

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SÜLFONAMİD ESASLI N-METİL-D-GLUKAMİN FONKSİYONLU
POLİMERİK SORBENTLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOR GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gümrah GİRAY**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SÜLFONAMİD ESASLI N-METİL-D-GLUKAMİN FONKSİYONLU
POLİMERİK SORBENTLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOR GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gümrah GİRAY**

506081011

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2010

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Reha YAVUZ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI (İTÜ)
Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL (İTÜ)**

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımnda yardımlarını esirgemeyen fikir ve önerilerinden yararlandığım değerli hocam sayın Doç. Dr. Reha YAVUZ'a;

Deneysel çalışmalarımnda kolaylık sağlayacak imkanı sunan sayın Prof. Dr. Nusret BULUTÇU'ya;

Deneysel çalışmalarımnda bor seçici adsorban malzemeyi üreten, bilgilerini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL'a;

Hayatımın her anında olduğu gibi tez çalışmamda da bana destek olan canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2010

Gümrah GİRAY
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. BOR.....	3
2.1 Bor Elementi	3
2.2 Bor Elementinin Özellikleri	4
2.2.1 Bor elementinin atomik ve fiziksel özellikleri	4
2.2.2 Bor elementinin kimyasal özellikleri	6
2.3 Bor Mineralleri ve Bileşikleri	7
2.4 Dünyada ve Türkiye’de Bor Rezervleri ve Üretimi	8
2.5 Kullanım Alanları.....	10
2.6 Bor’un Canlılar Üzerinde Etkileri	12
2.6.1 Bitkiler üzerindeki etkileri	12
2.6.2 Hayvanlar üzerindeki etkileri.....	13
2.6.3 İnsanlar üzerindeki etkileri.....	13
2.7 Bor Giderim Yöntemleri	14
2.7.1 Kimyasal Çöktürme	14
2.7.2 Adsorpsiyon	15
2.7.3 Ekstraksiyon.....	16
2.7.4 Ters osmoz	16
2.7.5 Elektrodializ	16
3. ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE BOR GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILAN BAZI ÇALIŞMALAR.....	17
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	21
4.1 Bor Seçici Reçine Hazırlanması.....	21
4.2 Bor Analizi	23
5. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	25
5.1 Adsorpsiyon Süresinin Etkisi	26
5.2 Adsorban Miktarının Etkisi	27
5.3 Ortam Sıcaklığının Adsorpsiyona Etkisi.....	28
5.4 Çözelti pH Değerinin Etkisi	30
5.5 Başlangıç Çözelti Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	31
5.6 Adsorpsiyonun İzoterm Model Eşitlikleri ile Değerlendirilmesi	33

5.7 Desorpsiyon ve Yeniden Adsorpsiyon Çalışmaları.....	36
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR.....	47

KISALTMALAR

PS	: Polistiren
NMG	: N-Metil-D-Glukamin
PS-NMG	: Polimerik Sülfonamid esaslı N-Metil-D-Glukamin bağlı bor seçici reçine
DVB	: divinil benzen
GMA	: glisidil metakrilat
MMA	: metil metakrilat
NMP	: metilpirolidon
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi)
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
ppm	: Parts per million (milyonda bir)
rpm	: Rate per minute (dakikadaki dönme hızı)

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Bor Elementinin Atomik Özellikleri	5
Çizelge 2.2 : Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri	5
Çizelge 2.3 : Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri	6
Çizelge 2.4 : Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri	7
Çizelge 2.5 : Dünyada Bor Rezervi	8
Çizelge 2.6 : 2008 yılı Türkiye ve Dünyada Bor Üretimi	9
Çizelge 4.1 : Bor Gideriminde Önerilen Yöntemler.....	24
Çizelge 5.1 : Bor Adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich İzoterm Model Sonuçları	35
Çizelge 5.2 : Desorpsiyon ve Yeniden Adsorpsiyon Sonuçları.....	38
Çizelge 5.3 : Yeniden Adsorpsiyon İşlemi Sonuçları.....	39
Çizelge 5.4 : Por 2 ve Por 3 Numunelerinin Desorpsiyon Verimleri.....	40
Çizelge 5.5 : Por 2 ve Por 3 Numunelerinin Adsorpsiyon Verimleri.....	40

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Bor Elementinin Genel Görünüşü.....	4
Şekil 4.1 : Reçinenin Klorosülfonlanması.....	21
Şekil 4.2 : Sülfonamid Esaslı Reçinenin Hazırlanması.....	22
Şekil 4.3 : NMG ile Modifiye Edilmiş Sülfonamid Reçine.....	22
Şekil 4.4 : PS-NMG Adsorbanının FTIR Spektrumu.....	23
Şekil 5.1 : Borik Asit Çözeltisinde PS-NMG'nin Adsorpsiyon Süresine Etkisi.....	26
Şekil 5.2 : Borik Asit Çözeltisinin PS-NMG ile Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarın Etkisi.....	28
Şekil 5.3 : Borik Asit Çözeltisinin PS-NMG ile Adsorpsiyonunda Ortam Sıcaklığının Etkisi.....	29
Şekil 5.4 : PS-NMG Adsorbanının Farklı Ortam pH Değerlerinde Bor İyonu Adsorpsiyon Davranımı.....	30
Şekil 5.5 : PS-NMG Numunesinin Farklı Borik Asit Derişimlerindeki Adsorpsiyon Davranımı.....	32
Şekil 5.6 : PS-NMG Numunesinin Borik Asit Çözeltisi ile Adsorpsiyon İzoterm Uyumu.....	35
Şekil 5.7 : PS-NMG'nin Farklı Desorbe Edici Çözeltileri ile Desorpsiyon Davranımı.....	36
Şekil 5.8 : Desorpsiyon işlemine maruz kalmış numunelerin FTIR spektrumları....	37

SEMBOL LİSTESİ

pK_a	: Asit disosiyasyon sabiti
Å	: Angstrom
q_e	: Adsorbanın birim miktarı başına tutulan madde miktarı
C_0	: Başlangıç çözelti derişimi
C_e	: Denge durumunda çözelti derişimi
m	: Adsorban miktarı
V	: Adsorpsiyonun gerçekleştiği hacim
N	: Normalite
M	: Molarite
K_F	: Freundlich sabiti
n	: Deneysel sabit
K_L	: Langmuir sabiti
q_{\max}	: Tek tabaka kaplanmasına karşılık gelen adsorplanan madde miktarı
R	: Korelasyon katsayısı

SÜLFONAMİD ESASLI N-METİL-D-GLUKAMİN FONKSİYONLU POLİMERİK SORBENTLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOR GİDERİMİ

ÖZET

Bor dünyada nadir olarak bulunan elementlerden birisidir. Doğada serbest olarak bulunmayıp, birçok mineralin yapısında yer almaktadır.

Bor kimya, ilaç, deterjan, kozmetik, gübre, nükleer vb. sanayilerde 250'yi aşkın kullanım alanına sahip olup, geleceğin beyaz petrolü olarak düşünülmektedir. Gelişen teknoloji ile beraber kullanım alanlarının artması bor madeni üzerinde yapılan çalışmaların sayısının artmasına neden olmakta ve bor maden elementinin önemini daha da arttırmaktadır. Ülkemiz bor mineralleri rezervlerinin büyüklüğü, kalitesi ve çeşitliliği açısından dünya toplam bor rezervinin %72'sinden fazlasına sahiptir ve ilk sırada yer almaktadır.

Bor, canlılar için önemli bir elementtir. Bor, belirli bir değere kadar canlılar üzerinde olumlu etki yapmakta, limit değerini aşılması durumunda toksik etkiye neden olmaktadır. Maden işletmelerinde ortaya çıkan atık sular su kirliliğine yol açmakta, bu da sudaki canlılara ve tarımsal sulama ile bitkilere zarar vermektedir. Evsel kullanımdaki suyun bor içeriği de insan sağlığı için oldukça önemlidir.

Atık sulardan bor gideriminde çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden birisi, fonksiyonel çoklu hidroksil grup içeren polimerik sorbentlerle adsorpsiyondur.

Bu çalışmanın amacı, bor üretim işletmelerinde ortaya çıkan yüksek bor içerikli atık suyun içerisinde bulunan borun yeniden kullanılabilir hale getirilmesi ve böylece bu işletmelerde ortaya çıkan atık suyun toksik etkilerinin önlenmesidir. Bu amaçla, bor içeren çözeltilerdeki bor iyonlarıyla kompleks oluşturabilecek çoklu hidroksil yapıya sahip sülfonamid esaslı N-Metil-D-Glukamin ile fonksiyonel hale getirilmiş polimerik bir adsorbent (PS-NMG) kullanılarak, kesikli adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde bor içeren çözelti olarak borik asit kullanılmıştır. Adsorpsiyon süresinin, adsorban miktarının, sıcaklığın, ortam pH değerinin, başlangıç çözelti derişiminin adsorpsiyona etkileri, deneysel sistematik yaklaşımı ile incelenmiştir. Bunun yanı sıra, desorpsiyon ve desorpsiyon-yeniden adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada bahsedilen parametreler ile ilgili sonuçlar ortaya konulmuş ve literatürde mevcut veriler ile birlikte tartışılmıştır.

BORON REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY SULPHONAMID BASED N-METHYL-D-GLUCAMIN FUNCTIONALIZED POLYMERIC ADSORBENT

SUMMARY

Boron is one of the elements rarely found in the world. It is not found as free state in nature, it is found at various mineral's structure.

Boron has various applications in different industrial areas such as chemistry, pharmaceutical, detergency, cosmetics, fertilizer, nuclear etc., and it is thought to be white petroleum of next future years. Increase in the usage areas of boron with developing technologies results in increasing numbers of researches on this subject and makes the boron more important. Our country takes place on the top has 72% of total boron reserves in the world with its boron reserves size, quality and variety.

Boron has importance for alives. Boron has some positive effects for alives unless it exceeds a limiting value, it causes some toxic effects above the limiting value. Waste water resulted from boron mine plants causes water pollution by damaging the water alives directly and agricultural plants via irrigation. Boron content of the water for domestic usage is considerably important for human health.

There are various methods for removal of boron ions from waste-waters. One of these methods is the adsorption of boron ions with polymeric sorbents containing multi hydroxyl functional group.

The aim of this study is to both prevent the toxic effects of waste-waters resulted in boron production plants and reutilization of boron in such waste-waters in which has high boron content. For this purpose, batch adsorption-desorption experiments were performed using a sulphonamid based polymeric adsorbent functionalized with N-Methyl-D-Glucamine (PS-NMG) containing multihydroxyl group which have ability to make complex with boron ions in boron containing solutions. Boric acid solutions were used in the experiments as boron containing solutions. Effects of contact time, adsorbent dosage, temperature, pH value of the solution, initial boron concentration of the solution on adsorption were investigated systematically. Moreover, desorption and desorption-readsorption studies were also performed. Results obtained in this study related with the parameters mentioned above were asserted and discussed with the data given in literature.

1. GİRİŞ

Bor, yer kabuğunda nadir olarak bulunan elementlerden birisi olup, doğada serbest olarak bulunmaz. Değişik oranlarda bor oksit içeriği ile 250'den fazla mineralin yapısında yer almaktadır [1].

Bor, içinde yaşadığımız bilim ve uzay çağında nükleer sanayisinden uzay araçlarına, gübre sanayisinden ilaç sanayisine, kimya sanayisinden otomobil sanayisine kadar 400'ü aşkın alanda kullanılan ve bilim adamları tarafından geleceğin beyaz petrolü olarak nitelendirilen bir madendir [2]. Doğada az bulunmasına karşın dört yüzü aşkın kullanım alanının olması ve gelişen teknolojiyle kullanım alanlarının gün geçtikçe artması, bor mineralinin önemini ortaya koymaktadır. Dünyada gelişen teknoloji adeta bor tüketiminin teşvikçisi olmakta ve gün geçtikçe gelişen yeni kullanım alanları, bor mineralini dünya ekonomisinde biraz daha vazgeçilmez hale getirmektedir [3].

Türkiye, bor mineralleri rezervlerinin büyüklüğü, kalitesi ve çeşitliliği açısından dünyada ilk sırada yer almaktadır ve dünya toplam bor rezervinin %72'sinden fazlasına sahiptir. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Türkiye'deki tek bor üreticisi olup, dünya bor pazarında %35 payla birinci şirket konumundadır [4].

Madenlerin işletilmesi sırasında çıkan atıklar, toprak ve su kirlenmesi sorununun büyük boyutlara ulaşmasına neden olmaktadır. Bor endüstri atıklarında bor derişimi limit değerlerinin üzerine çıktığında, suda yaşayan canlılara veya tarımsal sulamada kullanılması halinde bitkilere zarar vermektedir. Endüstride, tarımsal alanlarda ve evlerde kullanılan sulardaki bor derişimi çevresel açıdan oldukça önemlidir [5].

Canlılar için son derece önemli olan suyun, birçok ülkede güvensiz ve yetersiz olarak elde edilmesi, insan sağlığı üzerinde önemli olumsuz etkilere yol açmaktadır. Bu sebeple, su içerisinde bulunan maddelerin cinsi ve miktarı son derece önemlidir [6].

Bu alışmada, Stiren'in divinil benzen (DVB) ile polimerleşme reaksiyonu ve klorosulfonik asitle klorosulfonlanması sonucu elde edilen ve N-Metil-D-Glukamin ile fonksiyonlanmış polimerik reçinenin borik asit çözeltisinden bor iyonunun adsorpsiyonu ve adsorpsiyon olayını etkileyen adsorpsiyon süresi, adsorban miktarı, sıcaklık, pH, başlangıç çözelti derişimi gibi parametrelerin olası etkileri incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon olayından sonra bor iyonlarının zenginleştirilerek geri kazanılması ve adsorban malzemenin yeniden kullanılabilmesi amacıyla desorpsiyon ve yeniden adsorpsiyon çalışmaları, adsorban aktivitesini %25 kaybettiği değere kadar gerçekleştirilmiştir.

2. BOR

Bu bölümde Bor elementi ve bileşikleri hakkında bazı temel bilgiler verilecektir.

2.1 Bor Elementi

Arapça buraq/baurach, Farsça'da burah kelimeleri ile tanımlanan bor bileşikleri günümüzden altı bin yıl öncesinden, Babiller döneminden bu yana bilinmektedir. Mısır, Çin, Tibet ve Araplar da bu doğal kaynaktan yararlanmıştır. Örneğin; Sümerler ve Etiler tarafından akışkanlığı artırdığı için altın ve gümüş işçiliğinde; Babiller tarafından uzak doğudan getirilerek altın işlemede, seramikçiler tarafından ise sırlama işinde kullanılmıştır. Romalılar tarafından cam yapımında, Çinliler tarafından seramik ve cam üretiminde kullanılmıştır. Ayrıca mikrop öldürme özelliğinden dolayı Mısırlılar tarafından yine tedavi amaçlı ve mumyalama işlerinde; Eski Yunanlılar tarafından ise temizlik maddesi olarak kullanıldığı tahmin edilmektedir [7-9].

Modern boraks endüstrisi ise 13. yüzyılda boraksın Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesi ile başlamıştır [10].

Saf bor elementi, ilk kez 1808 yılında Fransız Kimyager J.L.Gay Lussac ve Boron L.J. Thenard ile İngiliz Kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir [11]. Endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği 1852'de Şili'de başlamış ve hemen hemen tüm dünya tüketimi bu kaynaktan karşılanmıştır. 1864 yılında Kaliforniya'daki tuzlu göllerde bor elementinin varlığı saptanmış ve kesikli üretime geçilmiştir. Değişik ülkelerde 1927 yılına kadar dağılık ve küçük ölçekli işletmeler şeklinde sürdürülen boraks madenciliği, bu dönemde Kaliforniya'daki boraks ve kernit yataklarının bulunması sonucunda değişmiş ve dünya tüketiminin büyük bölümü bu yataklardan karşılanmaya başlamıştır [9].

Ülkemizde ise ilk bor işletmeciliği 1865 yılında, Susurluk yakınlarında bir Fransız şirketi aracılığı ile başlamıştır [9].

2.2 Bor Elementinin Özellikleri

2.2.1 Bor elementinin atomik ve fiziksel özellikleri

Periyodik tablonun üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan Bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopa (10B: %18,98 ve 11B: %81,02) sahiptir [12] ve ortalama atom ağırlığı 10.81 g/mol'dür [13]. Kimyasal sembolü B'dir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. Elementel borda en yakın çekirdekler arası uzaklık 0,8-1,1 Å arasındadır. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800.6, 2427.1 ve 3659.7 kJ mol⁻¹ olup, grup III A'nın diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktür [14-16]. Periyodik cetvelin III A grubunda en küçük yapıya ve en yüksek iyonlaşma enerjisine sahip olduğu için grubun metal olmayan tek elementidir [2,17].

