tam çöktürme aşamasından sonra tamamlanan reaksiyon sonucunda süspansiyon halinde silis karışımı ele geçer. Bu karışım filtre preslerde filtrasyona tabii tutulur. Sodyum sülfatın uzaklaştırılması amacı ile yıkanır. Ele geçen filtre keki, döner kurutucularda kurutulur ve öğütülür. Ürünün piyasaya sunulması toz veya granül halindedir.

Tanecik boyutu dağılımının istenilen aralıkta tutulması uygun öğütme-separatör sisteminin seçimine bağlıdır. Öğütme separatör sistemlerinde kaydedilen gelişmeler sayesinde oldukça ince yapıda ve homojen dağılımında toz silisyum dioksitler elde etmek mümkün olmuştur.



Şekil 2.3 Çöktürülmüş silika üretim diyagramı

### 2.3 Sentetik Silisyum Dioksitlerin Kullanım Alanları

Çöktürülmüş silikatların kullanım alanlarını belirleyen en önemli fiziksel özellikleri tanecik boyutu ve yüzey alanıdır. Plastik ve kauçuk endüstrisinde dolgu malzemesi ve güçlendirici olarak kullanılır. Kağıt endüstrisinde çok küçük yapısından dolayı kaplama malzemesi olarak ve daha az oranda kağıt dolgu malzemesi olarak kullanılır. Kağıt endüstrisinde tercih edilmesinin bir sebebi de kağıt üzerinde sağladığı yüksek beyazlık ve parlaklıktır. Boya sanayinde çökme önleyici yüzey oluşturucu ve dağılım sağlayıcı olarak kullanılır. Tarım ilaçları ve gıda sektöründe taşıyıcı olarak kullanılır.

### 2.3.1 Kauçuklarda güçlendirici olarak

Dünyada çöktürülmüş silikat üretiminin 2/3'si kauçuk endüstrisi tarafından tüketilir. Elastomerlerin pratik olarak doğrudan kullanımı mümkün değildir. Bu malzemeleri istenilen kullanım amacına uygun hale getirmek için vulkanizasyon ajanları güçlendirici dolgu maddeleri ile karıştırma ve kalıplama esnasındaki diğer yardımcı kimyasal maddelerle karıştırılmalıdır. En yaygın dolgu maddelerinden olan karbon siyahından sonra çöktürülmüş silikatlar gelir. Silikatların kauçuk üzerindeki güçlendirici etkisi kauçuk makro moleküllerinin ve aktif dolgu maddelerinin yüzey alanları arasında meydana gelen fizikokimyasal etkileşimlerin bir sonucudur. Bu etki silisyum dioksitin fiziksel özelliklerine bağlıdır. İncelik, tanecik boyutu dağılımı ve gözenekli yapı üzerindeki aktif bölgelerin varlığı.

Çöktürülmüş silikatların ortaya çıkmasıyla ayakkabı tabanlarında ve diğer teknik mallarda ideal bir dolgu maddesi olarak yaygınlaşmışlardır. Aynı zamanda ayırt edici özelliklerinden dolayı (uzama, yırtılma gerilimi, kopma gerilimi gibi arttırıcı özellikleri) karbon siyahıyla birlikte bir çok özel araç lastiklerinin geliştirilmesini sağlamıştır. Kar lastikleri, tarım araçları lastikleri, otomobil ve dozer lastikleri.

Lastik endüstrisine ilaveten çöktürülmüş silikatların tüm kauçuk endüstrisinde rahatlıkla kullanılacağı anlaşılmıştır.

Kauçuktaki kullanımına genel örnekler:

Her türlü araç lastiği

Ayakkabı lastiği

Contalar

Plastik kablolar

### 2.3.2 Kekleşmeyi önleyici malzemeler (Akışkanlık sağlayıcı malzemeler)

Çöktürülmüş silikaların toz malzemelerin kolayca akışkanlaştırılması amacıyla kullanılan ikinci bir türü çok az miktarda ilave edilen ve bu şekilde tozun içinde bulunan yoğunlaşmış suyu veya sıvıyı adsorbe etmesi ile kolayca ambalajlanması, stokta bekleme süresince

kekleşmemesi ve kullanım anında ambalajdan kolayca akıtabilmesini sağlamaktadır. Bu tür çöktürülmüş silikalar toz veya granüller üzerinde bir yüzey kayması sağlayarak taneciklerin birbirleri üzerinden kaymasını sağlar ve bu şekilde kekleşmeyi önler. Ayrıca tuza katıldıklarında yoğunlaşmış suyu absorbe ederek birbirine yapışmasını önlerler. Çok basit testler yardımıyla etkin olan en düşük katılma yüzdeleri belirlenebilir. Bunda en etkin (baskın) özellik çöktürülmüş silikaların oldukça hassas ayarlanmış incelikleridir. Çöktürülmüş silikaların kekleşmeyi önleyici olarak gıda ve kimya sektöründe kullanıldığı endüstriyel uygulamalardan bazıları aşağıda verilmektedir.

**Mineral Tuzlar:** Amonyum nitrat, sodyum bisülfat.

**Organik ürünler:** Kristal formdaki üre, toz, PVC, heksokloroetan.

**Gıda:** Sofra tuzu, toz kahve, domates tozu, toz biber, hayvan yemleri, yağ proteinleri.

Kekleşmeyi önleyici malzemeler, öğütme, karıştırma, taşıma ve silolardan aktarma, paketlemeyi kolaylaştırırlar. Çok daha hızlı bir şekilde üretimler devam eder. Enerji ekonomisi sağlar ve üretkenliği artırır.

### **2.3.3 İlaç ve tarım sanayiinde kullanımı (Adsorbsiyon özelliğinden dolayı kullanım yerleri)**

Viskoz sıvıların pratikte doğrudan kullanılması mümkün olmamaktadır. Bu sıvıların toz malzemelere emdirilerek uygulanması yaygın bir yöntemdir. Özellikle ilaç sanayiinde A ve E vitaminleri katı malzemelere emdirilerek kullanılır. Silisyum dioksitin yüzey alanının yüksek olmasından dolayı iyi bir adsorban malzemedir. Bu yüzden ilaç sanayiinde tercih edilen bir üründür.

Zirai ilaçlarda kontrollü salınım amacıyla kullanılan çöktürülmüş silikalar sıvı formdaki zirai ilaçların silikalara emdirilmesi ile uygulandıklarında tarım alanlarında daha homojen şekilde ilaçlama yapılmasını sağlarlar. Uçak ve helikopter gibi zirai ilaçların tarım alanlarına havadan püskürtülmesi sırasında kontrollü bir şekilde kimyasal madde kaybına uğramadan uygulanmaktadır ve emdirilen sıvı zirai ilaçların bitkilerin üzerine uygulanmasından sonra

yağmur suları ile kolayca yer değiştirerek etkin bir şekilde kullanılmalarını sağlarlar. Zirai ilaçlarda kullanılan çöktürülmüş silikaların bir başka işlevi de toz formdaki zirai ilaçların silolardan aktarılması sırasında kolayca akmasının sağlanmasıdır.

#### **2.3.4 Kağıt, karton ve boya sanayiinde kullanımı (Optik özelliğinden dolayı kullanım yerleri)**

Çöktürülmüş silikaların bir diğer türü de kağıt, plastik, karton ve boya endüstrilerinde beyazlık ve opaklığı, buna bağlı olarak örtücülüğü arttıran tipleridir. Kırılma indislerine, beyazlıklarına, gözeneklerine ve diğer özelliklerine bağlı olarak çöktürülmüş silikalar yukarıda belirtilen sektörlerde pigment olarak kullanılırlar. Çok ince öğütülmüş sentetik Alüminyum silikat çok yüksek derecede beyazlığa sahiptir. Kağıt üretiminde  $TiO_2$  moleküllerinin arasına girerek kırılma indisine bağlı hem ekonomik bir yardımcı kimyasal olarak kullanılır hem de örtücülüğü geliştirici özellik sağlar.

#### **2.3.5 Diş macununda kullanımı**

Sentetik silisyum dioksit tanecik boyutunun inceliğinden ve standart bir tanecik boyutu aralığında olduğundan ve buna bağlı olarak viskozite arttırıcı özelliklerinden dolayı çok yüksek saflıktaki tipleri florlu tuzlarla uyum içindedir ve bazı diş macunu formülasyonunda kullanılmaktadır. Aşındırıcı etkileri temizleme etkisi üzerinde önemli bir rol oynar.