Bor, ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup; çok sert ve ısıya dayanıklıdır. Doğada serbest element olarak değil, bileşikleri şeklinde bulunur. Bor elementinin amorf toz halindeki rengi koyu kahverengi, çok gevrek ve sert yapılı mono klinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Elmaştan sonra en sert elementtir [2]



(a)

(b)

Şekil 1.1 : Bor Elementinin Genel Görünüşü

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rhombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rhombohedral yapısı 1200 °C'nin üzerinde bozunur ve 1500 °C'de beta rhombohedral yapısı oluşur. Amorf yapı yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde beta rhombohedral'e dönüşür.

Her türlü saf bor, ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristallendirildiğinde beta rhombohedral yapısına dönüşür. Bor elementinin atomik özellikleri Çizelge 2.1.'de verilmektedir.

Oldukça yüksek bir ergime noktasına sahip olan elementin kaynama noktası da çok yüksektir. Bu özellikler, elementin polimerik işlemlerde bor lifleri halinde kullanılmasını sağlar. Elde edilen bor lifleri yüksek gerilme ve eğilme mukavemetlerine sahiptirler [18].

Bor elementi donuk metalik bir parlaklığa sahiptir. Elektrik iletkenliği normal oda sıcaklığında düşük, yüksek sıcaklıklarda ise yüksektir [19]. Bor elementinin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2.'de verilmektedir.

Çizelge 2.1 : Bor Elementinin Atomik Özellikleri

Atomik çapı (Å)	1,17
Atomik hacmi (cm ³ /mol)	4,6
Kristal yapısı	Rhombohedral
Elektron konfigürasyonu	1s ² 2s ² 2p ¹
İyonik çapı (Å)	0,23

Çizelge 2.2 : Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri

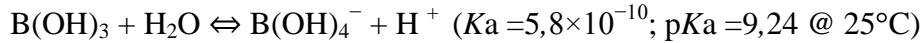
Kaynama noktası, °C	4002	
Yoğunluk, g/cm ³ (@ 27°C)	2,34	
Görünüş	Sarı-kahverengi ametal	
Buharlaşma entalpisi, kJ/mol	480	
Sertlik:	Mohs	9,3
	Vickers, MN m ⁻²	49000
Buharlaşma ısısı, kJ/mol	489,7	
Ergime noktası, °C	2300	
Molar hacmi, cm ³ /mol	4,68	
Fiziksel durumu (@20 °C, 1 atm)	katı	
Spesifik ısı kapasitesi mi J/gK	1,02	

2.2.2 Bor elementinin kimyasal özellikleri

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Bor $2,33 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluğa sahip kristal ve $2,3 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluğa sahip amorf olmak üzere iki şekilde bulunur [2].

Amorf bor, siyah veya kahverengi toz şeklinde olup, kristal bor ise siyah, sert ve kırılğan yapıya sahiptir [10]. Bor, amorf halde ve iyice toz haline getirildiği zaman oldukça aktif bir karakter gösterir. Sıcakta doğrudan doğruya halojenlerle, oksijenle, azotla ve elektrik fırınında karbonla birleşir. Bor elementinin yaptığı bileşikler, kovalent bağlar ile oluşan bileşiklerdir. Mikron boyutlarındaki amorf bor, kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristal bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit veya diğer ürünleri oluşturur [20].

Bor, doğada borik asit, borat (borik asit tuzu), veya borosilikat mineraller halinde bulunur [21]. Bor'un bütün tuzları elektron alıcıdır. Bu nedenle Borik asit, H_3BO_3 (veya $\text{B}(\text{OH})_3$), sulu çözeltilerde zayıf Lewis asidi davranımı gösterir [13]. Sudaki hidroksit iyonlarını alır ve çözeltiliye proton verir. Denge denklemi aşağıdaki şekildedir [22]:



Borik asit dissosiyasyonu pH'nın bir fonksiyonudur. pH 9,24'ün üzerinde çözeltide $\text{B}(\text{OH})_4^-$ anyonu daha fazla iken pH 9,24'den düşük olduğunda yüklü olmayan türler daha fazladır. Borik asit suda çözünebilir ve çözünebilirliği sıcaklık ile artar ($5,75 \text{ g H}_3\text{BO}_3/100 \text{ g H}_2\text{O} @ 25^\circ\text{C}$) [23]. $0,02 \text{ M}$ (216 B mg/L) değerinden düşük derişimlerde, çözeltide $\text{B}(\text{OH})_3$ ve $\text{B}(\text{OH})_4^-$ bulunur. Halka yapıda bileşikler, yüksek sıcaklıklarda meydana gelip, doğada nadir olarak bulunurlar [13]. Bor elementinin kimyasal özellikleri Çizelge 2.3'te verilmektedir.

Çizelge 2.3 : Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri

Elektrokimyasal eşdeğer (g/amp-hr)	0,1344
Elektronegativite (pauling)	2,04
Füzyon ısısı (kJ/mol)	50,2
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190

2.3 Bor Mineralleri ve Bileşikleri

Bor minerallerinin sayısı oldukça fazladır. Ancak bunlardan sadece bir kısmı ticari öneme sahip olup uluslararası pazarlarda işlem görmektedir. Ticari önemi olanların çoğu, borun oksijenle ve toprak alkaliler ile yapmış olduğu bileşiklerdir. Bir borat anyonu, metalik bir katyon veya hidrojenle birleşerek bu mineralleri oluşturur ve mineraller, birleştikleri metal katyonun adıyla tanınırlar [24, 25]. Na kökenli olanlara tinkal (boraks), Ca kökenli olanlara kolemanit ve Na-Ca kökenli olanlara üleksit adı verilmektedir. Bor bileşiklerine ilişkin sınıflandırma yapılırken; minerallerin içindeki kristal suyu, hidroksit ve halojen miktarları göz önünde bulundurulmuştur. Buna göre bor minerallerini; kristal suyu içeren boratlar, bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile), borik asit, susuz boratlar, borofluoritler, borosilikat mineralleri olmak üzere çeşitli alt sınıflara ayırmak mümkündür [26-28].

Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri), kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ve üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana gruplaması altında kernit, probertit, szyabelit, hidroborasit sayılabilir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki B_2O_3 (bor oksit) ile ölçülmektedir; yüksek oranda B_2O_3 içeriğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir [26, 29]. Ticari önemi olan boratlardan en önemlileri, kimyasal bileşimleri ile birlikte Çizelge 2. 4.'de verilmiştir [29].

Çizelge 2.4 : Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri

Mineral	Formül	B₂O₃ %
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,6
Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	51,0
Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43,0
Propertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49,6
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50,8
Pandermit(Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49,8
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	41,4
Hidroborasit	$CaMgBO_{11} \cdot 6H_2O$	50,5

2.4 Dünya ve Türkiye’de Bor Rezervleri ve Üretimi

Dünyanın birçok yerinde 230 civarında farklı bor minerali eser miktarlarda gözlenmesine rağmen, bunlar içerisinde ekonomik değere sahip rezervler meydana geldiği bölgeler sayıdadır. Dünyada borat yatakları önem sırasına göre, Türkiye, ABD, Arjantin ve Rusya olmak üzere dört ülke üzerinde dağılmıştır [29-31]. Bunların dışında, Bolivya, Peru, Şili, Çin gibi ülkelerde de bor mineralleri bulunmaktadır [10]. Dünyadaki bor rezervi Çizelge 2.5’te görülmektedir.

Çizelge 2.5 : Dünyada Bor Rezervi [32]

Ülke	Görünür rezerv (milyon ton B ₂ O ₃)	Muhtemel + Mümkün rezerv (milyon ton B ₂ O ₃)	Toplam (milyon ton B ₂ O ₃)	Toplam rezerv içindeki payı (%)
Türkiye	227	624	851	72.2
A.B.D.	40	40	80	6.8
Rusya	40	60	100	8.5
Çin	27	9	36	3.1
Arjantin	2	7	9	0.8
Bolivya	4	15	19	1.6
Şili	8	33	41	3.5
Peru	4	18	22	1.9
Kazakistan	14	1	15	1.3
Sırbistan	3	0	3	0.3
Toplam	369	807	1176	100

Ülkemizdeki borat yatakları Batı Anadolu’da, Marmara Denizi’nin güneyinde, doğubatı yönünde yaklaşık olarak 300 km, kuzey-güney yönünde yaklaşık 150 km’lik bir alan içerisinde, Balıkesir-Bigadiç, Kütahya-Emet, Susurluk-Sultançayırı, Bursa-Kestelek ve Eskişehir-Kırka yörelerinde bulunmaktadır [30, 33].

Son 30 yılda dünya üretiminin büyük bölümü Rusya, Türkiye ve ABD tarafından gerçekleştirilmiş olup, iki ana üretici Rio Tinto / ABD ve Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü / Türkiye’dir.

1970 yılında B₂O₃ bazında toplam 750.000-800.000 ton olan toplam dünya üretiminde Türkiye'nin payı % 16, ABD'nin payı % 67 olarak gerçekleşmiştir [34].1978 de toplam üretim 1.242.000 ton Türkiye'nin payı % 27, ABD'nin payı % 56,8 olarak değişmiştir. 2001 yılında ise aynı bazda 1.546.000 ton olan toplam üretimin % 33,4'ü Türkiye, % 42'si ABD tarafından gerçekleştirilmiştir [34]. 1980'lerin ortalarından itibaren Arjantin ve Çin'in üretimleri artış göstermeye başlamıştır.

İki büyük bor üreticisinin toplam Dünya üretimindeki payı, 1970'li yıllarda % 83 düzeylerinden, Türkiye'deki kapasite artışına rağmen, 2001 yılında % 75'e gerilemiş ve aradaki fark, 1980'lerin ortalarından itibaren üretim kapasitelerini artıran Güney Amerika ülkeleri ve Çin tarafından karşılanmaya başlamıştır.

Üretimde toplam ton miktarı bazında Türkiye birinci sırada iken B₂O₃ bazında ABD birinci sırada bulunmaktadır [34]. 2008 yılı Dünya toplam bor üretimi ve ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.6.'da verilmektedir.

Çizelge 2.6 : 2008 yılı Türkiye ve Dünyada Bor Üretimi [31]

Ülkeler	Kurulu Kapasite (bin ton)
Türkiye	1.272
ABD	1.498
Arjantin	120
Bolivya	15
Peru	25
Şili	76
Çin	378
Rusya	130
Toplam	3.435

2.5 Kullanım Alanları

Tekdüze ve çok spesifik kimyasal karakteristiklerinden dolayı, özellikle 2. Dünya Savaşı'ndan sonra, bor kimyasının hızla gelişmesi sayesinde, bugün konsantre, rafine ürün ve nihai ürün şeklinde, en az 200'ünde alternatifsiz olmak üzere, 250'yi aşkın kullanım alanı oluşmuştur. Bor, ilave edildiği malzemelerin katma değerlerini yükseltmektedir. Bu nedenle, bugün sanayiinin tuzu olarak adlandırılmaktadır. Gelişen teknolojiler, bor kullanımını ve bor ürünlerine olan bağımlılığı artırmakta, bor elementinin stratejik mineral olma özelliğini giderek daha da belirginleştirmektedir. Ülkemiz açısından büyük stratejik öneme sahip doğal bir kaynak olan bor mineralleri, endüstride çok yaygın ve çeşitli kullanım alanlarına sahiptir.

Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı sanayii dallarını aşağıdaki gruplarda toplamak mümkündür [35-36].

- Cam sanayii
- Seramik sanayii
- Temizleme ve beyazlatma sanayii
- Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler
- Tarım
- Metalurji
- Nükleer uygulamalar
- Diğer kullanım alanları

Günümüzde üretilen bor mineralinin %40'ı cam ve fiberglas sanayinde tüketilmektedir. Borosilikat camlar, bor bileşiklerinin önemli bir kullanım alanını oluşturmaktadır. Bor, camın termal genişleme katsayısını düşürür ve ısıya dayanıklı hale getirir. Bor, işlem sırasında hammaddenin ergime noktasını ve ergimiş ortamın vizkozitesini düşürür, camlaşmayı kolaylaştırır. Camın saydamlığını ve parlaklığını artırır. Camın kırılma indisini yükseltir. Çizilmeye karşı dayanıklılığını artırır. Bor ayrıca kristalleşme eğilimini düşürmesi ve liflerin dayanıklılığını ve neme karşı direncini artırması nedeniyle, cam elyafı üretiminde kullanılmaktadır. Cam elyafı her türlü yalıtımdan bilişim sektörüne kadar çeşitli alanlarda, farklı amaçlar için kullanılmaktadır [37].

Seramik karo kaplama, süs ve sofrta malzemeleri üreticilerinin üretimlerinde kullandıkları sırım ana hammaddesi frittir. Seramik endüstrisinde bor mineral ve ürünleri, çoğunlukla seramik sırım ve porselen emaye yapımında frit üretimi aşamasında kullanılmaktadır. Bor, seramik malzemelerin sırımlanmasıyla özellikle silisyumun kolay ergimesini ve seramik yüzeyine çabuk yayılmasını sağlar. Yüzeyde oluşacak çatlama ve kavrama gibi yüzey hatalarına mani olur [20, 38-39].

Bor, mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle sabun ve deterjanlara %10 boraks dekahidrat şeklinde ve beyazlatıcı etkisini arttırmak için toz deterjanlara %10–20 oranında sodyum perborat şeklinde ilave edilmektedir. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat, aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır [28].

Borik asit ve boratların, selülozik maddelerin ateşe karşı dayanıklılığını arttırdığı bilinmektedir. Bu özellikleri ile bor ürünleri alev önleyici olarak kullanılmaktadır. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırarak ve yüzeyi kaplayarak, daha ileri bir yanmayı engellemektedir [20,40].

Tarım sektöründe; gübre üretiminde, borik asit ve boraks bileşimi istenmeyen otların temizlenmesi için tarım ilacı yapımında kullanılır. Bitki gelişiminde önemli bir yere sahip olan bor elementi, tarımsal verimde %20'lere varan artışlar sağlayabilmektedir [20, 41].

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle, demir dışı metal sanayinde koruyucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama endüstrisinde, elektrolit elde edilmesi için de kullanılmaktadır. Çeliğe bor ilave edilmesi, temelde alaşımın sertliğini artırmaktadır [20].

Nötron yakalama kapasitesinin yüksek olmasından dolayı elementel bor, alaşım olarak nükleer reaktör kontrol çubuklarında kullanılmaktadır [23].

Bu kullanım alanları dışında; yakıt olarak, fotoğrafçılık, ilaç endüstrisi, döküm ve kaynakçılık, boya ve kâğıt endüstrisi, plastik yapımı, dericilik, lastik ve lâteks endüstrisi, sağlık sektörü gibi birçok alanda kullanımı söz konusudur.

2.6 Bor'un Canlılar Üzerinde Etkileri

Yakın zamanlara kadar bitkiler hariç borun canlı organizmaya zararlı bir etkisi olmadığı düşünülmekteydi. 2000 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme sularındaki bor içeriğinin üst sınırını 0,3 mg/L olarak belirlemiştir [41].

2.6.1 Bitkiler üzerindeki etkileri

Bor, bitkilerin gelişmesi için gerekli bir elementtir. Fakat suda belirli bir değerin üzerinde bulunması halinde bitki gelişmesi için zararlı hale gelmekte, hatta bitkiyi öldürebilmektedir [42-44].

Bor, bitki kökleri tarafından boraks iyonları halinde alınır. Bor karbonhidrat metabolizmasında, şeker translokasyonunda, polen çimlenmesinde, hormonal aktivite, normal büyüme ve apikal meristem işleyişinde, nükleik asit sentezinde, membran yapı ve fonksiyonlarında rol oynamaktadır. Bitkilerde bor eksikliği ve bor zehirlenmesi arasında çok az bir fark bulunmaktadır [45]. Bor eksikliğinin belirtileri, yaprak ve köklerde büyümenin durması, kabuk çatlaması, enzim reaksiyonlarının gecikmesi, polen çimlenmesinde azalma ve ölüm olarak görülmektedir [46-48]. Bor zehirlenmesinin ilk belirtileri yapraklarda sarı noktalar görülmesi, renkli dokunun ölmesi ve bunu takiben yaprak kaybı gerçekleşmesidir. Bunun sonucunda fotosentez kapasitesinin kaybı ve bitki üremesinde azalma görülmektedir [48, 49]. Genelde ortam pH'ı 6,3-6,5 olduğunda en yüksek düzeye ulaşan bor alımı daha sonra büyük bir hızla azalır. Yüksek pH değerine sahip topraklarda, bor hızlı bir şekilde adsorbe olabilmesi nedeniyle, bu gibi topraklarda bor eksikliği görülmektedir. Bor kirliliği, bor içeriği zengin topraklarda, bor kirliliğine uğramış sulama sularıyla sulanan topraklarda veya bor içeriği zengin gübre, atık ve uçucu kül nedeniyle meydana gelmektedir [50]. Bazı bitkiler bor içeriğine karşı diğerlerinden daha hassastır. Hassas bitkiler en fazla 0,3 mg/L bor içeriğine sahip sulama sularına karşı dayanabilmektedir; daha dayanıklı bitkiler ise 4 mg/L bor bulunan sulama sularına dayanabilmektedir [51].