#### **2.3.6 Plastik endüstrisinde kullanımı**

Plastik endüstrisinde polietilen, polipropilen, polistiren, PVC, fenol ve melamin reçineler ve termoplastik kauçukta kullanılan çeşitli tipteki silikatlar %0,1 ile %30 oranlarına varan miktarda formülasyonlara girmekte, bloklamayı önleyici, kekleşmeyi önleyici ve aşınmayı azaltıcı amaçlarla kullanılmaktadır. Yukarıda belirtilen amaçların dışında Kimya Endüstrisinin çeşitli alanlarında berraklaştırıcı ve adsorblayıcı "Kimyasal Dolgu" olarak kullanılır ve ilaç sektöründe de çeşitli uygulamalarına rastlanmaktadır. Ayrıca kuru yangın söndürücülerde de çöktürülmüş silikalar kullanılmaktadır.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışma, atık sular kullanılarak silisyum dioksitin elde edilmesi ve elde edilen ürünlerin özelliklerinin tayin edilmesi şeklinde iki aşamadan oluşmaktadır.

Silisyum dioksitin elde edilmesini oluşturan denemelerde çeşitli konsantrasyonlardaki sodyum sülfat içeren atık suların proseste kullanılması incelenmiştir.

İkinci aşama olarak bu denemelerden elde edilmiş silisyum dioksitler kauçuk endüstrisine yönelik olarak performans testlerine tabi tutulmuştur.

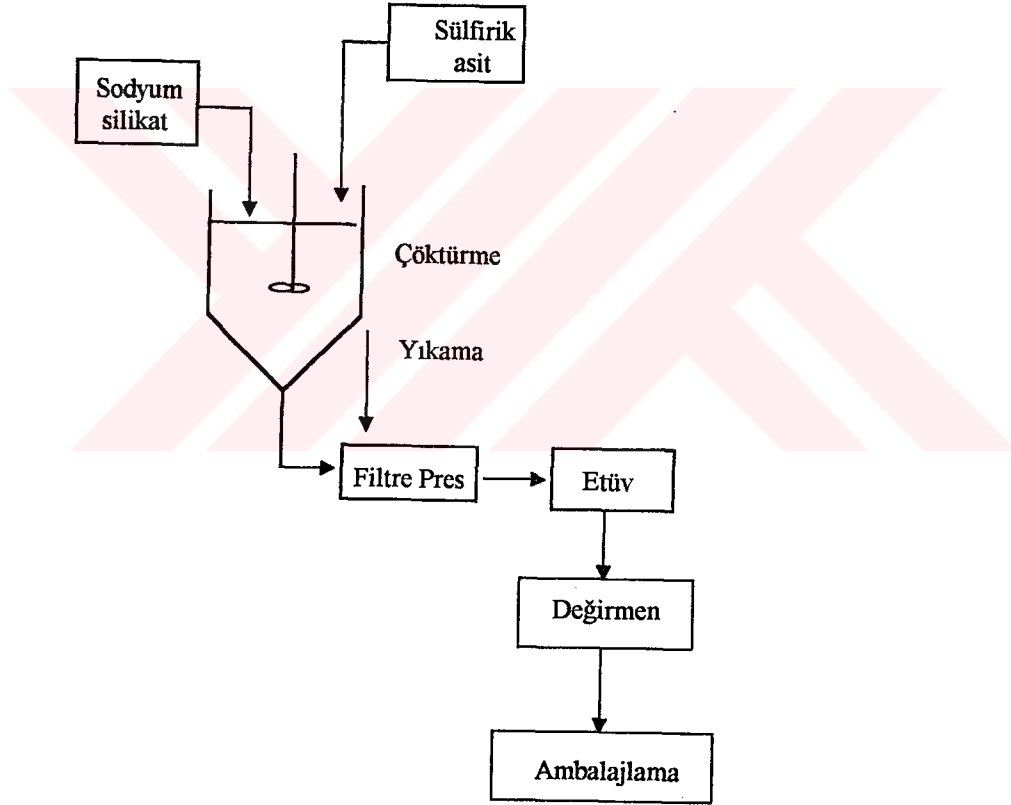
#### 3.1 Sentetik Silisyum Dioksit Eldesi

Reaksiyon yarı kesikli, buhar çeketiyle ısıtmalı, çapı 62 cm, yüksekliği 93 cm olan bir reaktörde gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon, sodyum silikatların bir asit yardımıyla çöktürülmesine dayanır. Burada sodyum silikat ( $n(\text{SiO}_2)/\text{Na}_2\text{O}$ ,  $n=3,5$  moleküler) sülfirik asitle reaksiyona sokularak çöktürülmüş silika elde edilmiştir. Çöktürülmüş silikaların genel fiziksel ve kimyasal özellikleri reaksiyon koşullarına bağlıdır. Yüzey alanı, tanecik boyutu, tanecik boyutu dağılımı, sertliği gibi özellikleri sıcaklık, karıştırma şiddeti ve reaktiflerin reaktöre besleme oranlarına bağlıdır.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve sodyum silikat sabit debide reaktöre beslenerek istenilen özelliklere (istenilen yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sertliği) sahip ürünün elde edilmesine çalışılmıştır. Yüzey alanı, tanecik boyutu ve bunlara bağlı olarak sertlik, besleme debilerinin oranına göre değişir.

Belli miktardaki sodyum silikatın belli bir sürede deneme-yanılma yoluyla sabit debide reaktöre beslenmesi sağlanmıştır. Asidin de sabit debide reaktöre beslenmesi aynı şekildedir. Reaksiyon başlatılmadan önce reaktöre bir miktar su ve temel olarak belli bir miktarda sodyum silikat alınmıştır. Elde edilen karışım reaksiyon sıcaklığına kadar buhar ceketini yardımıyla ısıtılmıştır. Bu hazırlık aşamasında belli miktarda ön silikat alınmasının sebebi, sabit besleme başladıktan sonra (silikat ve asit) oluşan ilk çökeltme sırasında ortaya çıkan

silikat tanecikleri için bir emülsiyon ortamı sağlar ve bir birine tutunarak tanecik boyutunun ve gözenekli yapının oluşmasını sağlayan bir jelimsi ortam oluşturur. Jelimsi ortamın daha ileriye gitmesini önlemek için (viskozite artması) reaksiyon sürekli karıştırılır ve bu şekilde çökme de önlenmiş olur.

Sabit besleme sona erdikten sonra ele geçen reaksiyon karışımına asit besleme devam ettirilerek tam çöktürme sağlanır. Elde edilen solüsyon filtre-proseslerde filtre edilir ve yıkanarak sodyum sülfat uzaklaştırılır. Elde edilen filtre kekleri kurutulur, öğütülüp elde edilen ürüne genel standart test yöntemleri uygulanır. (pH, nem,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , demir içeriği, yüzey alanı, sertlik, tanecik boyutu ve tanecik boyutu dağılımı)



Şekil 3.1 Deney düzeneği ile çöktürülmüş silika üretim diyagramı

### 3.1.1 Deneme 1

Genel bir çöktürülmüş silika elde etme yöntemi:

**1. ETAP:** Reaktöre 100 l su konuldu. pH=6,9'dur. Reaktöre 6,5 kg silikat katıldı. Sıcaklık 81°C'ye getirildi. Çözeltinin pH'ı 10,23'e geldi. Karıştırıcı çalıştırıldı.

**2. ETAP:** Sıcaklık 81°C'de sabit tutularak 84 dakikada 3505,5 g (%98'lik) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 26 kg silikat verildi. PH=10-10,5 arasında tutuldu. 84 dakika sonunda pH 10,10'a geldi (karıştırıcı çalışır durumda).

**3. ETAP:** 740 g (%98'lik) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 dakika süreyle verilerek pH=8.4'e düşürüldü. Sıcaklık 81°C de tutuldu (karıştırıcı çalışır durumda).

**4.ETAP:** Sıcaklık 81°C de sabit tutularak 30 dakika karıştırma yapıldı.

**5. ETAP:** 400 g (%98'lik) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 dakikada verilerek pH=2,80 çekilen sıcaklık 81°C'de sabit tutuldu.

32,5 kg silikat , 4645,5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> harcandı.