2.6.2 Hayvanlar üzerindeki etkileri

Borik asidin hayvanlar için öldürücü dozu, hayvanın türüne bağlı olarak hayvanın her kg başına 1,2-3,45 g arasında değişmektedir. Hayvan içme suyunda 2,5 g/L borik asit bulunması büyümeyi engellediği için zararlıdır [52].

Bor'un hayvanlara etkisini incelemek amacıyla çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazılarında şu sonuçlar gözlenmiştir [52]:

1. Alabalık üzerine yapılan bir araştırma sonucuna göre 2 g/L borik asit derişiminin balığa herhangi bir zarar vermediği, 5 g/L'nin ise balığın derisinde koyulaşmaya neden olduğu ortaya koyulmuştur [52].
2. Küçük deniz balıklarının 20°C de 6 saat süreyle damıtık suda 18-19 g/L veya sert suda 19,0-19,5 g/L bor iyonu ile teması öldürücü doz olarak tespit edilmiştir [52].
3. Farelerin içme suyuna katılan kg ağırlığa 0,84 mg miktardaki bor herhangi bir zarar yapmazken; miktar artar, süreç uzarsa başta üreme organları olmak üzere çeşitli sistemlerin zarar görülmektedir [52].

Hayvanlar üzerinde borun kanserojen etkisini saptamaya yönelik araştırmalar, borik asit ve boraksın genotoksik olmadığını göstermiştir. Bor bileşikleriyle temasın kansere yol açmadığı, genleri değiştirmedeği ve yüksek derişimlerde bile kromozom düzensizliğine sebep olmadığı saptanmıştır [52,53].

2.6.3 İnsanlar üzerindeki etkileri

Günlük hayatta beslenme ile meyve ve sebzelerden günde 10-20 mg kadar bor vücudumuza girmektedir. Yiyecek ve içeceklerle vücuda giren bor miktarının %90'dan fazlası idrar yoluyla atılırken, geri kalan kısmı kemik, tırnak, saç, dişler, kıllar, karaciğer ve dalak gibi vücudumuzun çeşitli yerlerinde birirmektedir [54].

Yapılan çalışmalarda bitkilerden, sudan ve diğer yiyeceklerden 1-3 mg bor içeriğinin insanlar tarafından beslenmede kullanıldığı ortaya çıkmıştır. Henüz insan sağlığı için bor elementinin ne derecede gerekli olduğu konusunda kesin kanıtlar olmasa da, bilim çevrelerinde ve Dünya Sağlık Örgütü'nde insan sağlığının devamı için bor elementinin gerekli olduğu konusunda genel bir inanış bulunmaktadır. Bor elementinin kalsiyum ve D vitamini olmak üzere vücut minerallerinin düzenlenmesinde rol oynadığı, kalsiyum ve magnezyum azalmasını önleyerek kemik

yapısını koruduğu belirlenmiştir. Ayrıca çocukların öğrenme, yetenek ve okul becerilerinin artmasına katkıda bulunduğu bilinmektedir [52, 55].

Yüksek miktarda bor alımının, üreme işlevlerinde kronik ve akut bozukluklar üzerinde bir etkiye sahip olabileceği gözlenmiştir. Diğer taraftan düşük dozda bor, yaraların iyileşmesinde ve beyin fonksiyonlarında olumlu bir etkiye sahiptir. Ayrıca bor'un genotoksik ve kanserojen olmadığı belirlenmiştir [56]. İçme sularında bor bulunması genellikle canlılar için zararlı olarak nitelendirilmektedir. Ülkemizdeki Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre, içme suyu olarak kullanılabilir 1. kalite su sınıfına giren suda bor için izin verilen üst sınır değer 1 mg/L'dir [57].

2.7 Bor Giderim Yöntemleri

Birçok endüstriyel üretim prosesinde kullanılan bor yapıları bileşiklerin atık sularındaki miktarı, litrede gram değerlerinden mikrogram değerine kadar değişiklik gösterebilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü'nün içme suları için belirlediği değer 0,3 mg/L'dir. Dolayısıyla bor içeren atık suların doğaya verilebilmesi için belirlenen bu değere indirilmesi gerekmektedir. Sulu çözeltilerden bor giderimi için çeşitli yöntemler mevcuttur [58]:

1. Kimyasal çöktürme
2. Adsorpsiyon
3. Ekstraksiyon
4. Ters osmoz
5. Elektrodializ

Burada ifade edilen yöntemler, geniş uygulama alanı olan yöntemler olup, bunların haricinde deneme aşamasında olan veya çok özel uygulamalar sınıfına girebilecek yöntemler de mevcuttur.

2.7.1 Kimyasal çöktürme

İçme suları veya atık suların muamelesinde kirleticilerin çöktürme yöntemi ile ayrılması çok avantajlıdır. Diğer yöntemlere kıyasla bir mol çöktürücü maddenin eklenmesiyle 3 mole yakın kirletici uzaklaştırılabilmektedir. Bu yüksek verim düşük oranda kimyasal kullanımını atık hacmine dönüşmektedir. Fakat birçok kirletici çöktürme yöntemiyle ayıramayacak kadar çözünmüş olabilmektedir. Bu nedenle düşük çözünürlüklü metal boratların kullanımının, çöktürücünün katyonik

bileşeninin insan sağlığına olumsuz etkide bulunmadığı sürece yararlı olduğu düşünülmektedir [59]. Dean [60] tarafından 1987'de $Mg_3(BO_3)_2$ oluşumuna dayanan bir proses önerilmiş ve bu bileşiğin sudaki çözünürlüğü, tahmin edildiği gibi çok düşük olmayıp, düşük bor derişimine sahip suların arıtılmasında uygun olmadığı görülmüştür. Daha düşük çözünürlüğe sahip olan Ca-borat oluşumuna dayanan çöktürme yönteminde, litreye 10 gram jips ilavesiyle bor derişiminin 1 mg/L düzeylerine indirilebileceği öne sürülmüştür. Bu işlemde bor içeriğinden arındırılmış suya kalsiyum sülfat ilave edilmiş olması, bu yöntemin olumsuz tarafını oluşturmaktadır [61].

2.7.2 Adsorpsiyon

Bor gideriminde bir diğer yöntem de adsorpsiyon işlemidir. Adsorpsiyon, bir sıvı veya gaz fazın belirli bileşenlerinin katı bir adsorbanın yüzeyine transfer edildiği bir ayırma prosesidir. Bu işlemde gaz veya çözünen madde “adsorplanan”, bunları adsorplayan katı madde ise “adsorban” olarak isimlendirilir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan karışıma da “adsorpsiyon sistemi” adı verilir. Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler, adsorban maddenin ve adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleriyle adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın özellikleridir. Adsorpsiyon olayı, birçok doğal biyolojik ve kimyasal sistemler için etkilidir ve atık su ve içme suların arıtılması için endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [62-63].

Bor aktif alümina, boksit, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, aktif karbon, $Al(OH)_3$, kalsit gibi adsorbanlarla veya bu adsorbanların farklı oranlarda birlikte kullanılmasıyla, adsorpsiyon esasına göre ilgili ortamdan uzaklaştırılabilmektedir. Arsenik gibi diğer kirleticiler için litrede miligram seviyesinde adsorban kullanılırken, önemli miktarda bor giderimi için litrede gram mertebesinde adsorban kullanımı gerekmektedir. Birçok adsorban için optimum giderim genellikle önemli anyonik yapıların (pK_a , 9.24) bulunabileceği pH 6-9 aralığında olmaktadır [64].

Aktif karbon, kuvvetli baz reçineler ve selüloz, bor giderimi açısından incelendiğinde bu adsorbanların kapasitesinin oldukça düşük olduğu görülmüştür. Bu adsorbanlar ile %90 giderim, düşük kolon çevrim süresi ya da g/L mertebesinde aktif karbon ilavesi ile sağlanabilmektedir. Bu nedenle bu adsorbanlar içme suyu uygulamaları için ekonomik değildir [64].

2.7.3 Ekstraksiyon

Bor sudan sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile giderilebilmektedir. Bu yöntem suyla karışmayan ve bor ile kompleks oluşturan uygun bir çözücü içerisinde suda çözünmeyen polihidroksil grup içeren bir bileşiğin çözünmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntem özellikle %1,7 ve üzeri bor içeren fabrika atık sularından bor iyonlarının ayrıştırılması için geliştirilmiştir. Yüksek derişime sahip atık bor çözeltilerinde etkili bir yöntem olup, sudan bor giderilmesinden ziyade borik asit üretim tesislerinde uygulanan bir yöntem olarak düşünölmektedir [64].

2.7.4 Ters osmoz

İçme sularından bor giderimi için ters osmoz etkili bir yöntemdir. Çok kademeli ters osmoz sisteminin uygulanmasıyla, bor derişimi 0,5 mg/L değerinin altına indirilebilmektedir. Bu prosesin temel dezavantajı, çok fazla atık su oluşturmastır. 1 galon su üretimi için 2-20 galon su tüketilmektedir. Düşük enerji verimi de, ters osmoz tekniğinin sulardan bor gideriminde kullanımında aday olarak gösterilmesini engellemektedir. Buna rağmen, düşük tuzluluk oranına sahip sulardan içme suyu elde edilmesinde ters osmoz etkisinde %80 oranında kazanım söz konusudur. Çok kademeli ters osmoz sistemiyle deniz suyundan bor giderimi tercih edilebilmektedir [64].

2.7.5 Elektrodializ

Elektrodializ, elektrik alan kuvvetiyle giderilmesi istenen maddenin iyonik olarak ayrılması veya yer değıştirmesi esasına dayanır. Bu yöntemle sulardan bor giderimi için yapılan çalışmada homojen, heterojen ve iyonik membranların kullanımı araştırılmış, başlangıç derişimi 4,5 mgB/L ve üzeri olan çözeltilerde bu işlemden sonra çözeltilinin 0,3-0,5 mgB/L değerlerine düşüremediğı gözlenmiştir [64].

3. ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE BOR GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILAN BAZI ÇALIŞMALAR

Şenkal ve Bıçak [65], borik asitin ppm seviyelerinde gideriminde iminodipropilen glikol fonksiyonu destekli polimerlerin etkili olduğunu göstermişlerdir. glisidil metakrilat (GMA)-metil metakrilat (MMA)-divinil benzen (DVB) destekli iminodipropilenglikol reçineler kullanarak yaptıkları bor giderimi çalışmasında; reçinenin 3 mmol B/g gibi yüksek bir yükleme kapasitesine sahip olduğunu ve 0,5 gram numune ile 50 ppm borik asit çözeltisinden 12 dakikadan daha kısa bir sürede mevcut bor içeriğini yaklaşık olarak tamamını giderdiğini belirlemişlerdir. Desorpsiyon aşamasında 4M HCl çözeltisi kullanılmış ve reçinenin rejenerasyonu %95 verimle gerçekleştirilmiştir.

Badruk, Kabay ve Mordoğan [66], bor giderimi çalışmasında N-glukamin-tipi reçineler olan Diaion CRB 02 ve Purilite S 108 kullanmışlardır. 0,01 M borik asit kullanılan bor giderim çalışmasında, Diaion CRB 02 reçinenin Purolite S 108 reçinesine göre daha yüksek tutma kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Ca, Na, Cl gibi iyonlarının varlığında yapılan bor giderim çalışmalarında, her iki reçine durumunda da bu iyonların varlığının bor giderimini önemli ölçüde etkilemediği gözlenmiştir. Her iki reçinenin de Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı görülmüştür. Her iki reçine de 0,05 M H₂SO₄ ve 0,1 M HCl çözeltileri kullanılarak rejenere edilmiştir. Bu reçinelerin Kızıldere jeotermal atık suyundaki bor iyonlarını etkili bir şekilde giderdiği saptanmıştır.

Kavak [67], bor gideriminde kalsine alunit kullanmıştır. Bor iyonlarının giderimi ile ilgili 3 parametre incelenmiştir. Bu parametreler sıcaklık (25-45 °C), pH (3 ve 10) ve adsorban miktarıdır (25 ml çözeltide 0,5 g ve 1 g'dır). Bor gideriminin pH ve adsorban miktarının artmasıyla arttığı, sıcaklığın artmasıyla azaldığı ifade etmiştir. pH değeri arttığında, beklendiği üzere pKa=9,2 değerine yakın değerlerde borat iyon derişimi hızla artmakta ve adsorpsiyon maksimum seviyede gerçekleşmektedir (pH=10). Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun azalması, adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu gösterir. Adsorban miktarının artması, yüzey alanının artması

nedeniyle bor giderimini artırmakta, bir değerden sonra bor gideriminde bir değişim gözlenmemektedir. pH=10, 25 °C ve adsorban miktarı olarak 1 g kalsiyum alunit/25 ml çözelti değerleri, uygun koşullar olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda bor adsorpsiyonu %49 olarak gerçekleşmiştir. Maksimum adsorban kapasitesi 3,39 mg/g olarak hesaplanmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri verilere uyum sağlamıştır.

Öztürk ve Köse [68], sıvı çözeltilerden bor gideriminde Dowex 2X8 reçinesinin etkisini incelemişlerdir. pH, adsorpsiyon süresi, sıcaklık, başlangıç bor derişimi, adsorban miktarı ve diğer iyonların varlığında adsorpsiyon davranımı incelenmiştir. Maksimum bor giderimi, pH=9 değerinde gözlenmiştir. Bu durum, pH=9 civarında B(OH)₄⁻iyonunun fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bor giderim yüzdesi, başlangıç bor iyonu derişimi ve sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Farklı iyonlar olarak CaCl₂, NaCl, Na₂SO₄ kullanılmış, iyon derişiminin artmasının bor giderimini azalttığı görülmüştür. Adsorban miktarı arttıkça bor giderim yüzdesinin arttığı, maksimum bor gideriminin pH=9 ve 25 °C'de 16,98 mg B/g olarak elde edildiği gözlenmiştir. Reçinenin rejenere edilmesinde 0,5 M H₂SO₄ ve 0,5 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Reçinenin HCl ile muamelesiyle daha kolay rejenere edildiği, bununla birlikte reçinenin asitten arındırılması için ilave işlemler yapılması gerektiği gözlenmiştir.

Çengelolu, Tor ve Gezgin [69], sıvı çözeltilerden nötrale kırmızı çamurla bor gideriminde pH, adsorban miktarı, adsorpsiyon süresinin etkilerini incelemişlerdir. Deneyle, bor gideriminin pH 2-7 aralığında ufak dalgalanmalar olmakla birlikte 20 dakika içerisinde gerçekleştiğini göstermiştir. 0,5-7,5 g/L arasında değişen adsorban miktarıyla yapılan deney sonuçları, adsorban miktarının artmasıyla bor gideriminin %87-93 oranında arttığını ortaya koymuştur. Deneysel veriler, adsorpsiyon izoterm modellerinden Freundlich izoterm modeline uyum sağlamıştır. Kırmızı çamurla bor gideriminin heterojen adsorpsiyon mekanizmasıyla meydana geldiğini ifade etmişlerdir.

Liu, Ma, Wang [70], bor gideriminde biyosorbent malzeme olarak pamuk kullanmışlardır. Yapılan kesikli deneylerde 0,1 gram pamuğun, pH=7 değerinde iyi bir bor iyonu tutma kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. 5, 10, 20, 50, 100, 300 ve 500 mg/L başlangıç bor derişimleriyle yapılan deneylerde, bor derişiminin artmasıyla bor gideriminin arttığı ve maksimum tutma kapasitesinin 11,3 mg/g

olduğu gözlenmiştir. Deneysel veriler Freundlich izoterm modeline uygunluk göstermiştir.

Öztürk ve Kavak [71], aktive olmamış atık sepiolit ile (NAWS) ve HCl ile aktive edilmiş atık sepiolit (AWS) adsorbanlarının bor adsorpsiyon davranımlarını incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda pH değeriinin artması ve sıcaklığın azalmasıyla giderimin arttığı görülmüştür. Adsorbe edilen bor miktarının AWS'nin NAWS'ye göre daha fazla olduğu görülmüştür. Her iki adsorban için de, maksimum bor adsorpsiyonu pH=10, 20 °C değeriinde elde edilmiştir. Deneylede 0,5 g adsorban miktarı ve 600 mg/L değeriine sahip başlangıç borik asit çözeltisi kullanılmış olup, gram adsorban başına bor iyonu tutma miktarı NAWS için 96,15 mg/g, AWS için 178,57 mg/g olarak belirlenmiştir. Na₂SO₄ ve CaCl₂ tuzlarının farklı derişimlerinin kullanıldığı bor gideriminde, farklı iyonların bor adsorpsiyonunu %6-18 azalttığı görülmüştür. Adsorbe edilen bor, sepiolitlerden 2M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak %2,46 geri kazanım verimiyle desorbe edilebilmiştir.

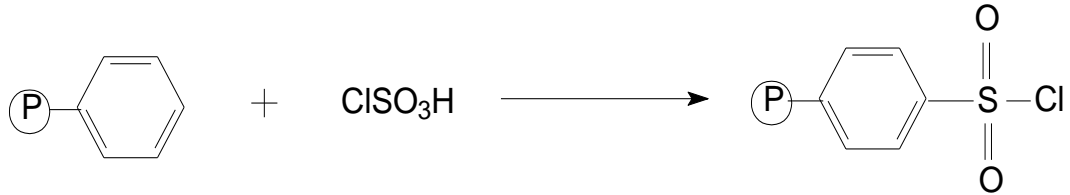
Şenkal ve Bıçak [72], polistiren-%10 divinil benzen reçinelerin klorosülfonasyon, sülfonamidasyon, sülfonamit'in epiklorohidrin ile yoğunlaşması ve sorbitol ile modifikasyonundan elde ettikleri polimerin, bor içeriğinin ppm seviyelerinde olması durumunda etkili olduğu ve rejenere edilebilir olduğunu saptamışlardır. Maksimum bor giderimi, 0,3 gram adsorban miktarı için 0,42 M borik asit derişiminde 1,22 mmol/g olarak belirlenmiştir. Kinetik deneysel çalışmalarda, sulu çözeltilerden bor gideriminin pH 6,5 değeriinde hızlı olduğunu ortaya koymuştur.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

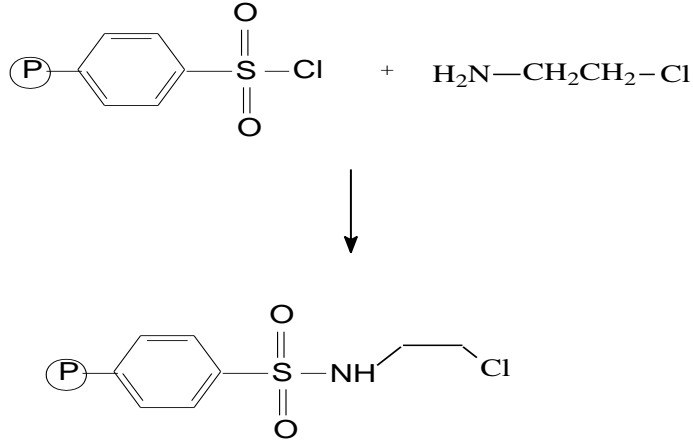
Bu çalışmada, polimerik sülfonamid esaslı N-Metil-D-Glukamin fonksiyonlu bor seçici reçine (PS-NMG) ile laboratuvar ortamında hazırlanan borik asit çözeltisinden adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi gerçekleştirilmiş olup, daha sonra adsorpsiyona uğramış olan numuneler üzerinde desorpsiyon, sonrasında yeniden adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarını etkileyen parametrelerin, adsorpsiyon olayını ne şekilde etkilediği ortaya konulmuştur. Bu çalışmanın temel amaçlarından birisi, endüstriyel bor üretim tesislerinde oluşan atık probleminin giderilmesine yönelik olması nedeniyle, çalışmada yüksek bor içerikli (6,84-17,73 g H₃BO₃/L) çözeltiler ile çalışılmıştır.

4.1 Bor Seçici Reçine Hazırlanması

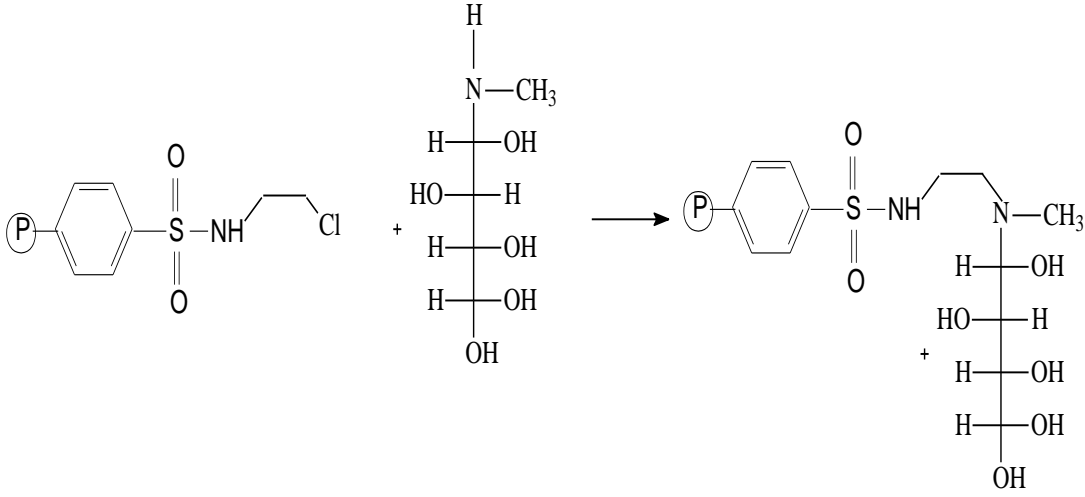
PS-NMG reçinesi renksiz, reaktif bir polimer olan stirenden hazırlanmıştır. Öncelikle stiren, divinil benzen (DVB) ile polimerleşme reaksiyonuna sokulmuştur. Poli(stiren) küreler klorosülfonik asitle klorosülfonlandırılmış, 2-metilpirolidon (NMP) içerisinde çözülmüş NMG ile modifiye edilmiştir. Bor seçici adsorban, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda Prof. Dr. B. Filiz ŞENKAL tarafından üretilmiş ve deneylerimizde kullanılmak üzere tarafımıza verilmiştir. PS-NMG reçine hazırlanması sürecindeki reaksiyonlar Şekil 4.1 - 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Reçinenin Klorosülfonlanması



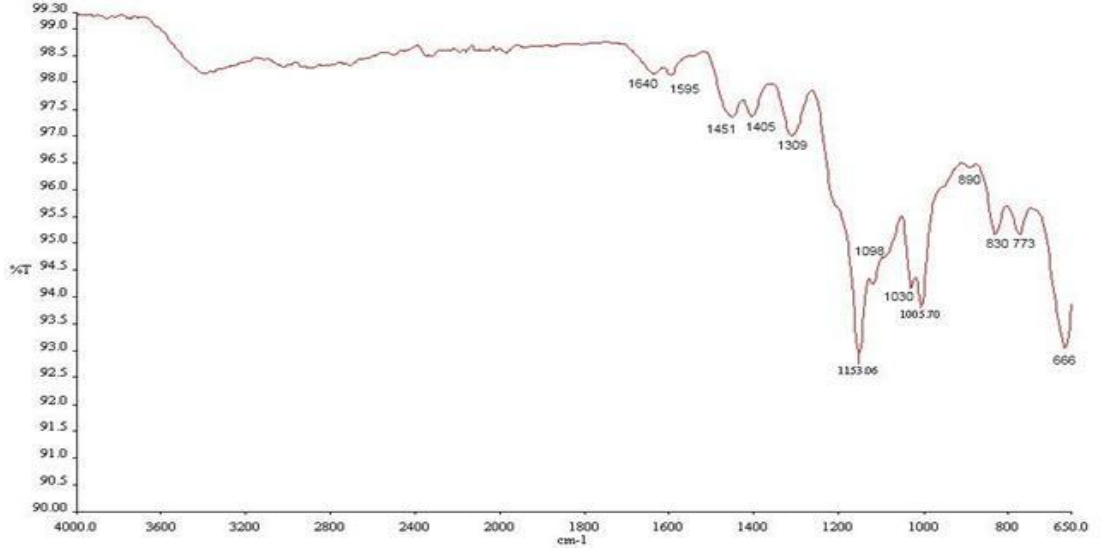
Şekil 4.2 : Sulfonamid Esaslı Reçinenin Hazırlanması



Şekil 4.3 : NMG ile Modifiye Edilmiş Sulfonamid Reçine

PS-NMG adsorbanın içermiş olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla, numunenin FTIR spektrumu, $650-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında çalışabilen, elmas kristal üniversal ATR ünitesi takılı Perkin-Elmer Marka, Spectrum One Model cihaz ile çekilmiştir. FTIR spektrumu, 4 cm^{-1} rezolasyon ve 4 kez tarama yapılarak görüntü alınmıştır. Numunenin FTIR spektrumu Şekil 4.4'te görülmektedir.

Reçinenin FT-IR spektrumuna göre $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş pik O-H (gerilme titreşimini) gruplarını, 1153 cm^{-1} deki pik ise NMG fonksiyonunda bulunan 5 karbinolden oluşan C-O (gerilme titreşimi) grubuna aittir.



Şekil 4.4 : PS-NMG Adsorbanının FTIR Spektrumu

4.2 Bor Analizi

Toplam bor miktarının belirlenmesinde birçok analitik yöntem uygulanmaktadır. En sık olarak kullanılanlar Emisyon spektrografik, kolorimetrik ve titrimetrik yöntemlerdir. Nötron absorpsiyonu, polarografik, polarimetrik ve gravimetrik yöntemler de daha az kullanılsalar da, toplam bor miktarını belirlemede uygulanan diğer bazı yöntemlerdir. Belirli bir çözelti içerisindeki bor miktarı infrared, ultraviyole ve kütle spektrometresi gibi diğer enstrümantal analiz yöntemleriyle de belirlenebilmektedir. Çizelge 4.1’de farklı bor numune miktarlarına bağlı olarak en sık uygulanan yöntemler verilmiştir [73].

Bu çalışma, endüstriyel atık sulardaki bor giderimine yönelik olarak planlandığından, bor iyonunun atık sulardaki derişiminin yüksek olacağı esasına göre kurgulanmıştır. Bu durum dikkate alınarak, deneysel süreç boyunca yüksek derişimlerde bor içeriği ile çalışılacak olmasından dolayı en hassas, en güvenilir ve en yaygın kullanılan bor tayin yöntemi olan mannitol varlığında titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Borik asit oldukça zayıf bir asittir. Bu nedenle titrasyon işleminde keskin bir dönüm noktası verememektedir. Bu durumun önüne geçebilmek için dioller, mannitol, fruktoz, sorbitol, gliserin gibi polioller kullanılarak kuvvetli asidik kompleksler oluşturularak analiz işlemi gerçekleştirilmektedir.

Çizelge 4.1 : Bor Gideriminde Önerilen Yöntemler

Bor İçeriği	Önerilen Yöntem
0,1 – 100 µg	Kolorimetri Florometri Alev fotometrisi Spektrografi
0,1-100 mg	Titrimetri Kolorimetri Alev fotometrisi Gravimetri
> 100 mg	Titrimetri Gravimetri Nötron absorpsiyonu

Bu analiz yöntemi, 100 mL’inde 1 mg veya daha fazla borik asit/boraks içeren örnek çözeltilerde yapılan analiz çalışmaları için önerilmektedir. Örnek çözelti 250 mL’lik bir erlene alınır ve 5 damla metil kırmızısı indikatörü ilave edilir. Daha sonra %10’luk H₂SO₄ veya NaOH çözeltisinden, çözelti hafifçe asidik olacak şekilde ilave edilir ve ortamdaki CO₂’nin uzaklaştırılması için 3-5 dakika kaynatılır. Çözelti oda sıcaklığına gelecek şekilde soğutulur ve asit fazlası standart 0,1 M karbonat içermeyen bir baz ile metil kırmızısı dönüm noktasına kadar titre edilir. Bu işlemden sonra çözeltiliye fenolftalein indikatöründen 5 damla damlatılır ve her 10 mL örnek için 1 g mannitol ilave edilerek fenolftalein dönüm noktasına kadar titre edilir. Metil kırmızısı dönüm noktasından fenolftalein dönüm noktasına kadar olan sarfiyat, borik asit miktarının hesaplanmasında kullanılır [73]. Bu çalışmada yapılan bor analizlerinde çözeltiyi asitlendirmek amacıyla 1:1 HCl çözeltisi, titrant olarak 0,05 N NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Bor iyonu adsorpsiyon verileri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_e=(C_0-C_e)*(V/m) \quad (4.1)$$

$$\text{Adsorpsiyon (\%)}=[(C_0-C_e)/C_0]*100 \quad (4.2)$$

Burada Adsorpsiyon (%), adsorpsiyonun yüzde verimini; q_e , birim adsorban bazında adsorplanan miktarını (mg/g); C_0 , çözeltildeki bor iyonlarının başlangıç derişimini (g/L); C_e , adsorpsiyon sonrası bor iyonları derişimini (g/L); V , adsorpsiyonun gerçekleştiği hacmi (ml); m ise adsorpsiyonda kullanılan adsorban miktarını (g) göstermektedir.

5. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

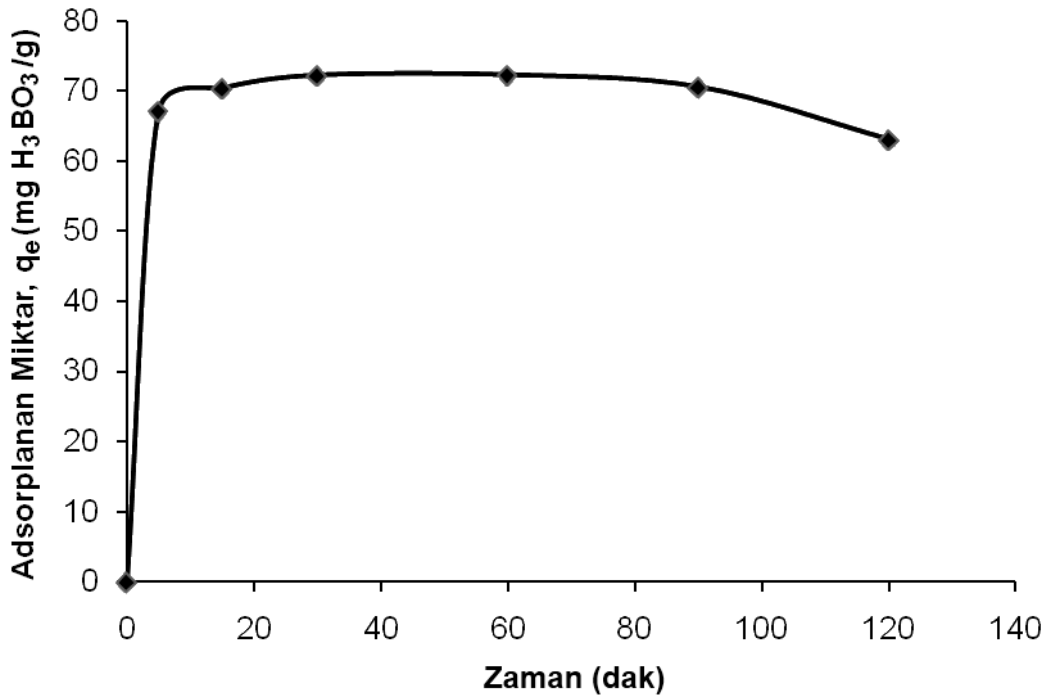
Endüstride pek çok kullanım alanı olan bor bileşiklerinin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Doğada toprakta ve suda bulunan bor, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için önemli bir besleyici özellik taşımaya rağmen, yüksek dozlarda bulunması toksik etkiye sebep olmaktadır. Bundan dolayı sınır değerlerin üzerindeki bor içeriğinin, içme, sulama ve fabrika atık sularından uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu çalışmanın amacı, özellikle bor yapılı kimyasal madde üreten tesislerde ortaya çıkan atık sularda yüksek derişime sahip bor içeriğinin uygun bir adsorban kullanılarak, adsorpsiyon esasına dayalı bir proses ile uzaklaştırılabilme koşullarının araştırılmasıdır.

Tez çalışmasında adsorpsiyon olayı, kesikli adsorpsiyon yöntemi esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda adsorban madde olarak PS-NMG kullanılmış olup, malzemenin üretimi ile ilgili bilgiler Bölüm 4.1’de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. PS-NMG adsorban malzemesinin bor adsorpsiyon davranımı, şu temel parametreler ve değerleri için incelenmiştir: adsorpsiyon süresi (5, 15, 30, 60, 90, 120, 250 dak), adsorban miktarı (100, 200, 300, 500, 700 mg), sıcaklık (15, 25, 35, 45 °C), pH (1.5, 2, 3, 5, 7.7, 8, 8.5, 9.35) ve başlangıç çözelti derişimi (2.5, 5, 7.5, 10, 15 g H₃BO₃/L). Söz konusu bu değişkenlerin adsorpsiyon olayını ne şekilde etkiledikleri incelenmiş ve sonuçlar literatür verileri ile karşılaştırmalı olarak ayrı alt başlıklar halinde ayrıntılı olarak irdelenmiştir. Bir adsorban ile gerçekleştirilen bu tür çalışmalarda önemli bir diğer husus, adsorpsiyon olayından sonra adsorban malzeme tarafından tutulmuş olan bor iyonlarının tekrar daha derişik bir şekilde bir başka ortama aktarılması ve temizlenmiş olan adsorban malzemenin (rejenerasyon) tekrar adsorpsiyonda ne etkinlikle kullanılabilir olduğunun da açık bir şekilde ortaya konulmasıdır. Söz konusu adsorbanın tekrar kullanılabilirliği, giderim işleminin ekonomikliği açısından büyük önem arz etmektedir. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün, adsorban malzemenin etkinliğini önemli ölçüde kaybetmeden kaç kez gerçekleştirilebilir olduğu, adsorbanın bor iyonlarını tutma kapasitesi kadar önemlidir. Bu çalışmada söz konusu adsorban malzeme için bu tür bir çalışma da

gerçekleştirilmiş ve sonuçlar ilgili alt başlıkta ayrıntılı bir şekilde ortaya konulmuştur.