**Filtrasyon aşaması:** 14 dakikada filtre dolduğundan filtrasyon durduruldu. 12 plakaya basıldı. İlk filtrat suyu 2,6 dakikada geldi. Filtrasyon sülfatı (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cinsinden) %2,9'dur. Toplam katı madde %24,8'dir. 26 kg çözelti reaktörde arttı. 132 l su kullanılarak yıkama yapıldı. 14. dakika sonunda yıkama çözeltisinin iletkenliği 3050 µS/cm'e ulaştığından yıkama kesildi.

Yıkama süresi (dakika)	İletkenlik (µS/cm)
5	25000
10	12000
14	3050

14 dakikada yıkama kesildi

Yıkama suyu sıcaklığı = 60 °C

### Laboratuvar sonuçları:

pH = 5,97

Nem = %7,41

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = %2

Demir = 352 ppm

Yığın yoğunluğu = 183 g/cm<sup>3</sup>

Yüzey Alanı = 284m<sup>2</sup>/g

Sertlik = +3 shore

Kızdırma kaybı = % 12,8

İncelik: 150 mesh = 0 Bayer (0.009525 mm aralıklı elekte)

325 mesh = 1 Bayer (0.02225 mm aralıklı elekte)

### 3.1.2 Deneme 2

#### Reaksiyon aşaması:

**1. ETAP:** Reaktöre 100 l %4'lük Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'lı su konuldu. pH=2,6. Reaktöre 6,5 kg silikat katıldı. Sıcaklığın 81°C olması için buhar açıldı. Çözeltinin pH'ı 10,10'a geldi. Karıştırıcı çalıştırıldı.

**2. ETAP:** Sıcaklık 81°C sabit tutularak 84 dakikada 3505,5 g (%98'lik) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 24,5 kg silikat verildi. pH=10-10,5 arasında tutuldu. 84 dakika sonunda pH=10,10'a geldi (karıştırıcı çalışır durumda).

**3. ETAP:** 1020 g (%98'lik) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 28 dakikada verilerek pH=8,5'e düşürüldü. Sıcaklık 81°C'de tutuldu (karıştırıcı çalışır durumda).

**4. ETAP:** Sıcaklık 81°C'de sabit tutularak 30 dakika karıştırma yapıldı.

**5. ETAP:** 800 g (%98'lik) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10,5 dakika süreyle verilerek pH=2,84'de çekildi. Sıcaklık 81°C'de sabit tutuldu.

30,7 kg silikat, 5325,5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> harcandı.

**Filtrasyon aşaması:** 12 dakikada filtre dolduruldu. 12 plakaya basıldı. İlk filtrat suyu 2,4 dakikada geldi. Filtrasyondaki Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı % 8'dir. Toplam 21 kg kek çıktı. Katı madde miktarı %38,91'dir. Kurutulduktan sonra yaklaşık 8 kg kuru silis çıktı. 166 l su kullanarak yıkama yapıldı.

Yıkama süresi (dakika)	İletkenlik (μS/cm)
5	29000
10	20800
20	4730
22	3120

22 dakikada yıkama kesildi

Yıkama suyu sıcaklığı = 60°C

**Laboratuvar sonuçları:**

pH = 7,26

Nem = %6,37

Kızdırma kaybı =9,40

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = %0,37

Demir = 427 ppm

Yüzey Alanı = 261m<sup>2</sup>/g

Yığın yoğunluğu = 195 g/cm<sup>3</sup>

Sertlik = -10 shore

İncelik: 150 mesh = 0 Bayer (0.009525 mm aralıklı elekte)  
325 mesh = 0,8 Bayer (0.02225 mm aralıklı elekte)

### 3.1.3 Deneme 3

#### Reaksiyon aşaması:

**1. ETAP:** Reaktöre 100 l %4'lük  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'li su konuldu. pH=2,8'dır. Reaktöre 6,5 kg silikat katıldı. Sıcaklık 81 °C'e getirildi. pH=10,05'e geldi. Karıştırıcı çalıştırıldı.

**2. ETAP:** Sıcaklık 81°C sabit tutularak 85 dakikada 3505,5 g (%98'lik)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile 24,2 kg silikat verildi. pH=10-10,5 arasında tutuldu. 85 dakika sonunda pH=10,08'e geldi. Karıştırıcı sürekli çalıştırıldı.

**3. ETAP:** 1018 g (%98'lik)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  25 dakikada verilerek pH=8,5'e düşürüldü. Sıcaklık 81°C'de tutuldu (karıştırıcı çalışır durumda).

**4. ETAP:** Sıcaklık 81°C'de sabit tutularak 30 dakika karıştırma yapıldı.

**5. ETAP:** 720 g (%98'lik)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 dakikada verilerek pH=2,80'e çekildi. Sıcaklık 81°C'de sabit tutuldu.

30,7 kg silikat , 5243,5 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  harcandı.

**Filtrasyon aşaması:** 22 dakikada filtrasyon bitti. 12 plakaya basıldı. İlk filtrat suyu 2,5 dakikada geldi. Filtrasyondaki  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  miktarı; %6,278'dır. Toplam 24 kg kek çıktı. Katı madde miktarı %39,60'dır. Kurutulduktan sonra yaklaşık 9 kg ürün çıktı. 163 l su kullanılarak yıkama yapıldı.

Yıkama süresi (dakika)	İletkenlik ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
5	30000
10	17200
15	10600
20	6300
25	3100

25 dakikada yıkama kesildi

Yıkama suyu sıcaklığı =  $60^{\circ}\text{C}$

#### Laboratuvar sonuçları:

pH = 6,67

Nem = %7,11

Kızdırma kaybı = 10,70

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  = %0,62

Demir = 443 ppm

Yüzey Alanı =  $288 \text{ m}^2/\text{g}$

Yığın yoğunluğu =  $217 \text{ g}/\text{cm}^3$

Sertlik = -10 shore

İncelik: 150 mesh = 0 Bayer (0.009525 mm aralıklı elekte)

325 mesh = 2 Bayer (0.02225 mm aralıklı elekte)

#### 3.1.4 Deneme 4

##### Reaksiyon aşaması:

**1. ETAP:** Reaktöre 100 l %3,5'lik  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'lı su konuldu. pH=2,9'dır. Reaktöre 6,5 kg silikat katıldı. Sıcaklık  $81^{\circ}\text{C}$ 'e getirildi. pH=10,15'e geldi. Karıştırıcı çalıştırıldı.

**2. ETAP:** Sıcaklık  $81^{\circ}\text{C}$  sabit tutularak 84 dakikada 3505,5 g (%98'lik)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile 24,5 kg silikat verildi. pH=10-10,5 arasında tutuldu. 84 dakika sonunda pH=10,17'e geldi.

Karıştırıcı sürekli çalıştırıldı.

**3. ETAP:** 980 g (%98'lik)  $H_2SO_4$  27 dakikada verilerek pH=8,4'e düşürüldü. Sıcaklık 81°C'de tutuldu (karıştırıcı çalışır durumda).

**4. ETAP:** Sıcaklık 81°C'de sabit tutularak 30 dakika karıştırma yapıldı.

**5. ETAP:** 720 g (%98'lik)  $H_2SO_4$  5 dakikada verilerek pH=2,84'e düşürüldü. Sıcaklık 81°C'de sabit tutuldu.

31 kg silikat , 5205,5 g  $H_2SO_4$  harcandı.

**Filtrasyon aşaması:**14 dakikada filtre dolduruldu. 12 plakaya basıldı. İlk filtrat suyu 3,33 dakikada geldi. Filtrasyondaki  $Na_2SO_4$  miktarı; %5,9'dur. Toplam 24 kg kek çıktı. Katı madde miktarı %38,67'dir. Kurutulduktan sonra yaklaşık 8 kg ürün çıktı. 160 l su kullanılarak yıkama yapıldı.