5.1 Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

Bir adsorpsiyon işleminin ekonomikliğini belirleyen unsurlardan birisi de, adsorplanması hedeflenen yapının en kısa sürede maksimum miktarda adsorban yüzeyine tutunmasıdır. Adsorpsiyon süresinin uzun olduğu proseslerde, adsorpsiyon olayını engelleyen mekanizmalar belirlenir ve sürenin kısaltılmasına yönelik özellikli çalışmalar gerçekleştirilir. PS-NMG isimli adsorban malzeme ile sulu ortamdaki bor iyonlarının zamana bağlı adsorpsiyon davranımının ortaya konulması amacıyla, derişim ve adsorban miktarı sabit tutularak zamana bağlı bor adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler 25 °C sabit sıcaklıkta, sabit hacimde (10 ml) ve 11,93 g H₃BO₃/L (0.19 M veya 2,09 g B/L) başlangıç borik asit çözelti derişimi esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Zamana bağlı gerçekleştirilen her bir deneyde, aynı miktarda adsorban kullanılmış (300 mg) olup, sulu çözeltinin başlangıç pH değeri 4,9 olarak belirlenmiştir. Bu şekilde gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Şekil 5.1’de görülmektedir.



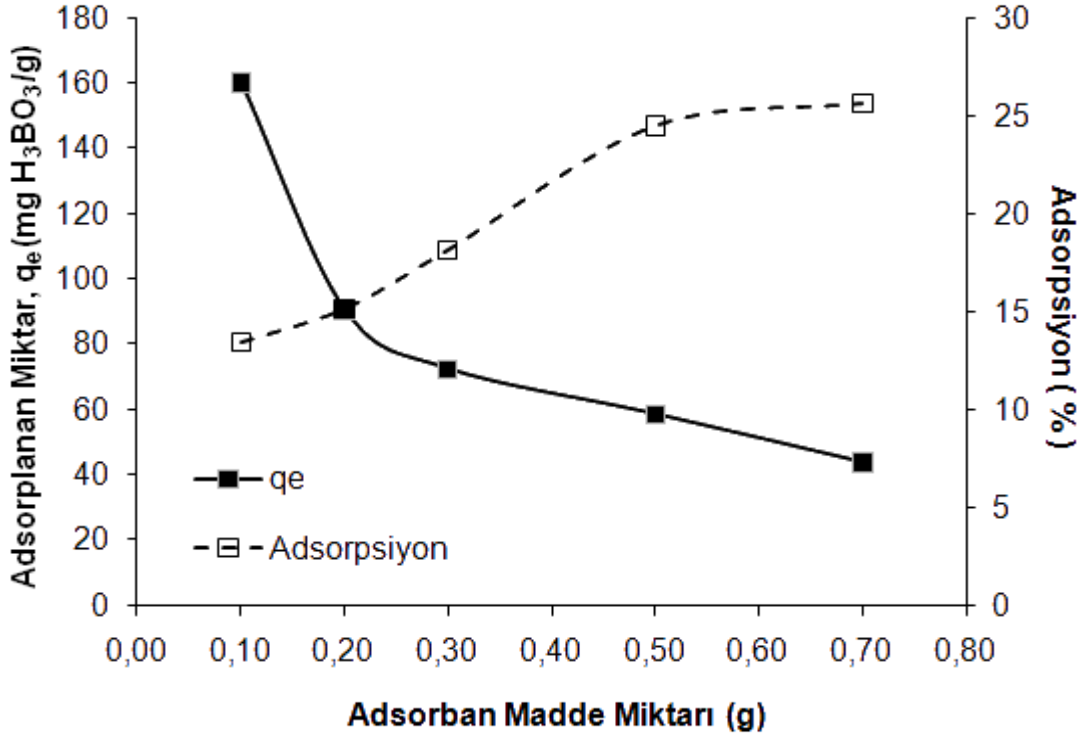
Şekil 5.1 : Borik Asit Çözeltisinde PS-NMG'nin Adsorpsiyon Süresine Etkisi

Şekil 5.1 incelendiğinde, adsorban malzemenin borik asit çözeltisi içerisindeki bor iyonlarını, temasa geçtiği andan itibaren çok kısa bir süre içerisinde adsorplamaya başladığı; özellikle ilk 5 dakikalık süre diliminde adsorbanın bor iyonlarıyla önemli ölçüde etkileşime girmiş olduğu ve bu süreden sonra adsorplanan madde miktarında az miktarda değişiklik olduğu gözlemlenmektedir. Elde edilen sonuçlar dikkate alınarak, daha sonraki adsorpsiyon çalışmalarında 60 dakikalık adsorpsiyon süresinin tüm deneysel çalışmalarda sabit tutulmasına karar verilmiştir. Adsorpsiyonun 60. dakikasından sonra adsorplanan miktarda önemli bir miktarda değişiklik olmamış; 90. dakikadan sonra ise adsorpsiyonda bir azalma eğilimi görülmüştür. Bunun nedeni, 90. dakikadan sonra PS-NMG yüzeyinde tutunan bor iyonlarının tekrar desorbe olmasıdır. Pratik uygulama açısından önem arz etmeyecek olsa da, bilimsel açıdan buna neden olan olası mekanizmaların belirlenmesi amacıyla, daha ayrıntılı bir çalışma yapılması önerilmektedir.

5.2 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon olayını etkileyen önemli parametrelerden birisi, adsorpsiyon olayının gerçekleştiği ortamda bulunan katı adsorban miktarıdır. Bu çalışmada PS-NMG adsorban madde miktarının etkisi, diğer adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak madde miktarına temel oluşturması bakımından incelenmiştir. Deneyler sabit bir çözelti hacminde (10 ml), 11,93 g H₃BO₃/L derişime sahip (0,19 M veya 2,09 g B/L) borik asit çözeltisi kullanılarak ve adsorban miktarları değiştirilmek suretiyle gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.2’de sunulmuştur. Adsorban miktarının etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneylerinde kullanılan borik asit başlangıç çözeltisinin başlangıç pH değeri 4,9 olarak ölçülmüştür. Adsorpsiyon deneyleri 25°C’de 1 saat süre ile 200 rpm değerinde sürekli çalkalanmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon olayında katı/sıvı oranının artmasıyla, adsorbanın yüzey alanı ve adsorpsiyon için uygun olan aktif kısımların sayısı artmakta ve daha fazla miktarda çözünmüş iyon katıya tutunabilmektedir [74]. Adsorban madde miktarının artmasıyla, aktif yüzey alanların dolayısıyla aktif kısımların artmasından dolayı giderilmesi düşünülen unsurun daha fazla adsorplanması beklenen bir durumdur.



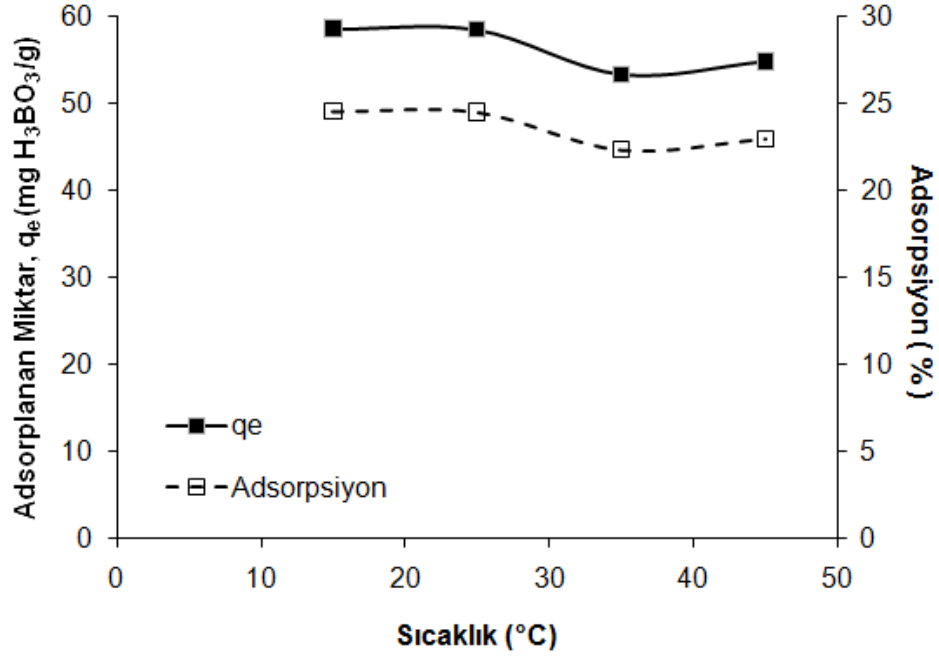
Şekil 5.2 : Borik Asit Çözeltisinin PS-NMG ile Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Şekil 5.2’de, adsorban miktarının artmasıyla adsorplanan madde miktarı gram adsorban bazında ($mg H_3BO_3/g$) azalıyor gibi görünmesine rağmen, adsorpsiyon verimi (%) bakımından belirli bir adsorban miktarına kadar artarak devam etmekte ve belirli bir değerden sonra adsorban ilavesi önemli bir değişime neden olmamaktadır. Şekil 5.2’ye göre, mevcut deneysel koşullar altında 500 mg adsorban madde miktarından sonra, adsorban madde miktarına bağlı bir adsorpsiyon gelişiminin önemli ölçüde azaldığı, bir denge durumuna ulaşılacak üzere olduğu görülmektedir. Bundan sonra gerçekleştirilecek deneysel çalışmalarda aksi durum özellikle ifade edilmedikçe, deneylerde 500 mg adsorban madde miktarı kullanılması uygun bulunmuştur.

5.3 Ortam Sıcaklığının Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon olayını etkileyebilecek bir diğer önemli parametre, adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam sıcaklığıdır. PS-NMG ile bor adsorpsiyonunda ortam sıcaklığının etkisinin belirlenmesi amacıyla, 15-45°C sıcaklık aralığında adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık etkisinin incelendiği deneylerde, borik asit başlangıç çözelti derişimi 11,93 g H_3BO_3/L (0,19 M veya 2,09 g B/L) ve pH 4,9 olacak şekilde

gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 500 mg adsorban madde miktarı kullanılmış olup, farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen tüm deneyler, 1 saat süre ile 200 rpm değerinde sürekli çalkalanmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.3 : Borik Asit Çözeltisinin PS-NMG ile Adsorpsiyonuna Ortam Sıcaklığının Etkisi

Şekil 5.3 incelendiğinde, borik asit çözeltisinin PS-NMG ile adsorpsiyonunda ortam sıcaklığının adsorpsiyon olayına önemli bir etkisi olmadığı görülmekle birlikte, 25°C sıcaklıktan sonra $C_0=11,93$ g H_3BO_3 /L derişim için, sıcaklık artışının adsorpsiyonda %2 mertebesinde bir azalmaya neden olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde sıcaklığın adsorpsiyona etkileri ile ilgili olarak çeşitli sonuçlar ortaya konulmuştur. Bazı sonuçlarda artma-azalma yönünde bulgular verilmiş iken, bazı çalışmalarda ise adsorpsiyonun sıcaklık değişiminden etkilenmediği şeklinde sonuçlar da ortaya konulmuştur. Sıcaklık etkisi, tamamen kullanılan adsorban ile bor iyonları arasındaki etkileşim mekanizmasına bağlı olarak değişik tepkiler verebilmektedir.

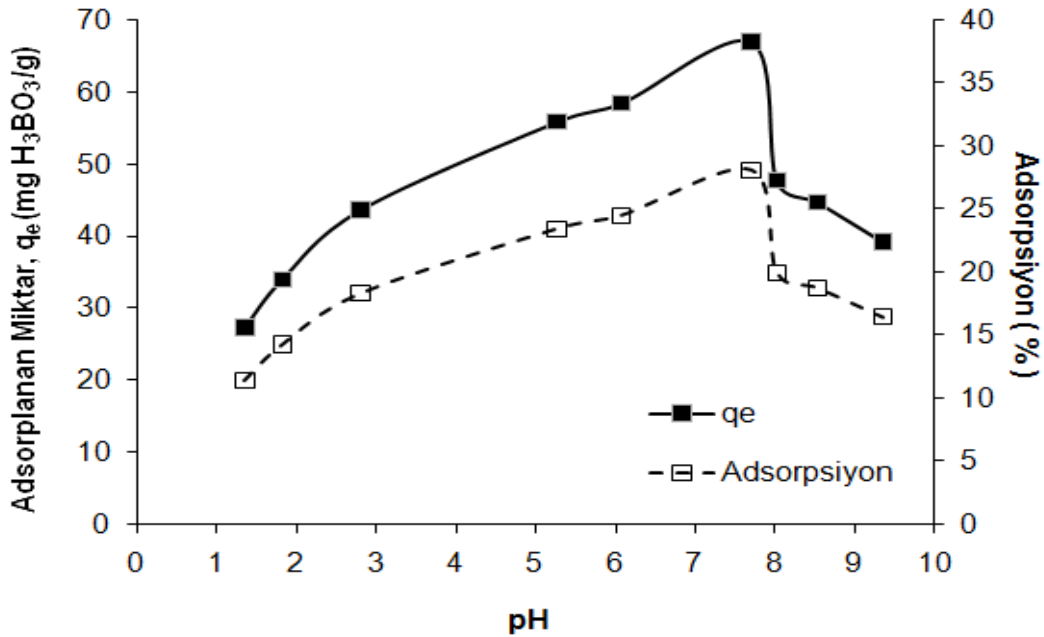
Katı yüzeylerde meydana gelen adsorpsiyon olayları, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olarak iki gruba ayrılır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ve adsorplanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşim şeklinde meydana gelir ve düşük sıcaklıklarda oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir; sıcaklık arttıkça azalır. Kimyasal adsorpsiyon ise, adsorban ve adsorplanan arasında kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşim ile meydana gelir ve sıcaklık arttıkça artar [74]. Sıcaklık

arttıkça adsorpsiyonun artması, adsorpsiyon olayının endotermik; azalması ise ekzotermik olduğunun bir göstergesi olarak değerlendirilir [74, 75].

Elde edilen sonuçlardan, PS-NMG adsorban malzeme ile bor iyonları adsorpsiyonu olayının fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleşmiş olduğu vurgusunu yapmak bu aşamada doğru olmayacaktır. Buna ait adsorpsiyon ısılarının deneysel olarak doğrudan belirlenip ortaya konulması ile bir varlığa varılmalıdır.

5.4 Çözelti pH Değerinin Etkisi

Bor iyonlarının farklı pH ortamlarında farklı iyonik yapıya dönüşebilmesi nedeniyle, bor iyonu adsorpsiyon olayında ortamın pH değeri, adsorpsiyon olayını etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. pH'ın adsorpsiyon olayına etkisinin incelenmesi amacıyla PS-NMG adsorbanının bor iyonu adsorpsiyon davranımı farklı pH değerlerinde incelenmiştir. Deneyler sabit adsorban miktarı (500 mg), sabit çözelti hacmi (10 ml), sabit sıcaklık (25 °C), sabit adsorpsiyon süresi (60 dak) ve sabit başlangıç çözelti derişiminde (10 g H₃BO₃/L) gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH değerleri, başlangıç çözelti derişimini değiştirmeyecek şekilde borik asit çözeltisine HCl veya NaOH çözeltisi ilave edilerek ayarlanmıştır. Ortamın pH değerinin adsorpsiyona etkisi ile ilgili sonuçlar, Şekil 5.4'de görülmektedir.



Şekil 5.4 : PS-NMG Adsorbanının Farklı Ortam pH Değerlerinde Bor İyonu Adsorpsiyon Davranımı

Şekil 5.4 incelendiğinde, düşük pH değerlerinde adsorpsiyon veriminin de düşük olduğu, pH=7,7'ye kadar pH değeri arttıkça adsorpsiyon veriminin de arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon pH=7,7 değerinde meydana gelmiştir. Bu değerden sonra, pH değerinin artışına bağlı olarak, ciddi bir azalma görülmektedir.

Çözelti pH değeri, hem adsorbanı hem de adsorplanan iyonu etkileyebilen bir parametredir. Farklı pH değerlerinde, adsorban malzeme ve adsorplanan iyon arasında farklı elektrostatik çekim oluşturabilecek, farklı yüzey yüklerine sahip fonksiyonel gruplar olabilmektedir [76].

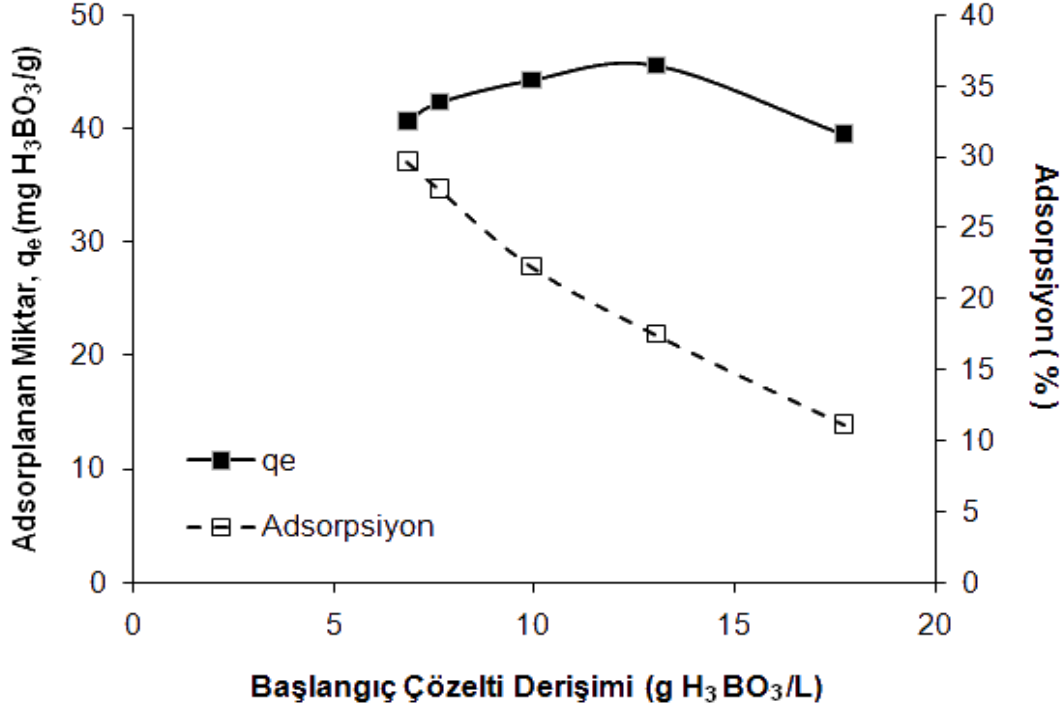
Bor giderimi, borik asitin pH ile kontrol edilebilen $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ yapılarından kaynaklanmaktadır. Adsorban yapısındaki OH^- grubu, $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ yapıları arasındaki afinite, bor adsorpsiyonunda önemli bir şekilde etkili olmaktadır. Düşük pH değerlerinde $B(OH)_4^-$ ve OH^- grupları ortamda az miktarda bulunmakta ve ana bileşen $B(OH)_3$ olarak bulunmaktadır. Bu nedenle düşük pH değerlerinde bor giderimi, $B(OH)_3$ 'ün daha düşük afinitesinden dolayı daha az miktarlarda gerçekleşmektedir. Bor giderimi, ortamda pH artışı ile meydana gelen $B(OH)_4^-$ gelişimine bağlı olarak artmaktadır. Çünkü $B(OH)_4^-$ iyonunun afinitesi, $B(OH)_3$ 'ten daha fazladır. Bu şekilde bor adsorpsiyonu pH değerinin artışına bağlı olarak artmakta, belirli bir pH değerinde maksimum değere ulaşmaktadır. [77].

Bu davranım, PS-NMG'nin borik asitle adsorpsiyonunda da gözlemlenebilmektedir. Asidik koşullarda borik asit $B(OH)_3$ formunda olmakta, dolayısıyla adsorpsiyon verimi daha düşük gerçekleşmektedir. Asitlikten nötral koşula doğru pH arttıkça adsorpsiyon veriminin de artmış olduğu saptanmış ve pH=7,7'de % 28,07 verimle en yüksek değerine ulaşmıştır. pH=8,02'de ciddi bir düşüş göstererek % 19,97 adsorpsiyon verimine sahip olmuş, pH=9,35'e kadar gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında düşüşün devam ettiği saptanmıştır.

5.5 Başlangıç Çözelti Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Başlangıç çözelti derişimi, adsorpsiyon olayını etkileyen bir diğer önemli parametredir. Bu etkinin incelenmesi amacıyla, farklı başlangıç derişimlere sahip borik asit çözeltisi kullanılarak, sabit adsorban miktarı (500 mg), sabit çözelti hacmi (10 ml), sabit adsorpsiyon süresi (60 dak) ve sabit sıcaklıkta (25°C) deneyler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan farklı başlangıç derişimlere (C_0) sahip borik asit

çözeltilerinin pH değerleri 4,74 – 5,50 aralığında değişim göstermiş olup, adsorpsiyon olayı sonucundaki pH değeri yine C_0 değerlerine bağlı olarak 5,33-5,70 aralığında değişim göstermiştir. Farklı başlangıç derişimlere sahip borik asit çözeltileri PS-NMG adsorban numunesi ile gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deney sonuçları, Şekil 5.5'te gösterilmektedir.



Şekil 5.5 : PS-NMG Numunesinin Farklı Borik Asit Derişimlerindeki Adsorpsiyon Davranımı

Şekil 5.5 incelendiğinde, PS-NMG numunesi ile yapılan bor giderim çalışmasında birim adsorban miktarı başına adsorplanan H₃BO₃ miktarı, belirli bir C_0 değerine kadar (~13 g H₃BO₃/L) artış göstermiş olup, bu değerden sonra ortamdaki yüksek derişimden kaynaklanan bir azalım göstermiştir. Bunun temel nedeni olarak, PS-NMG adsorban numunesinin bor iyonları ile etkileşime girebilen fonksiyonel gruplarının sayısının sabit olması ve ortamdaki belirli bir bor iyonu derişiminden sonra, ortamdaki fazla miktardaki bor iyonları ile etkileşime girebilecek fonksiyonel grupların yetersiz kalması olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, ortamda çok miktarda bor iyonlarının mevcudiyeti (belirli bir değerden sonra), bor iyonları ile etkileşime girebilen fonksiyonel gruplarla bor iyonlarının etkileşimini de engelleyici (bunlar arasındaki yarışma engelleyici) bir rol oynamış gibi görülmektedir. Başlangıç çözelti derişimine bağlı olarak yüzde adsorpsiyon gelişimi, düşük C_0 değerlerinde yüksek;

yüksek C_0 değerlerinde ise düşük mertebelerde meydana gelmiştir. Bunun da yine temel nedeni, adsorban numunesinin bor iyonu ile etkileşime girebilen fonksiyonel grupların sayısının sabit olmasıdır. Denklem 4.2 incelendiğinde bu açıkça görülecektir: C_0 değeri önemli miktarda artar iken, bu artışa karşın adsorban yüzeyinde fonksiyonel grupların sayısının sabitliğinden kaynaklanan, (C_0-C_e) değerinin C_0 artışı ile aynı mertebede bir artış tepkisi verememektedir.

Literatürdeki sonuçlar incelendiğinde, kullanılan adsorban malzemenin özelliği ile tutulan bor iyon miktarı değişiklikler göstermesine rağmen, başlangıç çözelti derişimi etkisi genellikle düşük bor iyonu derişimlerinde yüksek adsorpsiyon yüzdesi, düşük bor iyonu miktarı şeklinde bir gelişim göstermiştir. Başlangıç çözelti derişimi arttıkça, adsorpsiyon yüzdesi azalmış, bunun yanı sıra adsorplanan bor iyon miktarı da belirli bir değere kadar artmıştır [67, 68, 78]. Bu durum genel olarak şu şekilde açıklanmaktadır: Adsorban numune yapısında düşük bor derişimlerinde tutunmayı sağlayan belirli sayıda yer değiştirebilir aktif yüzeyler bulunmaktadır. Bu aktif yüzeyler bor derişimi arttıkça doyuma ulaşmakta ve yüksek derişimde adsorpsiyonu sağlayacak aktif yüzey alanı bulunamamasından, adsorpsiyon veriminde azalmaya neden olmaktadır [67,78].

5.6 Adsorpsiyonun İzoterm Model Eşitlikleri ile Değerlendirilmesi

Bor adsorpsiyonu, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilmektedir. Genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (q_e) ile çözültideki derişimi (C_e) arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi, adsorplanan madde derişimi ile değişim gösteren fonksiyonlardır. Adsorpsiyon izotermine karşılık gelen birtakım adsorpsiyon modelleri geliştirilmiştir.

Sıvı çözültilerden adsorpsiyon için en genel kullanım gören izoterm modelleri, Freundlich ve Langmuir izoterm modelleridir.

Langmuir izotermi, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmakta ve aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5.1a)$$

Burada C_e , adsorpsiyon sonrası çözültide kalan denge derişimindeki adsorplanan maddenin derişimi; q_e , denge anındaki birim adsorban miktarı üzerine adsorplanan madde miktarı; q_{max} , tek tabaka kaplanmasına karşılık gelen adsorplanan madde miktarı; K_L , Langmuir sabitidir. Literatürdeki yapılan çalışmalar incelendiğinde, model eşitlikte kullanılan q_e ve C_e değerlerinin birimine bağlı olarak, K_L ve q_{max} değerlerinin sayısal değerleri farklı birimlerle verildiği görüldüğünden, burada bu büyüklüklerin birimleri ifade edilmemiştir.

Langmuir eşitliğinin lineer hali, 5.1b eşitliği şeklinde aşağıda verilmiş olup, izoterm hesaplamalarında genellikle bu eşitlik esas alınarak gerekli hesaplamalar gerçekleştirilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (5.1b)$$

Freundlich adsorpsiyon izotermi, bir derişim aralığında adsorplanmış miktar ile derişim arasındaki ilişkiyi temsil eder ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

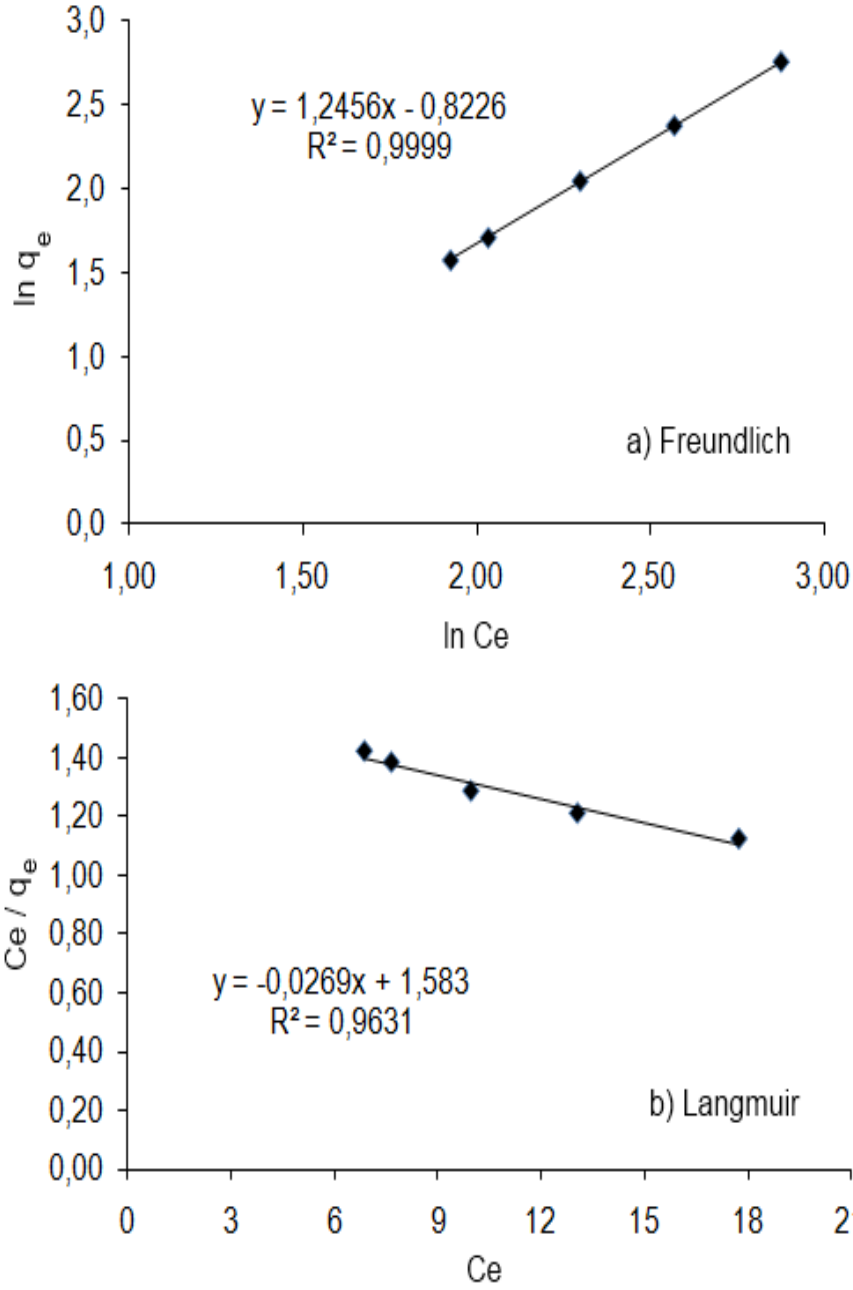
$$q_e = K_F C_e^{(1/n)} \quad (5.2a)$$

Burada C_e , adsorpsiyon sonrası çözültide kalan denge durumundaki adsorplanan maddenin derişimi; q_e , denge anındaki birim adsorban miktarı üzerine adsorplanan madde miktarı; K_F ve n , deneysel olarak elde edilen sabitlerdir.

Freundlich eşitliğinin lineer hali, 5.2b eşitliği şeklinde aşağıda verilmiş olup, izoterm hesaplamalarında genellikle bu eşitlik esas alınarak gerekli hesaplamalar gerçekleştirilmektedir.

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (5.2b)$$

Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumu konusunda incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.6 ve Çizelge 5.1'de sunulmuştur. Bu sonuçlar, 25 °C'de ortam pH değerinin yaklaşık 5,5 olduğu durum için elde edilmiştir. Sonuçlar hesaplanırken C_e değeri (g/L) ve q_e değeri (mg H_3BO_3 /g adsorban) olarak alınmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, bor iyonlarının PS-MNG adsorpsiyon davranımının Freundlich eşitliğine uyumlu davranım gösterdiği açık bir şekilde görülmektedir.