Yıkama süresi (dakika)	İletkenlik ( $\mu S/cm$ )
5	23000
10	7320
15	2930

15 dakikada yıkama kesildi

Yıkama suyu sıcaklığı = 62°C

**Laboratuvar sonuçları:**

pH = 6,81

Nem = %16,9

Kızdırma kaybı =10,53

$Na_2SO_4$  = %0,5

Demir = 389 ppm

Yüzey Alanı = 265 m<sup>2</sup>/g

Yığın yoğunluğu = 205 g/cm<sup>3</sup>

Sertlik = -8 shore

İncelik: 150 mesh = 0 Bayer (0.009525 mm aralıklı elekte)

325 mesh = 0 Bayer (0.02225 mm aralıklı elekte)

### 3.1.5 Deneme 5

#### Reaksiyon aşaması:

**1. ETAP:** Reaktöre 100 l %2'lik Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'lı su konuldu. pH=3,5'dir. Reaktöre 6,5 kg silikat katıldı. Sıcaklık 81 °C'e getirildi. pH=10,12'e geldi. Karıştırıcı çalıştırıldı.

**2. ETAP:** Sıcaklık 81°C'de sabit tutularak 84 dakikada 3505,5 g (%98'lik) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 27,2 kg silikat verildi. pH=10-10,5 arasında tutuldu. 84 dakika sonunda pH=10,00'a geldi. Karıştırıcı sürekli çalıştırıldı.

**3. ETAP:** 700 g (%98'lik) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 dakikada verilerek pH=8,3'e düşürüldü. Sıcaklık 81°C'de tutuldu (Karıştırıcı çalışır durumda)

**4. ETAP:** Sıcaklık 81°C'de sabit tutularak 30 dakika karıştırma yapıldı.

**5. ETAP:** 530 g (%98'lik) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 8 dakikada verilerek pH=2,81'e düşürüldü. Sıcaklık 81°C'de sabit tutuldu.

33,7 kg silikat, 4735,5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> harcandı.

**Filtrasyon aşaması:** 13 dakikada filtre dolduruldu. 12 plakaya basıldı. İlk filtrat suyu 3,15 dakikada geldi. Filtrasyon sülfatı %5,93'dür. Toplam katı madde %28,59'dur. 36,82 kg çözelti reaktörde arttı 152 l su kullanılarak yıkama yapıldı. 16 dakikada yıkama çözeltisi 2971 µS/cm'e geldiğinde yıkama kesildi.

Yıkama süresi (dakika)	İletkenlik ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
5	22000
10	7800
15	3500
16	3020

16 dakikada yıkama kesildi

Yıkama suyu sıcaklığı =  $63^{\circ}\text{C}$

#### Laboratuvar sonuçları:

pH = 5,90

Nem= %5,72

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  = %0,99

Demir = 390 ppm

Yığın yoğunluğu =  $136 \text{ g}/\text{cm}^3$

Yüzey Alanı =  $297 \text{ m}^2/\text{g}$

Kızdırma kaybı = % 9,82

Sertlik = -5 shore

İncelik: 150 mesh = 0 Bayer (0.009525 mm aralıklı elekte)

325 mesh = 2 Bayer (0.02225 mm aralıklı elekte)

#### 3.1.6 Deneme 6

##### Reaksiyon aşaması:

**1. ETAP:** Reaktöre 100 l %1,45'lik  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'lı su konuldu. pH=3,3 üzerine 700 g silikat konularak pH=7'ye getirildi. Reaktöre 6,5 kg silikat eklendi. Sıcaklığın  $81^{\circ}\text{C}$  olması için buhar açıldı. Çözeltinin pH'ı 10,20'e geldi. Karıştırıcı çalıştırıldı.

**2. ETAP:** Sıcaklık  $81^{\circ}\text{C}$  sabit tutulur. 84 dakikada 3505,5 g (%98'lik)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile 25,2 kg silikat verildi. pH=10-10,5 arasında tutuldu. 84 dakika sonunda pH=10,02'e geldi.

Karıştırıcı sürekli çalıştırıldı.

**3. ETAP:** 640 g (%98'lik)  $H_2SO_4$  25 dakikada verilerek pH=8,5'e düşürüldü. Sıcaklık  $81^\circ C$ 'de tutuldu (karıştırıcı çalışır durumda).

**4. ETAP:** Sıcaklık  $81^\circ C$ 'de sabit tutularak 30 dakika karıştırma yapıldı.

**5. ETAP:** 460 g (%98'lik) asit verilerek 10 dakikada verilerek pH=2,83'e düşürüldü. Sıcaklık  $81^\circ C$ 'de sabit tutuldu.

32,4 kg silikat , 4605,5 g  $H_2SO_4$  harcandı.

**Filtrasyon aşaması:** 14 dakikada filtre dolduruldu. 12 plakaya basıldı. İlk filtrat suyu 2,84 dakikada geldi. Filtrasyon sülfatı ( $Na_2SO_4$  cinsinden) %5,8'dir. Toplam katı madde %26,52'dir. 26,40 kg çözelti reaktörde arttı 150 l su kullanılarak yıkama yapıldı. 16 dakikada yıkama çözeltisinin iletkenliği  $3072 \mu S/cm$ 'e geldiğinde yıkama kesildi.

Yıkama süresi (dakika)	İletkenlik ( $\mu S/cm$ )
5	21000
10	7500
15	3400
16	2950

16 dakikada yıkama kesildi

Yıkama suyu sıcaklığı =  $61^\circ C$

#### Laboratuvar sonuçları:

pH = 6,05

Nem = %6,95

Kızdırma kaybı = 8,89

$Na_2SO_4$  = %0,5

Demir = 372 ppm

Yığın yoğunluğu = 122 g/cm<sup>3</sup>

Yüzey Alanı = 267 m<sup>2</sup>/g

Sertlik = -1 shore

İncelik: 150 mesh = 0 Bayer (0.009525 mm aralıklı elekte)

325 mesh = 2,5 Bayer (0.02225 mm aralıklı elekte)

### 3.1.7 Deneme 7

#### Reaksiyon aşaması:

1. ETAP: Reaktöre 100 l %1,45'lik Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'li su konuldu. pH=3,5 üzerine 650 g silikat konularak pH=7'e getirildi. Reaktöre 6,5 kg silikat eklendi. Sıcaklığın 81°C olması için buhar açıldı. Çözeltinin pH'ı 10,15'e geldi. Karıştırıcı çalıştırıldı.

2. ETAP: Sıcaklık 81°C sabit tutuldu. 84 dakikada 3505,5 g (%98'lik) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 25,6 kg silikat verildi. pH=10-10,5 arasında tutuldu. 84 dakika sonunda pH=10,02'e geldi. Karıştırıcı sürekli çalıştırıldı.

3. ETAP: 700 g (%98'lik) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 dakikada verilerek pH=8,5'e düşürüldü. Sıcaklık 81°C'de tutuldu (karıştırıcı çalışır durumda).

4. ETAP: Sıcaklık 81°C'de sabit tutularak 30 dakika karıştırma yapıldı.

5. ETAP: 440 g (%98'lik) asit verilerek 8 dakikada verilerek pH=2,86'a düşürüldü. Sıcaklık 81°C'de sabit tutuldu (karıştırıcı devamlı çalıştırıldı).

32,75 kg silikat, 4645,5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> harcandı.

**Filtrasyon:** 13 dakikada filtre dolduruldu. 12 plakaya basıldı. İlk filtrat suyu 3 dakikada geldi. Filtrasyon sülfatı (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cinsinden) %5,6'dır. Toplam katı madde %27,43'dür. 28,5

kg çözelti reaktörde arttı, 152 l su kullanılarak yıkama yapıldı. 15 dakikada yıkama çözeltisinin iletkenliği 2965  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'e geldiğinde yıkama kesildi.