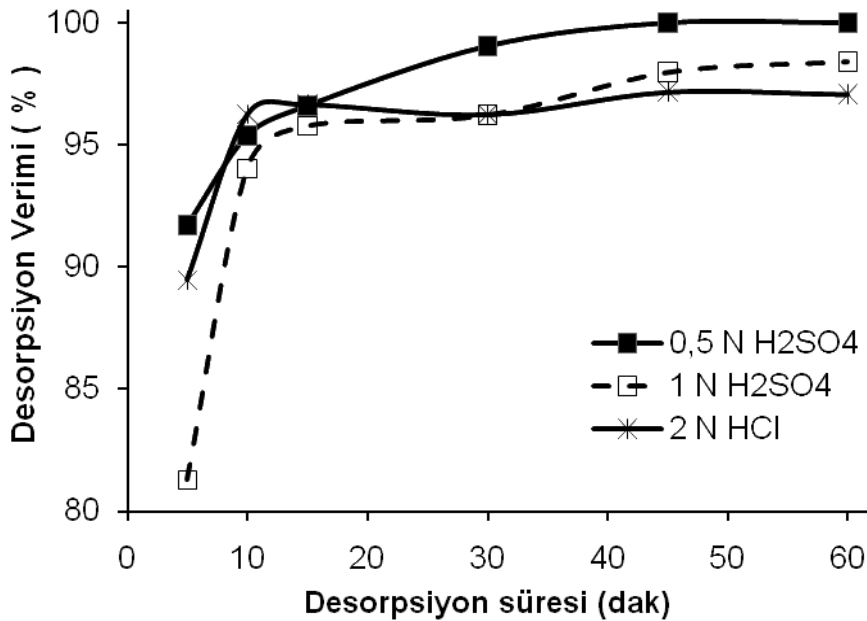
Şekil 5.6 : PS-NMG Numunesinin Borik Asit Çözeltisi ile Adsorpsiyon İzoterm Uyumu

Çizelge 5.1 : Bor Adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich İzoterm Model Sonuçları

Langmuir			Freundlich		
$q_{\max}(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/g})$	R^2	$K_F(\text{mg/g})(\text{g/L})^{-1/n}$	$n (-)$	R^2
37,17	0,0170	0,9631	0,4393	0,8028	0,9999

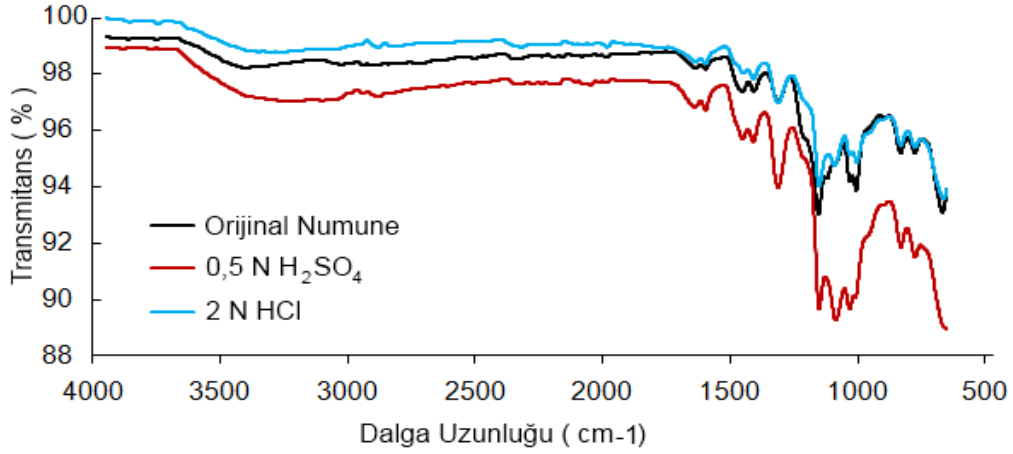
5.7 Desorpsiyon ve Yeniden Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon süreci sonrasında, adsorban yüzeyine tutunan bor iyonlarının geri kazanımını ve adsorban malzemenin tekrar adsorpsiyon işleminde kullanımını incelemek amacıyla, farklı desorbe edici çözeltiler ile (0,5 N H₂SO₄, 1 N H₂SO₄, 2 N HCl) desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon işlemi, 25 °C’de sürekli çalkalamalı bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon işleminde, öncelikle farklı desorbe edici çözeltilerin bor iyonlarının geri kazanımındaki etkinliğini belirlemek için, zamana bağlı desorpsiyon işlemleri, aynı deneysel koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon sonucunda, çözeltilere alınan bor iyonlarının analizi yapılarak ve katı üzerinde tutunmuş olan bor iyonlarının miktarı bilinen değerler kullanılarak, desorpsiyon verimi hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.7’de gösterilmektedir.



Şekil 5.7 : PS-NMG'nin Farklı Desorbe Edici Çözeltileri ile Desorpsiyon Davranımı

Desorpsiyon verileri incelendiğinde, %100'e yakın oranlarda geri kazanımın meydana geldiği ve bu geri kazanımın önemli bir kısmının da ilk 10-15 dakika içerisinde gerçekleştiği açıkça görülmektedir. Desorpsiyon işleminin adsorban malzemenin yapısal bazı özelliklerini etkileyip etkilemediği, yıkama sürecinden geçmiş numunelerin FTIR spektrumları alınarak incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.8’de görülmektedir.



Şekil 5.8 : Desorpsiyon İşlemine Maruz Kalmış Numunelerin FTIR Spektrumları

Şekil 5.8'den görüleceği üzere, desorpsiyon işlemine maruz kalan PS-MNG adsorbanında, yapısal gruplar açısından önemli bir değişim meydana gelmemiştir.

Desorpsiyon sürecinden sonra numunelerin adsorpsiyona tekrar uygun hale getirilebilmeleri için asitlikleri saf su ile yıkanmak suretiyle giderilmiştir. Yıkama işlemine, süzüntü pH değeri saf suyun pH değerine ulaşınca kadar devam edilmiştir. Yıkama işleminde kullanılan saf su miktarları, desorpsiyon çözeltisinin adsorban malzemenin uzaklaştırılma kolaylığı olarak değerlendirilecek olur ise, yıkama kolaylığı, kolaydan zora olmak üzere şu sırada gerçekleşmiştir: 0,5 N H₂SO₄ / 1 N H₂SO₄ / 2 N HCl. Yıkama işlemine maruz kalan numuneler, gece boyunca etüvde 35°C'de tutularak kurutulmuştur.

Desorpsiyon-asit yapıdan temizlenme-kurutma işlemlerine uğramış numuneler ile yeniden adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon, 25 °C, 60 dak., 10 ml sabit hacim, başlangıç pH'ı 4,9 olan 11,93 g H₃BO₃ g/L derişimindeki borik asit çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Yeniden adsorpsiyon sonuçları Çizelge 5.2'de görülmektedir.

Desorpsiyon ve yeniden adsorpsiyon değerlerinin çok yakın olması nedeniyle, yıkama kolaylığı da dikkate alınarak H₂SO₄ çözeltisinin desorpsiyon için uygun çözelti olduğuna karar verilmiştir. Desorpsiyonda kullanılan H₂SO₄ derişimi etkisi ile ilgili yapılan çalışmalarda, 0,1 ve 0,33 N H₂SO₄ çözeltileri de denenmiş ve desorpsiyon verimleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Yapılan tüm desorpsiyon çalışmaları sonucunda, 0,5 N H₂SO₄ çözeltisinin en uygun desorpsiyon çözeltisi

olduğuna karar verilmiş ve bundan sonraki deneylerde 0,5 N H₂SO₄ çözeltisi desorpsiyon işlemlerinde kullanılmıştır.

Çizelge 5.2 : Desorpsiyon ve Yeniden Adsorpsiyon Sonuçları

Desorpsiyon Çözeltisi	Geri Kazanım (%)	Adsorban miktarı (desorpsiyon öncesi/sonrası) (mg)	Adsorpsiyon* (mg H ₃ BO ₃ /g)	Adsorpsiyon* (%)
0,1 N H ₂ SO ₄	88,93	500,1 / 424,9	-	-
0,33 N H ₂ SO ₄	90,21	500,3 / 493,6	-	-
0,5 N H ₂ SO ₄	99,05	500 / 466,8	48,57	11,82
1 N H ₂ SO ₄	98,42	500,6 / 450,3	50,17	12,20
2 N HCl	97,08	500,2 / 465	50,70	12,33

*: Rejenere edilen numuneye uygulanan yeniden adsorpsiyon değeri

Adsorpsiyon işlemine maruz kalmış bütün adsorban numuneler, 0,5 N H₂SO₄ çözeltisi ile desorbe edilmiş, asitlikleri saf suyla yıkanarak giderilmiş ve bir gün boyunca 35 °C'lik etüvde kurularak yeniden adsorpsiyon işlemine hazır hale getirilmiştir.

Bir adsorbanın uygulamada ekonomikliğini belirleyen önemli unsurlardan birisi, söz konusu adsorbanın aktivitesini yitirmeden (veya belirli bir değere kadar yitirmesi uygun görülerek) kaç kez desorpsiyon-adsorpsiyon döngüsüne uğratılabileceğidir. Bu süreçte adsorpsiyon yetenek kaybı kadar, desorpsiyon-yıkama-kurutma süreçlerinde olası kaybedilecek adsorban miktarı da büyük önem taşımaktadır. Bu bilgilerin ortaya konulabilmesi amacıyla deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'de sunulmuştur. Yapılan ön çalışmalarda desorpsiyon-yıkama-kurutma sürecinde önemli bir adsorban kaybının olduğu gözlenmiş ve bunu en az düzeye indirmek için süzme aşaması 2 farklı gözeneğe sahip filtre kullanılarak gerçekleştirilmiştir: Filtre Por 2: 40-90 µm; Filtre Por 3: 15-40 µm. Bundan sonraki süreçte 2 farklı filtreden geçirilerek paralel deneyler yürütölmüş olup, deneylerde

kullanılan numunelere, yıkama aşamasında kullanılan filtre özelliğini tanımlamak üzere Por 2 ve Por 3 adı verilmiştir.

Yeniden adsorpsiyon-desorpsiyon döngü çalışmasına, desorbe edilmiş numuneden 1 gram ve hiç adsorpsiyona uğratılmamış PS-NMG numunesinden 1 gram alınarak alınarak başlanmıştır. Adsorpsiyon, 25 °C sıcaklık, 11,93 g H₃BO₃/L başlangıç borik asit çözeltisi (10 ml), 1 saat süreyle sürekli çalkalama koşullarında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.3’de görülmektedir.

Çizelge 5.3 : Yeniden Adsorpsiyon İşlemi Sonuçları

Numune	Miktar (mg)	Adsorpsiyon sonrası pH	Adsorplanan bor miktarı (mg H ₃ BO ₃ /g)	Adsorpsiyon (%)
Yeni numune	1001,2	6,15	34,89	29,27
Por 2	999,7	2,95	27,01	22,63
Por 3	999,3	2,86	25,72	21,54

Çizelge 5.3 incelendiğinde, yeni numunenin adsorpladığı bor iyonu miktarı ve adsorpsiyon yüzdesi, desorpsiyon sonrası yeniden adsorpsiyona uğratılmış numunelerin değerlerinden fazla olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, yıkama esnasında H₂SO₄’ün adsorban numune üzerinde kalmış olabilmesi ve böylece aktivitesini bir miktar düşürmüş olması şeklinde yorumlanabilecek olsa da (bu durum da söz konusudur), deney sonucunda ortam pH değerleri incelendiğinde, esas etkinin adsorpsiyon üzerine olan pH etkisi nedeniyle olduğu açık bir şekilde görülmektedir. pH etkisi incelenirken 7,7 ortam pH değerine kadar adsorpsiyonun pH artışına bağlı olarak gelişim gösterdiği ortaya konulmuştu. Desorbe edilmiş numunelerin tam olarak asitliğinin giderilememiş olduğu, yine aynı çizelgede açık şekilde görülmektedir (Por 2 ve Por 3 numuneleri).

Desorpsiyon-yeniden adsorpsiyon döngüsünün devamı için Por 2 ve Por 3 numunelerinin desorpsiyon ve yeniden adsorpsiyon işlemine aynı koşullarda devam edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5’de verilmektedir.

Çizelge 5.4’de Por 2 ve Por 3 numunelerinin her desorpsiyon sürecinden sonra yüzde olarak desorpsiyon verimliliğinin azaldığı görülmektedir.

Çizelge 5.4 : Por 2 ve Por 3 Numunelerinin Desorpsiyon Verimleri

Numune Desorpsiyon	Por 2		Por 3	
	Madde miktarı (mg)	Desorpsiyon (%)	Madde miktarı (mg)	Desorpsiyon (%)
2. desorpsiyon	999,7	96,54	999,3	98,89
3. desorpsiyon	908,1	92,69	950,1	90,52
4. desorpsiyon	825,1	88,39	891,5	84,47
5. desorpsiyon	745,5	74,76	788,7	74,32

Çizelge 5.5 : Por 2 ve Por 3 Numunelerinin Yeniden Adsorpsiyon Verimleri

Numune Adsorpsiyon	Por 2		Por 3	
	Adsorpsiyon sonrası pH	Adsorpsiyon (%)	Adsorpsiyon sonrası pH	Adsorpsiyon (%)
2. adsorpsiyon	2,95	22,63	2,86	21,54
3. adsorpsiyon	2,86	19,44	2,74	21,72
4. adsorpsiyon	2,89	16,17	2,77	17,35
5. adsorpsiyon	2,85	16,44	2,79	16,17

Çizelge 5.5 incelendiğinde, yeniden adsorpsiyon aşamalarından sonra uygulanan desorpsiyon işleminin veriminin devamlı bir şekilde azaldığı açıkça görülmektedir.

Desorpsiyon verimi %75 seviyesine ulaştığında, adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne daha fazla devam edilmemiştir. Bu azalmanın olası nedenleri ayrıntılı bir şekilde incelenmelidir.

Por 2 ve Por 3 filtreler ile gerçekleştirilen sonuçlar karşılaştırıldığında; Por 3 filtresinden szlen döngüde katı madde kayıplarının daha az olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde olası adsorban kayıpların az olması için, yıkama sürecinde işlemi de zorlaştırmayacak şekilde düşük gözeneğe sahip filtrelerin tercih edilmesinin uygun olacaktır.

Literatürdeki yapılmış çalışmalar incelendiğinde, adsorpsiyon-rejenerasyon sürecinde NaOH'in kullanıldığı durumların da olduğu dikkate alınarak, 5. adsorpsiyon sonrası numuneler, tekrar desorbe edilip 2 N NaOH zeltisi ile muamale edildikten sonra saf suyla yıkanmıştır. Bu işlemlerle PS-NMG adsorbanının bazik çözeltiyle muamelesiyle bor gideriminin arttırılması amaçlanmıştır. Adsorbanların desorpsiyon işlemi ve NaOH zeltisi ile muamelesinden sonra Por 3 adsorbanının yıkanmasında sorun yaşanmıştır. Bunun nedeni ayrıntılı olarak incelenmelidir. Por 2 numunesinin yıkama sonrasında yeniden adsorpsiyonunda, adsorpsiyon sonrası pH 6,95 ve bor giderim verimi %16,30 olarak belirlenmiştir. PS-NMG'nin bazik çözeltiyle muamelesiyle bor iyonlarının tutulmasında herhangi bir iyileşme olmadığı sonucuna varılmıştır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Stiren'in divinil benzen (DVB) ile polimerleşme reaksiyonu ve klorosülfonik asitle klorosülfonlanması ile elde edilen ve N-Metil-D-Glukamin ile fonksiyonlanmış polimerik reçinenin (PS-NMG) sulu çözeltilerden bor gideriminde kullanılabilirliği, borik asit çözeltisi için incelenmiştir. Bu çalışmada, bor üretim işletmelerinde ortaya çıkan yüksek bor içerikli atık suyun içerisinde bulunan borun yeniden kullanılabilir hale getirilmesi ve böylece bu işletmelerde ortaya çıkan atık suyun toksik etkilerinin önlenmesi hedeflenmiştir. Bu hedefe ulaşabilmek için, sürenin, adsorban miktarının, sıcaklığın, ortam pH'ının, başlangıç çözelti derişiminin adsorpsiyona olan etkisi; desorpsiyon işlemi, desorpsiyon-yeniden adsorpsiyon işlemleri incelenmiştir. Çalışmada ortaya çıkan genel sonuçlar ve öneriler aşağıda sunulmuştur:

1. PS-NMG numunesi ile bor iyonlarının etkileşimi ve bor iyonlarının adsorplanma işlemi, ilk 5 dakikalık adsorpsiyon süresi içerisinde önemli ölçüde gerçekleşmiş ve ilk 30 dakikalık süre içerinden adsorpsiyon olayı hemen hemen tamamlanmıştır. Adsorpsiyon ilk 60 dakikada dengeye ulaşmış olup, 90 dakikadan sonra ise adsorpsiyonda bir azalma eğilimi görülmüştür. Pratik uygulama açısından bu azalmanın çok fazla bir anlamı olmayacak olmasına rağmen, bilimsel açıdan buna neden olan olası mekanizmaların belirlenmesi amacıyla, daha ayrıntılı bir çalışma yapılması önerilmektedir.
2. Adsorpsiyon olayında kullanılan adsorban miktarındaki artışa bağlı olarak, adsorplanan madde miktarı gram adsorban esasına göre ($\text{mg H}_3\text{BO}_3/\text{g}$ olarak) azalmış olsa da, adsorpsiyon verimi (% adsorpsiyon olarak) belirli bir adsorban miktarına kadar artarak devam etmiş, 500 mg adsorban miktarından sonraki adsorban ilavelerinde önemli bir değişime uğramamıştır.
3. Borik asit çözeltisinin PS-NMG ile adsorpsiyonunda ortam sıcaklığının adsorpsiyon olayına önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

4. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyon veriminin de düşük olduğu, pH=7,7'ye kadar pH değeri arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı, bu değerden sonra, pH değerinin artışına bağlı olarak, ciddi bir azalma olduğu gözlenmiştir.
5. PS-NMG numunesi ile yapılan bor giderim çalışmasında birim adsorban miktarı başına adsorplanan H_3BO_3 miktarı, belirli bir C_0 değerine kadar (~ 13 g H_3BO_3/L) artış göstermiş olup, bu değerden sonra ortamdaki yüksek derişimden kaynaklanan bir azalım göstermiştir. Bunun temel nedeni olarak, PS-NMG adsorban numunesinin bor iyonları ile etkileşime girebilen fonksiyonel gruplarının sayısının sabit olması ve ortamdaki belirli bir bor iyonu derişiminden sonra, ortamdaki fazla miktardaki bor iyonları ile etkileşime girebilecek fonksiyonel grupların yetersiz kalması olduğu düşünülmektedir.
6. Bor iyonlarının PS-MNG adsorban numunesi ile adsorpsiyon davranımı, Freundlich eşitliğine uyumlu davranım göstermiştir.
7. Desorpsiyon işleminde en uygun desorbe edici çözeltinin 0,5 N H_2SO_4 çözeltisi olduğu belirlenmiş ve %100'e yakın oranlarda geri kazanımın meydana geldiği gözlenmiştir. Geri kazanımın önemli bir kısmı, ilk 10-15 dakika içerisinde gerçekleşmiştir.
8. Desorpsiyon işlemine maruz kalan PS-NMG adsorbanında, yapısal gruplar açısından önemli bir değişim meydana gelmemiştir.
9. Desorpsiyon işlemine uğratılmış PS-NMG adsorban numunesinin yeniden adsorpsiyon davranımı da incelenmiştir. Her yeniden adsorpsiyon sürecinden sonra desorpsiyon işlemine uğratılmıştır. Her desorpsiyon sürecine uğratıldığında, adsorban malzemenin belirli bir miktar madde kaybına uğradığı ve etkinliğini bir miktar yitirdiği gözlenmiştir.
10. Desorpsiyon sürecinde yıkama sonucunda yapıdan atılamayan bir miktar asitliğin olduğu ve bunun da adsorbanın yeniden adsorpsiyon etkinliğini, adsorpsiyon olayında ortamın pH değerinin orijinal numuneye göre daha düşük pH değerlerine düşürmesi nedeniyle azalttığı gözlenmiştir. Desorpsiyon sürecinde adsorban bünyesinden asitliğin tamamen uzaklaştırılması, yeniden adsorpsiyon performansını olumlu yönde etkileyecektir.

11. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde olası adsorban kayıpların az olması için, yıkama sürecinde işlemi de zorlaştırmayacak şekilde düşük gözeneğe sahip filtrelerin tercih edilmesi uygun olacaktır.
12. Desorpsiyon verimi %75 seviyesine indiğinde, adsorpsiyon-deporpsiyon döngüsüne daha fazla devam edilmemiştir. Bu değere 5. adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde ulaşılmıştır. Bu azalmanın olası nedenleri ayrıntılı bir şekilde incelenmelidir.
13. Elde edilen sonuçlardan, PS-NMG adsorban malzeme ile bor iyonları adsorpsiyonu olayının fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleşmiş olduğu vurgusunu yapmak, bu çalışma sürecinde mümkün olamamıştır. Buna ait adsorpsiyon ısılarının deneysel olarak doğrudan belirlenip ortaya konulması ile bir vargıya varılabilir.
14. Bu çalışma, özellikle yüksek bor içeriğine sahip sulu çözeltilerden bor iyonlarının giderilmesine yönelik gerçekleştirilmiştir. PS-NMG adsorbanının daha düşük bor iyonu derişimleri için çok daha iyi bir adsorpsiyon davranımı vereceği, derişim etkisi incelenirken açık bir şekilde görülmüştür. Çok daha düşük bor iyonu derişimleri için bu adsorbanın adsorpsiyon davranımının ortaya konulması önerilmektedir.
15. Ticari uygulamalar için PS-NMG adsorbanın farklı iyonik yapıya sahip çözeltilerdeki davranımının, çözeltideki farklı anyon-kasyon varlığında ortaya konulması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Kılıç, A., M.**, 2004, Bor madeninin Türkiye açısından önemi ve gelecekteki yeri, II. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 31-41.
- [2] **Çalık, A.**, “Türkiye’nin Bor Madenleri ve Özellikleri”, II. Uluslararası Bor Sempozyumu Eylül 2004, Eskişehir.
- [3] **Url-1**<<http://www.etimaden.gov.tr>>,3.5.2010.
- [4] **Kayadan, V., Pehlivan, V., Çağlayan, B., Türedi, S.**, 2004, Düşük Tenörlü kolemanit cevherinin Kalsinasyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi, II Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Eskişehir, 65-69
- [5] **Bektaş, T.E., Öztürk, N.**, “Bor ve Bor Bileşiklerinin Çevresel Etkileri ve Sulardan Giderim Yöntemleri”, I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı 28-29 Nisan 2005, Ankara, ss.375-382.
- [6] **Adams, R.M.**, “Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, Wiley, New York,NY, 1964.
- [7] **Serpek, E.**,2003, Bor mucizesi I: Bor nedir, kimlerdendir?. *PiVOLKA*, **2(3)**, 10-11.
- [8] **Url-2** <http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/alternatif_enerji/Bor.pdf>, 3.2.2010.
- [9] **Bayrak, D., Bozbeyoglu, F., Çağlan, D., Cengiz ve Çelebi, A.**, 2001, Özelleştirmenin odagındaki bor, TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası, 77 s.
- [10] **Sarız, K. ve Nuhoglu,**1992, Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciligi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 452 s.
- [11] **Url-3** <<http://www.boren.gov.tr>>,3.5.2010.
- [12] **Bainbridge, K.T and Nier, A.O.**, 1950. Relative isotopic abundances of elements, *Nuclear Science Series*, Prelim., Rep. No. 9, Nat. Res. Council, Washington DC.
- [13] **Power, P.P. and Woods, W.G.**, 1997. The chemistry of boron and its speciation in plants, *Plant Soil.*, 193, 1-13.
- [14] **Greenwood, N.N.**, Boron, Pergamon Press, Oxford, (1975), p.327 ; also as Chap. 11 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.1 Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [15] **Matkovich, V.I.**, (ed.), "Boron and Refractory Borides, Springer-Verlag", Berlin,. p. 656, (1977).
- [16] **Gmelin**, "*Handbook of Inorganic Chemistry, Boron Supplement*", Vol.2, Elemental Boron, Boron Carbides, (1981) , p. 242.

- [17] **E. Kılınç, H. Mordoğan ve M.Tanrıverdi**, Bor Minerallerinin Önemi, Potansiyeli, Üretimi ve Ekonomisi, *4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 18-19 Ekim 2001, İzmir, Türkiye.
- [18] **Gedikbey T., Gülensoy H., Civelekoğlu H.**, “Türkiyedeki Çeşitli Bor Rezervleri ile Bunlardan Özellikle Borik Asit Üretimi Konusundaki Alternatiflerin Değerlendirilmesi”, *Kimya ve Sanayi Dergisi*, Sayı 113-114, Sayfa 13-25, 1978.
- [19] **Bayrak, D., Bozbeyoglu, F., Çağlan, D., Cengiz, Çelebi, A.**, 2001, *Özelleştirmenin odagındaki bor*, TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası, 77 s.
- [20] **XI. DPT Çalışma Grubu Raporu**, 2001, (Bor Tuzları –Trona – Kaya Tuzu – Sodyum Sülfat –Stransiyum), Cilt II, Ankara,
- [21] **Holleman, A.F., Wiberg, E.**, 2001, *Inorganic chemistry*, New York:Academic Press.
- [22] **Dean, J.A.**, 1987, ed. *Lange’s handbook of chemistry*. New York: McGraw-Hill.
- [23] **Waggott, A.**, 1969, An investigation of the potential problem of increasing boron concentrations in rivers and water courses, *Water Res.* 3, 749–765.
- [24] **Polat, M.**, 1987, Türkiye’de ve dünyada bor ve bor teknolojisi uygulamalarının araştırılması, *Dokuz Eylül Ü., Fen Bil. Ens.*, İzmir, 1-6.
- [25] **Yılmaz, A.**, 2002, Her Derde Deva Hazinemiz Bor, *TÜBİTAK-Bilim ve Teknik Dergisi*, Ankara, Mayıs 2002
- [26] **Ölçen, N.**, 2001, “Bor Madeninin Enerji Alanındaki Önemi”, *Uludağ Üniversitesi Makine Müh.*,
- [27] **Yerel, S., Özbay N. ve Gence N.**, Bor Madeni ve Önemi, *Anadolu Üniversitesi, Bozüyük MYO.*, 1-8
- [28] **VII. DPT Çalışma Gurubu Raporu** (Bor Tuzları –Trona – Kaya Tuzu – Sodyum Sülfat –Stransiyum), Ankara, Eylül 1995.
- [29] **Garrett, D.E.**, 1998. *Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use*, Academic Press, San Diego.
- [30] **Helvacı, C.**, 2004, *Türkiye Borat Yatakları: Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası*, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir,
- [31] **Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü**, 2008, Bor Sektör Raporu.
- [32] **DPT**, 2008, Bor-Soda külü-Krom kimyasalları çalışma grubu raporu, yayın no:dpt : 2414 – öik: 474.
- [33] **Şener, S. Ve Özkara, M.**, 1988, The boron pollution of Simav Creek waters and its effects on the soils and agricultural crops of Balıkesir Region, *Köy Hizmetleri, Plant, Soil and Water Research Institute*, İzmir 411-420.
- [34] **Url-4** <<http://www.boren.gov.tr/expin.htm#uretim>>, 3.5.2010
- [35] **TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası**, Bor Raporu, Temmuz 2003
- [36] **Url-5** <http://www.mta.gov.tr/etut/madenler/kullanim_alanlari.htm#bor>, 3.5.2010

- [37] **Acarkan, N.**, 2002, Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları, I. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 1-5.
- [38] **İnger, E.**, Bor Kimyasalları ,Özel Bor Ürünleri Ve Bor Teknolojileri, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü.
- [39] **Özaslan, B.**, Bor Ürünleri ve Türk Seramik Sektörüne Etkileri
- [40] **Ersoy A. , Kuruman, A. , Uğur. M.**, 2004, *Polyester Yalıtkanlarda Alev Önleyici Özelliklerin Arttırılması*, II. Ulusal Ege Enerji Sempozyumu ve Sergisi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya.
- [41] **WHO**, 2003. *World Health Organization Guidelines for drinking water quality. Boron.* World Health Organization, Geneva.
- [42] **Toner, C. V. And Sparks L.D.**, 1995, *Chemical Relaxation and Double Layer Model Analysis of Boron Adsorption on Alumina*, Soil Science Society of American Journal Vol. **59**, 395-404.
- [43] **Hatcher T.J., Bower C.A.**, 1958, *Equilibra and Dynamics of Boron Adsorption by Soils*, Soil Science Vol. **85**, No:6; USA, 319-323.
- [44] **Goldberg, S.**, 1997, *Reactions of Boron with Soils*, Plant and Soil, USA 35-48.
- [45] **Howe, P.D.**, 1998, A review of boron effects in the environment, *Biol. Trace Elem. Res.*, **66**, 153–166.
- [46] **Versar Inc.**, 1975, *Preliminary investigation of effects on the environment of boron, indium, nickel, selenium, tin, vanadium and their compounds— Vol. I: Boron.*, Springfield, VA: U.S. EPA.
- [47] **Wells, N., and Whitton, J.S.**, 1977, A pedochemical survey; 3, Boron, *N. Z. J. Sci.* **20(3)**, 317–332.
- [48] **Dünya Sağlık Örgütü**, 1998, *Boron. Environmental health criteria 204.* Geneva:World Health Organization.
- [49] **Lovatt, C.J., and Dugger, W.M.**, 1984, *Boron. In Biochemistry of the essential ultratrace elements*, **3**, 389–421. New York: Plenum Press.
- [50] **Nable, R.O., Banuelos, G.S. ve Ç.A.**, 1997, Boron toxicity, *Plant Soil*, **198**, 181–198.
- [51] **Keren, R., and Bingham, F.T.**, 1985, Boron in water, soils, and plants, *Adv. Soil Sci.*, **1**, 229–276.
- [52] **Uygan D., Çetin Ö.**, Eylül 2004, *Bor'un Tarımsal ve Çevresel Etkileri: Seydisuyu Su Toplama Havzası*, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir
- [53] **Mergan A., Cüce, S., Türköz, Kocabaş, M., Yılmaz, O.**, Kasım 2006, *Eti Maden İşletmeleri GenelMüdürlüğü Tarafından Borun İnsan Sağlığı Üzerine Etkilerine Yönelik Yaptırılan Çalışmalar*, III.Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara.
- [54] **Priscilla, M.C.**, 1998. Beta-Hydroxy-Beta-Methylbutyrate (HMB), Nutritional Supplements for Weight Gain., *Sports Science, Exchange* , **11**, 68-72.
- [55] **Url-6** <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz/index.php?kategori_id=4&soru_id=1913>, 17.3.2010.

- [56] Çöl, M., Çöl, C., 2003, Environmental Boron Contamination in Waters of Hisarcık Area in the Kütahya Province of Turkey Food and chemical Toxicology 41.
- [57] **Url-7** <<http://www.cevreorman.gov.tr/yasa/y/25687.doc>>, 17.3.2010.
- [58] **Xu, Y., Jiang, J.,Q.**, 2008, *Technologies for Boron Removal*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 16-24.
- [59] **Edwards, M., and Benjamin, M.M.**, 1989, Regeneration and reuse of iron Hydroxide adsorbents in treatment of metal-bearing wastes, *J. Water Pollut. Control Fed.***61(4)**, 481–490,
- [60] **Dean, J. A.**, 1987, *Lange's handbook of chemistry* McGraw-Hill , New York
- [61] **Gupta, I. C. and Chandra, H.**,1972, Effect of gypsum in reducing boron hazard of saline waters and soils. *Ann. Arid Zone* **11**:3/4, pp. 228-230.
- [62] **Mccabe L.W., Smith C.J., Harriott P.**, 1993, Unit operations of chemical engineering, International Edition, 5th edition, 810-811.
- [63] **Treybal, R.E.**, 1968, Mass-Transfer Operations, McGraw- Hill International Book Company, Newyork, 767 p.
- [64] **Jeffrey L. Parks, Marc Edwards**, 2005, Boron in the Environment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **35**, 81–114.
- [65] **Şenkal B. F., Bıçak, N.**, 2003, *Polymer Supported Iminodipropylene Glycol Functions for Removal of Boron*, *Reactive & Functional Polymers*, **55**,27–33.
- [66] **Badruk, M., Kabay, N., Demircioglu, M., Mordogan, H. ve Ipekoglu, U.**, 1999,*Removal of Boron from Wastewater of Geothermal Power Plant by Selective Ion-Exchange Resins. I. Batch Sorption-Elution Studies*, *Separation Science and Technology*, 34:13,2553 — 2569
- [67] **Kavak, D.**, 2009, *Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design*, *Journal of Hazardous Materials*,**163**,308–314.
- [68] **Öztürk,N., Köse T. E.**, 2008, *Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: Batch studies*, *Desalination*, **227**, 233–240.
- [69] **Çengeloglu, Y., Tor, A., Arslan G., Ersoz M., Gezgin,S.**, 2007,*Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud*, *Journal of Hazardous Materials*,**142**,412–417.
- [70] **Liu, R., Ma ,W., Wang, L.**,2007, *Effect of pH on biosorption of boron onto cotton cellulose*, *Desalination*, **207**,257–267.
- [71] **Öztürk, N., Kavak, D.**, 2004, *Boron Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Waste Sepiolite and Activated Waste Sepiolite Using Full Factorial Design*, *Kluwer Academic Publishers*, *Adsorption* 10: 245–257.
- [72] **Bıçak, N., Şenkal B. F.**, 1997, *Sorbitol-Modified Poly (N-glycidyl styrene sulfonamide) for Removal of Boron*, *Journal of Applied Polymer Science*, v 68, n 13, p.

- [73] **Foster Dee Snell, Clifford L. Hilton**, 1968, *Encyclopedia Industrial Chemical Analysis*, **7**, 384 - 406.
- [74] **Sarıkaya, Y.**, 1993, Fizikokimya, Gazi Büro Kitapevi, Bölüm 7, Ankara, 672 s.
- [75] **Sütçü, L.**, 2005, *Removal Of Boron From Waters Using Fly Ash*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [76] **Li, H., Ye, X., Li, Q., Kim, T., Qing, B., Guo, M., Ge, F., Wu, Z., Lee, K.**, 2009, *Boron adsorption using a new boron-selective hybrid gel and the commercial resin D564*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **341**, 118–126.
- [77] **Yingkai, X., Lan, W.**, 2001, *The effect of pH and temperature on the isotopic fractionation of boron between saline brine and sediments*, *Chemical Geology*, **171**, 253–261.
- [78] **Yan, C., Yi, W., Ma, P., Deng, X., Li, F.**, 2008, *Removal of boron from refined brine by using selective ion exchange resins*, *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 564–571.
- [79] **Chiou, M. S., Li, H. Y.**, 2002. *Equilibrium And Kinetic Modeling Of Adsorption Of Reactive Dye On Cros Linked Chitosan Beads*. *Chemosphere*, **50**: 1095-1105.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Gümrah GİRAY
Doğum Yeri ve Tarihi: Eskişehir, 1985
Adres: Ambarlı Mah. Cumhuriyet Cad.
No:58/14, Avcılar/İstanbul
Lisans Üniversitesi: Anadolu Üniversitesi