Yıkama süresi (dakika)	İletkenlik ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
5	21000
10	7600
15	3010

15 dakikada yıkama kesildi

Yıkama suyu sıcaklığı = 61°C

### Laboratuvar sonuçları:

pH = 6,20

Nem = %6,10

Kızdırma kaybı = 8,50

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  = %0,7

Demir = 402

Yığın yoğunluğu = 131  $\text{g}/\text{cm}^3$

Yüzey Alan = 258  $\text{m}^2/\text{g}$

Sertlik = -2 shore

İncelik: 150 mesh = 0 Bayer (0.009525 mm aralıklı elekte)

325 mesh = 1,5 Bayer (0.02225 mm aralıklı elekte)

## 3.2 Elde Edilen Silisyum Dioksit Uygulanan Test Yöntemleri

### 3.2.1 Gravimetrik yöntemle sodyum sülfat tayini

5 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'lı numune çözeltisi alınır. Tartımı alınıp bir kenara yazılır. Daha sonra, saf su ile seyreltilir (yaklaşık 15 ml ilave edilir). Üzerine ortamı asitlendirmek için 3 ml 2 N HCl ilave edilir (yaklaşık pH=2 civarında olur). Üstüne  $\text{BaCl}_2$  ilave edilir (35 ml kadar).  $\text{BaCl}_2$  ilave etmeden önce numune ısıtılır ( 50°C üstüne çıkartılır, yaklaşık 60°C). Çökeltme olup

olmadığı gözlenir. Daha sonra tekrar ısıtılarak  $BaCl_2$  eklenerek tekrar çökeltme olup olmadığı gözlenir. 1 gece kadar kendi halinde bırakılır. Sık gözenekli mavi filtre kağıdından süzülür. Daha sonra sıcak su ile yıkanarak ortamdaki  $NaCl$  giderilir. Yıkama suları bir tüpe alınarak  $AgNO_3$  ilave edilir. Eğer bulanma oluyorsa yıkamaya devam edilir. Bulanma yoksa  $Cl^-$  iyonları giderilmiştir. Daha sonra filtre kağıdı düzgün bir şekilde katlanarak daha önce  $800-1000\text{ }^\circ\text{C}$  kadar etüvde bekletilmiş ve tartımı alınmış platin krozeye konularak  $800\text{ }^\circ\text{C}$  de 15 dakika tutulmak suretiyle tartımı alınır. Yüksek sıcaklıkta platinin içinde süzme kağıdı tamamen kaybolmuştur ve eldeki katı madde tamamen  $BaSO_4$ 'dır. Platin kroze etüvden çıkarılarak tartımı alınır. Daha önce platinin darasındaki eldeki  $BaSO_4$  miktarı bulunur.

$$BaSO_4 = A \text{ g}$$



$$SO_4^{2-} = [(A \times 0,4115) / \text{numune (g)}] \times 100 = B$$

$$Na_2SO_4 = B \times 1,48 \text{ 'ten } Na_2SO_4 \text{ hesaplanır.}$$

Gravimetrik yöntemle sentetik silisyum dioksit üretimi sırasında açığa çıkan filtratın sodyum sülfatı %3,5, yıkama suyunun ortalama sodyum sülfatı %1,45'tir.

### 3.2.2 İletkenlik cihazıyla sodyum sülfat tayini

Tuz çözeltileri elektrik akımını iletirler. Bu elektrik akımının şiddetinden yararlanarak sudaki  $Na_2SO_4$  miktarı tayin edilir. Bu işlem için iletkenlik cihazı kullanılır.

**Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması:**  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 15 dakika saf  $Na_2SO_4$  etüvde bekletilir (nemi giderilir). Desikatörde soğutulur. 1,2 g nemi giderilmiş  $Na_2SO_4$  tartımı alınarak 1000 ml'ye saf su ile tamamlanır. Bu çözeltiden 10, 25, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ml alınıp 100 ml'ye tamamlanır ve hepsinden  $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de iletkenlik okutulur. Okunan değerlere karşı g/l olarak  $Na_2SO_4$  değerleri grafiğe geçirilir (Şekil 3.2).

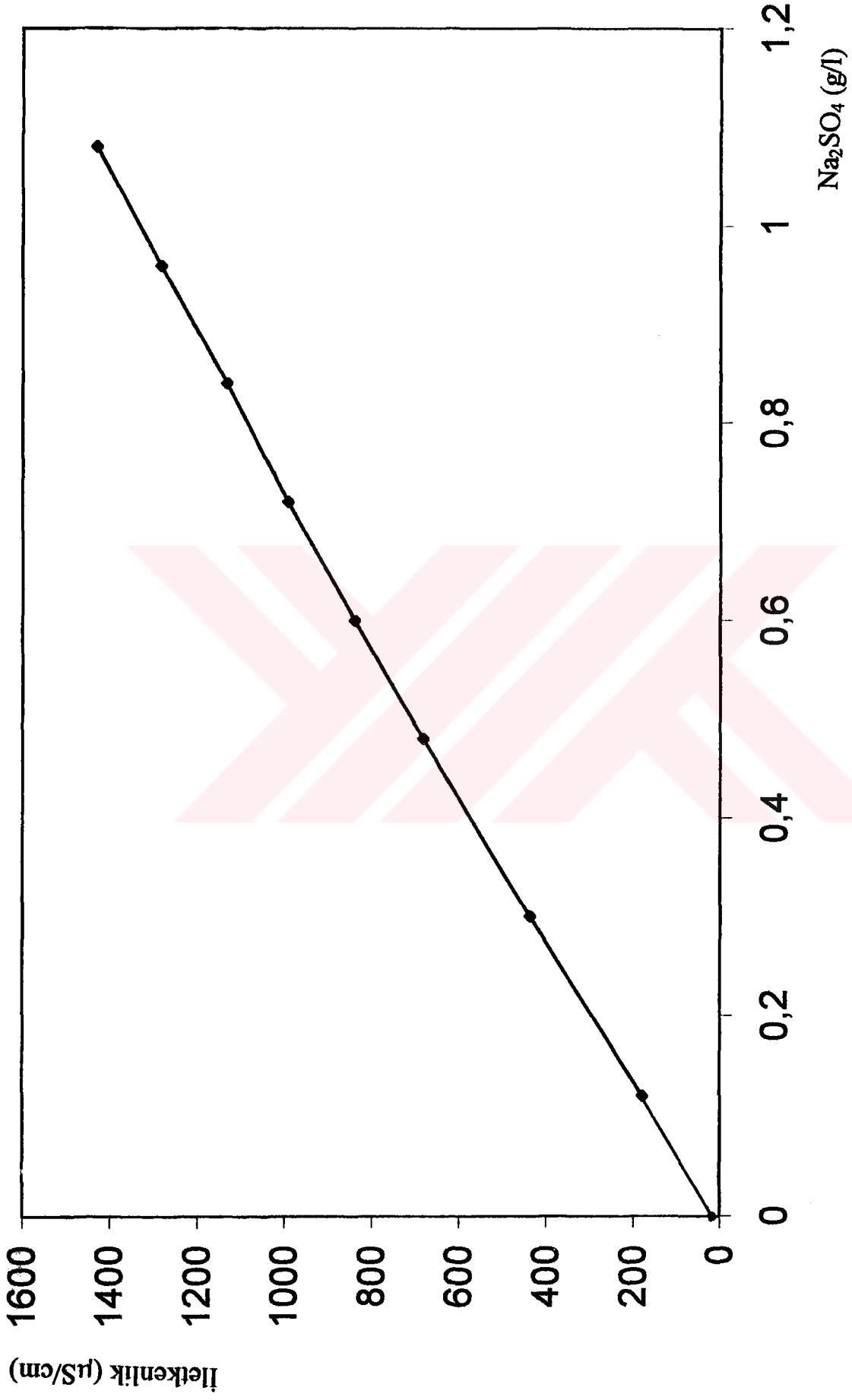
İletkenlik aleti için hazırlanmış  $Na_2SO_4$  çözeltisi kontrol değerleri kullanılarak grafik

hazırlanır.

İletkenlik cihazıyla sentetik silisyum dioksit üretimi sırasında açığa çıkan sodyum sülfat %3,5, yıkama suyunun ortalama sodyum sülfatı %1,45'tir.

**Çizelge 3.1 İletkenlik cihazı için standart iletkenlik – sülfat konsantrasyonu eğrisinin hazırlanması için elde edilmiş iletkenlik konsantrasyon değerleri**

Alınan standart çözelti (100 ml'ye tamamlanmış)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( g/l)	Okunan iletkenlik ( $\mu$ S/cm)
90/100	1,08	1431
80/100	0,96	1283
70/100	0,84	1134
60/100	0,72	992
50/100	0,60	840
40/100	0,48	682
25/100	0,30	438
10/100	0,12	178



Şekil 3.2 İletkenlik cihazı kalibrasyon eğrisi

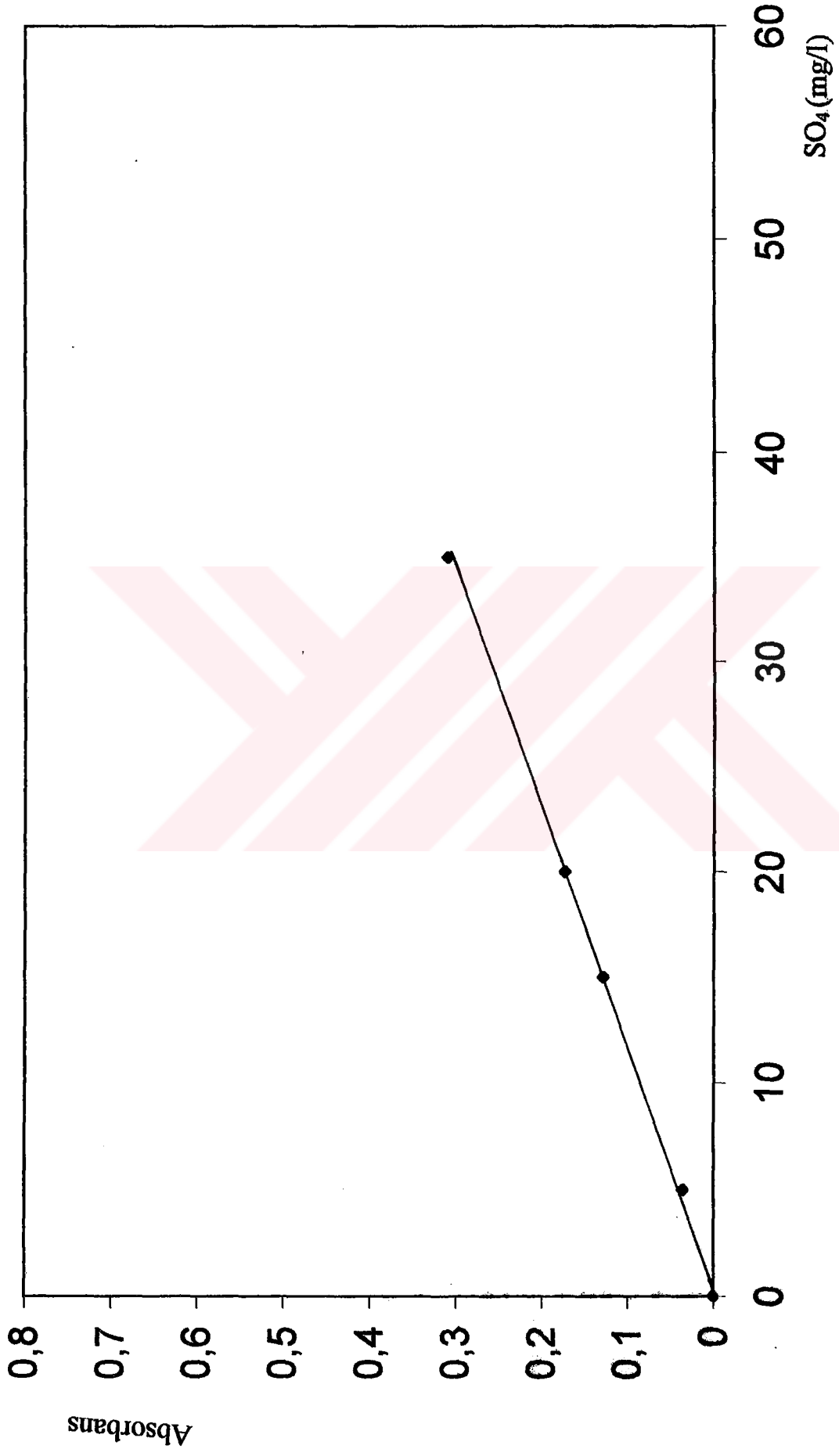
### 3.2.3 Türbidimetrik metotta sodyum sülfat tayini

Kontrol edilmiş şartlar altında sülfat iyonları baryum sülfat süspansiyonu şekline dönüştürülür. Süspansiyonun kararlı ve bozucu etkilerini, en az seviyede tutmak için gliserol çözeltisi ve sodyum klorür ilave edilir. Elde edilen bulanıklık bir fotoelektrik kolorimetre veya spektrofotometre ile ölçülüp, standart sülfat çözeltilerinden hazırlanmış bir standard eğriyle karşılaştırılarak numunenin sodyum sülfat konsantrasyonu hesaplanır.

**Ayarlı sülfat çözeltisi hazırlanması:** Bunun için etüvde 105°C'de iki saat kurutulmuş susuz 147,9 mg sodyum sülfat 1000 ml saf suda çözüldü (stok çözelti). Hazırlanan bu stok çözeltilerden 500 ml alınarak 1000 ml'ye tamamlandı. Bu çözeltilerin 1 ml'si 0,05 mg  $SO_4^{2-}$  içerir. Grafik çizimi için bu standart çözeltilerden 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 ml alınarak 100 ml'ye tamamlandı. Bu çözeltiler erlene boşaltılarak her birine 5 ml tampon çözelti (30 ml HCl, 300 ml destile su, 100 ml %95'lik etanol, 75 g NaCl, 50 ml gliserol, hepsi 1 l olacak şekilde saf su ile tamamlanır) ilave edildi. Magnetik karıştırıcıda karıştırılan bu çözeltilere 0,3 g  $BaCl_2$  ilave edildi. Magnetik karıştırıcıda karıştırılan bu çözeltilere 0,3  $BaCl_2$  ilave edilerek 1 dakika karıştırılıp 4 dakika beklenecek şekilde çözeltilerin absorban değerleri okundu (420 nm dalga boyunda).

**Çizelge 3.2** .Spektrofotometre için standart absorban – sülfat konsantrasyonu eğrisinin hazırlanması için elde edilmiş absorban konsantrasyonu değerleri

Alınan standart çözelti (ml)	$SO_4^{2-}$ (mg/l)	Absorbans
0	0	0
10	5	0,036
20	10	0,71
30	15	0,129
40	20	0,174
50	25	0,201
60	35	0,310
70	40	0,425
80	45	0,624
90	50	0,722



Şekil 3.3 Sülfat konsantrasyonuna göre absorbanans değişim eğrisi

Türbidimetrik metotta sentetik silisyum dioksit üretimi sırasında açığa sodyum sülfat %3,7, yıkama suyunun ortalama sodyum miktarı %1,38'tir.

### 3.2.4 pH tayini

Gerekli cihazlar:

- pH metre (Cam elektrodlu)
- 150 ml'lik beher
- 100 ml'lik dereceli ölçü kabı
- 5 g duyarlı terazi

150 ml behere 0,02 hassaslıkla 5 g numune alınıp tartılır. 95 ml saf su dereceli kap ile eklenir. Bagetle karıştırma yapılır. Cam elektrod süspansiyon çözeltiye daldırılarak pH metrede gösterilen değer kaydedilir.

### 3.2.5 Kızdırma kaybı tayini

Gerekli Cihazlar:

- Fırın, 900 °C'de  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  duyarlılıkta durabilen
- Desikatör
- Platin bir kroze, kapaklı veya porselen kroze
- Analitik terazi

Krozeye 2-3 g arasında numune alınarak kroze tartılır. Kroze  $900 \pm 50^{\circ}\text{C}$  tutulan etüvde 30 dakika bekletilir. Daha sonra desikatüre alınır. 2 saat soğumaya bırakılır (desikatörde) Kroze tekrar analitik terazide tartılır.

$M_1$ =Başlangıçtaki kroze ağırlığı

$M_2$  = Desikatörde soğuduktan sonraki kroze ağırlığı

$M_2/M_1 \times 10$  = Katı madde

100-Katı madde = Kızdırma kaybı

### 3.2.6 Nem tayini

Gerekli Cihazlar:

- Etüv
- Saat camı
- Desikatör
- Analitik terazi

Tartımı alınan numune etüvde 105°C 2 saat bekletilir 2 saat sonunda Desikatöre alınarak 1 saat soğuması beklenir. Soğuduktan sonra tartılır.

$$\%Nem = \frac{A - B}{P} \times 100$$

A=Kabın etüve girmeden önceki ağırlığı (g)

B=Kabın numune ile birlikte fırından çıktıktan sonraki ağırlığı (g)

P=Numune ağırlığı (g)

### 3.2.7 Bayer ölçü aleti ile incelik tayini

Gerekli Cihazlar:

- Bayer ölçü aleti
- Terazi
- Baget

2 g numune hassasiyetle tartılarak 150 ml behere alınır. Üzerine su ilave edilerek baget ile karıştırılır. Beher bir kaç kere su ile çalkalanarak bayer ölçü eleğine dökülür. Elek akan su altında çalkalanır. Aletin dereceli olan kısmı takılır. Ters çevrilerek üstten suyla doldurulur. Dinlenmeye bırakılır. Elekten geçemeyen taneler, yavaş dereceli kısımda birikir. Aletin alt kısmındaki çizgiler okunur. Bayer incelik aletinde 150 mesh ve 325 mesh'lik elekler kullanılır.

### 3.2.8 Bet metodu ile yüzey alanı ölçümü

Granül ve tozlu katıların veya gözenekli yapıların yüzey alanının gaz molekülünden tek tabaka halinde adsorblanması ile ölçülebilir.

- Yüzey alanı ölçme cihazı
- Analitik terazi
- Barometre
- Helyum , azot Tüpü

Belirli bir miktar numune tartılır. Bet cihazına konur. Numuneden azot gazı geçirilir. Helyum gazı azot gazını taşımaya için kullanılır. Numunede yoğunlaşan azot gazı yardımıyla iç yüzey alan hesaplanır.

### **3.2.9 Sertlik tayini**

Sertlik tayini sentetik silisyum dioksit kullanılarak güçlendirilen sentetik kauçuk shore metre ile sertliğinin ölçülmesi için yapılmıştır. Standart bir numune ile kauçuk hazırlanır, daha sonra numune ile (sentetik silisyum dioksit ile) kauçuk hazırlanır. Vulkanize olmuş test kauçuğu ve numuneden yapılan kauçuk sert bir zemin üzerine konulur. Shore metre iki elle tutularak, düz bir şekilde numune üzerine batırılarak sertlik shore cinsinden ölçülür. Test kauçuğu ile numuneden yapılan kauçuğun shore cinsinden sertlik farkı sertliği verir.

### **3.2.10 Elektron tarama mikroskobu (SEM) ile tanecik boyutunun ve şeklinin incelenmesi**

Maddelerin tanecik boyutunun ve şeklinin daha doğru şekilde ortaya çıkarılmasında son otuz yılda elektron mikroskobu etkin şekilde kullanılmaktadır. Elektron mikroskobunun kullanılmaya başlanması ile malzeme karakterizasyonunda resim çözünürlükleri 1000 – 2000'lerden (optik mikroskop ölçümleri) 30000 – 60000 katlarına kadar yükseltilmiştir.

Elektron tarama mikroskobu (SEM) genelde dört kısımdan meydana gelir. Elektron kolonu, numune odası, vakum sistemi ile elektronik kontrol ve resimlendirme kısımlarından meydana gelir. Vakum sistemi sayesinde numune odasındaki gaz çekilerek, elektron tabancasından gönderilen elektronların bu gaza çarparak yön değiştirmesi engellenmiş olur. Elektron tabancasından gönderilen elektronlar numune odasındaki numuneye çarptıktan

sonra malzemenin X ışınları ve elektron yaymasını sağlar. Malzemedan yayılan bu elektron ve X ışınlarını elektronik kontrol sistemi dedektörler yardımıyla algılar ve resimini çeker.

Elektron tarama mikroskobu ile sodyum sülfatlı sulardan üretilmiş silisyum dioksitlerin katıldığı kauçuklarda sertlikteki düşüşün silisyum dioksitin tanecik boyutuna bağlı olup olmadığı anlaşılır.



#### 4. DENEYSEL SONUÇLARIN YORUMU

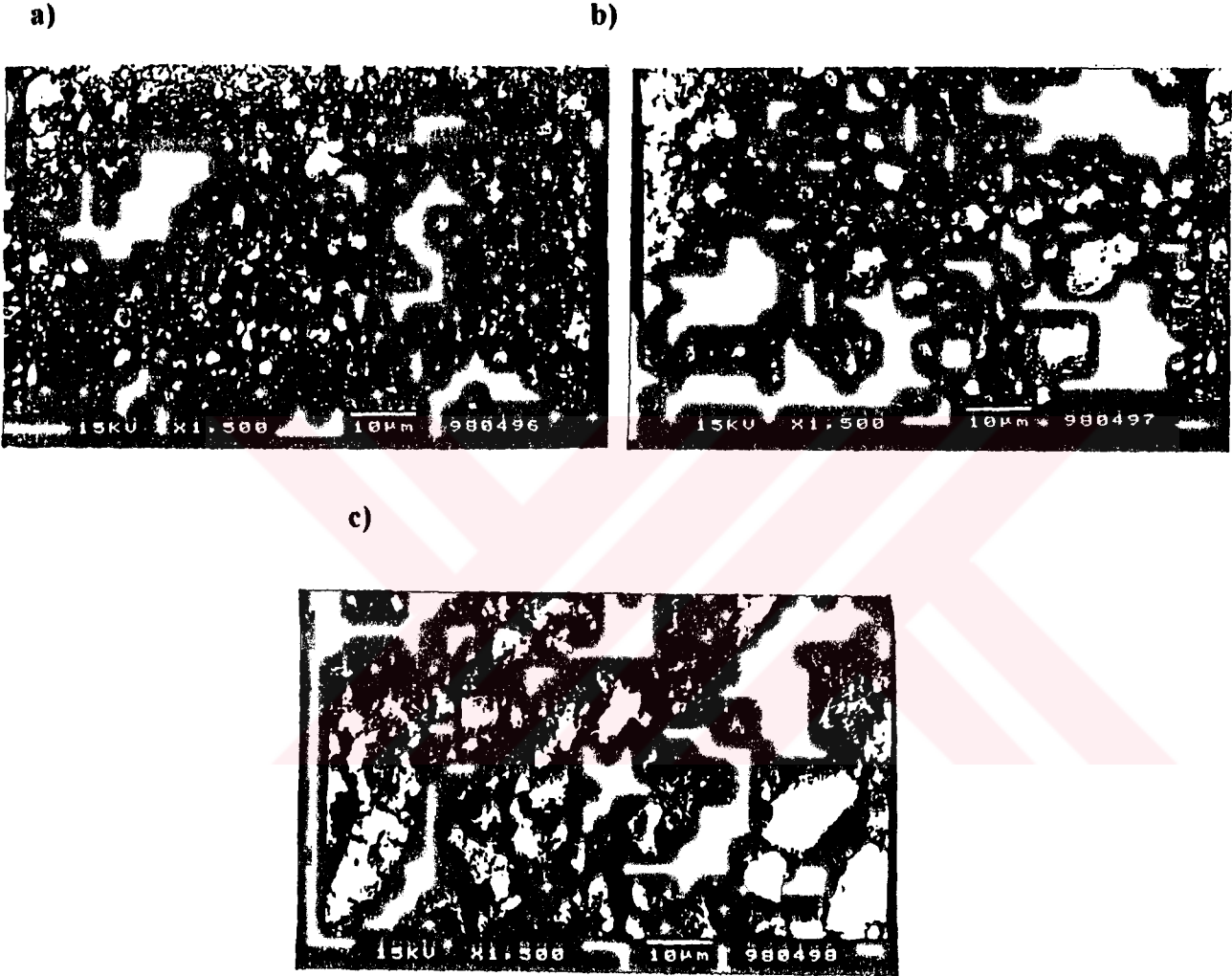
Silisyum dioksit elde edilen denemelerde reaksiyon ortamında değişen oranlarda sodyum sülfat içeren (%4, 3.5, 2, 1.45) atık sular kullanılmıştır. Bu denemelerde elde edilmiş silisyum dioksitlerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Sülfatlı sular kullanılarak elde edilen ürünlerin yüzey alanı ve elek analizi sonuçları normal olmakla birlikte sertlikte düşüş görülmektedir. %1,45 sodyum sülfat içeren atık suların başlangıç suyu olarak kullanıldığı reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin sertliği –1 shore düzeyindedir. %4’lük sodyum sülfat içeren atık suların reaksiyon başlangıç suyu olarak kullanıldığı denemelerde ele geçen silisyum dioksitin sertliğinin –10 shore değerine düştüğü görülmüştür. Yüzey alanı değerlerinde önemli bir değişim söz konusu olmadığı halde sertlikteki bu önemli düşüşün sebebinin anlaşılması amacıyla elde edilen numunelerin elektron mikrofilmleri çekilmiştir.

Şekil 4.1’de sodyum sülfat içeren sularda yapılan denemelerden elde edilmiş  $\text{SiO}_2$  taneciklerinin mikrofilmlerine bakıldığında, yer yer normal taneciklerin 4-5 katı büyüklüğünde olan taneciklere rastlanmaktadır. Az miktardaki büyük tanecikler yüzey alanı üzerine çok önemli bir etki oluşturmamasına rağmen sertlikte önemli düşüslere neden olmuştur. Bu da ortamdaki büyük taneciklerin varlığından kaynaklanmaktadır. Bu büyük taneciklerin oluşmasındaki etkenin reaksiyon sırasında kullanılan filtrat atığı sodyum sülfatlı suların pH’nın 3 civarında olmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Normal  $\text{SiO}_2$  üretim prosesinde başlangıç pH’ı 10-11 aralığındadır. Geri kazanmayı düşündüğümüz sülfatlı atık suyun pH’ı 3 civarında olduğundan, bu atık suyun kullanılmasında ortama verilen ilk sodyum silikatla başlangıçta bir miktar oluşan  $\text{SiO}_2$  taneciklerinin sertlik olayına etki eden daha büyük taneciklerin oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Başlangıçtaki bu asidik etkinin kırılmasından sonra reaksiyonun normal seyrine döndüğü söylenebilir.

%3,5 - 4 sodyum sülfat içeren filtrat sularının kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin lastik sanayiinde kullanılmayacağı görülmektedir. Çünkü araç lastiklerinde mukavemet önemli bir

faktördür. Başlangıç suyunun %1.45 olduğu deneylerde elde edilen silisyum dioksit sertliği -1 shore düzeyindedir. Bu sonuç, denemelerden elde edilmiş silisyum dioksitin lastik sanayi dışındaki diğer kauçuk endüstrilerinde kullanılabileceğini göstermektedir. Yüksek sülfatlı sulardan elde edilmiş silisyum dioksitin ise sadece gıda, tarım, ilaç gibi ikinci derece önemli olan sanayi kollarında kullanılabilir.



**Şekil 4.1** Farklı konsantrasyonlarda  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içeren atık suların reaksiyon başlangıç suyu olarak kullanıldığı denemelerde elde edilen  $\text{SiO}_2$ 'lerin elektron mikrofilmleri. a) %0  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içeren su kullanılarak elde edilen ürün, b) %1,45  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içeren su kullanılarak elde edilen ürün, c) %4  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içeren su kullanılarak elde edilen ürün.

Çizelge 4.1 Deneysel sonuçların karşılaştırılması

	Standart sentetik silisyum dioksit sınırları		Başlangıç suyunda % 0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren reaksiyon		Başlangıç suyunda % 4 lük Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren reaksiyon		Başlangıç suyunda % 4 lük Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren reaksiyon		Başlangıç suyunda % 3,5 lük Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren reaksiyon		Başlangıç suyunda % 2 lük Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren reaksiyon		Başlangıç suyunda % 1,45 lük Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren reaksiyon	
	alt sınır	üst sınır												
pH	6	7	5,97	7,26	6,67	6,81	5,90	6,05	6,20					
Kızdırma kaybı (%)	-	11	12,8	9,4	10,70	10,53	9,82	8,89	8,50					
Nem (%)	-	7	7,41	6,37	7,11	6,9	5,72	6,95	6,10					
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	-	2	2	0,37	0,62	0,5	0,99	0,5	0,7					
Elek Analizi (Bayer(150mesh))	-	0	0	0	0	0	0	0	0					
Elek Analizi (Bayer(325mesh))	-	3	1	0,8	2	0	2	2,5	1,5					
Yüzey alan (m <sup>2</sup> /g)	200	300	284	261	217	265	297	267	258					
Sertlik (Shore)	0	3	3	-10	-10	-8	-5	-1	-2					

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Günümüzde sanayileşmenin yol açtığı çevresel etkilerden dolayı gittikçe azalan tatlı su kaynakları açısından sanayideki atık suların geri kazanımı ekonomi yönünden olduğu kadar, aynı zamanda çevre kirliliği açısından büyük önem taşımaktadır. Silisyum dioksit üretimine bakıldığında ürün başına atık su miktarının çok yüksek olduğu görülmektedir ve bu suların içerdiği sodyum sülfat miktarı uluslararası normların çok üzerindedir. Buna göre çevresel ve ekonomik açıdan atık suyun geri kazanımında büyük yarar bulunmaktadır.

Atık suların sodyum sülfat içeriği nispeten düşük olduğundan sodyum sülfatın geri kazanılması ekonomik olmamaktadır. Bu yüzden bu suların proseste (reaksiyon aşamasında) belli bir dereceye kadar tekrar kullanılması durumunda sodyum sülfat içerikleri bir kaç kat artmaktadır. Bu sayede atık su herhangi bir arıtmaya tabi tutulmadan proseste kullanılmak suretiyle toplam su tüketiminde bir tasarruf sağlanabilir ve tekrar kullanılan atık suyun sodyum sülfat konsantrasyonu yükseleceğinden dolayı bu şekilde elde edilen atık sudaki sodyum sülfat daha kolay geri kazanılabilir veya bu konsantrasyondaki sodyum sülfat başka endüstrilerde (tekstil gibi) değerlendirilebilir.

Silisyum dioksit üretiminde reaksiyon ve filtredeki ürün yıkamasında ürün başına harcanan su 32,6 l/ kg ürün şeklindedir. Bu su tüketiminin yaklaşık yarısı reaksiyon aşamasında yarısı ise ürün yıkama sırasında harcanır. Reaksiyon aşamasında başlangıç suyunun yıkama suları ile karşılanması durumunda yıkama için %15 daha fazla su harcanmasına rağmen %48 oranında su tasarrufu sağlanmaktadır. Bu da 1 kg ürün için harcanan su miktarını yaklaşık 17 l'ye düşürür. Böylece 1 kg ürün başına 15,6 l su tasarrufu yapılmış olur. 10000kg/gün ürün için ise 156 m<sup>3</sup> su tasarrufu yapılmış olur. Araç lastiği dışındaki üretimler için bu proses değişikliği önerisi %48 oranında sağlamış olduğu su tasarrufu nedeniyle cazip hale gelmektedir.

Filtrat suyu ve ürün yıkama suyunun üretimde tekrar kullanımı ayrı ayrı ele alınıp değerlendirildiğinde filtrat suyunun daha fazla %3,5 civarında sodyum sülfat içerdiği

(yıkama sularının %1,45 civarındadır), filtrat suyu tekrar prosesde değerlendirildiğinde sertliğin -10 shore değerine düştüğü (bu sertlik yıkama suları ile çalışıldığında -1 shore değerine, normal suyun kullanıldığı proseste 0-3 shore aralığında olmaktadır) görülmektedir.

Yapılan çalışmalardan yıkama sularının yeniden kullanılmasının filtrat sularına göre daha uygun ve avantajlı olabileceğini, yapılacak bazı araştırmalarla ürün kalitesinin sertlik bakımından da aynı düzeye getirilmesinin mümkün olabileceğini bununla beraber sertliği düşük SiO<sub>2</sub> ürününün araç lastiği dışında diğer endüstri kuruluşları, hatta özellikle düşük sertlikte SiO<sub>2</sub> kullanan tesisler ve sertliğin hiç önemli olmadığı (gıda, ilaç, kağıt ve tarım gibi) sanayii dalları için ayrı üretim yapılarak daha ekonomik bir şekilde SiO<sub>2</sub> üretimi yapılabileceği sonucuna varılmıştır.



**KAYNAKLAR**

Killer, R., (1979), The Chemistry of Silica, John Wiley and Sons Publ., New York.

Marauf, A., (1992), Endüstriyel Atık Sulardaki Sülfatların Kimyasal Çöktürme Yöntemleriyle Giderilmesi, Doktora Tezi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Mortan, M., (1987), Rubber Terminology, Van Nosttrand Reinhold Publ., 3. Ed., New York.

Vail, J. V., (1960), Soluble Silicates, Reinhold Publ. Corp., New York.



**ÖZGEÇMİŞ****Murat ECE****Şahsi Bilgiler:** Doğum tarihi: 17.08.1973**Öğrenim:** (1987-1990) Yenilevent Lisesi, İstanbul  
(1990-1994) Y.T.Ü. Metalurji Fakültesi, Kimya  
Mühendisliği Bölümü, İstanbul  
(1994- ) Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya  
Mühendisliği, Yüksek Lisans Programı, İst.**Yabancı Dil:** İngilizce