

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK SULARDAN KESİKLİ VE SÜREKLİ
SİSTEMLERLE BOR GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Pelin DEMİRÇİVİ**

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2008

**ATIK SULARDAN KESİKLİ VE SÜREKLİ
SİSTEMLERLE BOR GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Pelin DEMİRÇİVİ
(506051023)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17 Haziran 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2008**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Gülhayat NASÜN-SAYGILI
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Nursen İPEKOĞLU (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Mualla ÖNER (Y.T.Ü.)**

HAZİRAN 2008

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca değerli fikirlerini ve tavsiyelerini benimle paylaşan, anlayışını, yardımlarını ve desteğini asla esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Gülhayat NASÜN-SAYGILI'ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca desteklerinden dolayı Dr. Nalan ERDÖL-AYDIN ve Araş. Gör. Ercan ÖZDEMİR'e, teknisyen Işık YAVUZ'a, ICP analizleri için Prof. Dr. Nusret BULUTÇU ve Esra ENGİN'e, TOC analizleri için İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünden Prof. Dr. Emine UBAY ÇOKGÖR ve Araş. Gör. Tuba ÖLMEZ'e, sağladıkları doğal zeolit numuneleri için Enli Maden San. Tic. AŞ.'e ve desteklerinden dolayı TUBİTAK'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her konuda desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Deniz BARAN'a teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Son olarak, tüm eğitim hayatım boyunca yanımda olan maddi manevi desteğini ve fedakarlığını esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2008

Pelin DEMİRÇİVİ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vii
TABLO LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Bor Nedir?	3
2.1.1. Tinkal (Boraks) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	5
2.1.2. Kernit (Razorit) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	6
2.1.3. Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	6
2.1.4. Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	6
2.1.5. Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	7
2.1.6. Pandemit (Priseit) ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	7
2.2. Borun Tarihçesi	8
2.3. Bor Rezervi	9
2.4. Dünya Bor Üretimi	12
2.5. Borun Kullanım Alanları	16
2.5.1. Cam endüstrisi	18
2.5.2. Seramik endüstrisi	19
2.5.3. Temizleme ve beyazlatma endüstrisi	19
2.5.4. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler	19
2.5.5. Gübre endüstrisi	20
2.5.6. Metalurji endüstrisi	20
2.5.7. Nükleer endüstri	20
2.5.8. Tekstil endüstrisi	21
2.5.9. Diğer kullanım alanları	21

2.6. Borun Canlılara ve Çevreye Etkisi	21
2.6.1. Borun insanlara etkisi	21
2.6.2. Borun bitkilere etkisi	23
2.6.3. Borun hayvanlara etkisi	24
2.6.4. Borun çevreye etkisi	24
2.7. Atık Sulardan Bor Giderimi	25
2.7.1. Adsorbsiyon	25
2.7.2. Elektrodializ	26
2.7.3. Hidrotermal mineralizasyon	27
2.7.4. Kimyasal çöktürme	27
2.7.5. Ters osmoz ve nanofiltrasyon	28
2.7.6. Organik çözücülerle ekstraksiyon	28
2.7.7. Termal yöntemler	29
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	30
3.1. Materyal ve Yöntem	30
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	30
3.1.2. Kullanılan araç ve gereçler	31
3.1.3. Kullanılan adsorbanlar	31
3.1.3.1. Amberlite IRA-743 Bor Spesifik Reçine	31
3.1.3.2. HDTMA-Zeolit	32
3.1.4. Kullanılan çözeltiler	33
3.2. Deneysel Yöntem	34
3.2.1. Amberlite IRA-743 Bor Spesifik Reçine ile yapılan kesikli sistem deneyleri	34
3.2.1.1. Adsorban miktarının adsorbsiyona etkisi	35
3.2.1.2. Başlangıç çözelti konsantrasyonunun adsorbsiyona etkisi	35
3.2.1.3. pH'nın adsorbsiyona etkisi	35
3.2.2. Amberlite IRA-743 Bor Spesifik Reçine ile yapılan sürekli sistem deneyleri	35
3.2.2.1. Deney düzeneği	36
3.2.2.2. Yatak yüksekliğinin adsorbsiyona etkisi	38
3.2.2.3. Besleme debisinin adsorbsiyona etkisi	39
3.2.2.4. Başlangıç çözelti konsantrasyonunun adsorbsiyona etkisi	39
3.2.3. HDTMA-Zeolit ile yapılan kesikli sistem deneyleri	39
3.2.3.1. Na-Zeolit eldesi	39
3.2.3.2. Dış Katyon Değişim Kapasitesi (ECEC) ve Katyon Değişim Kapasitesinin (CEC) belirlenmesi	40
3.2.3.3. HDTMA-Zeolit eldesi	40
3.2.3.4. HDTMA sorpsiyonunun belirlenmesi	41

3.2.3.5. Optimum HDTMA çözeltisi konsantrasyonunun belirlenmesi	41
3.2.3.6. pH'ın adsorbsiyona etkisi	41
3.2.3.7. Adsorban miktarının adsorbsiyona etkisi	42
3.2.3.8. Başlangıç konsantrasyonunun adsorbsiyona etkisi	42
3.2.4. HDTMA-Zeolit ile yapılan sürekli sistem deneyleri	42
3.2.4.1. Deney düzeneği	43
3.2.4.2. Yatak yüksekliğinin adsorbsiyona etkisi	43
3.2.4.3. Besleme debisinin adsorbsiyona etkisi	43
3.2.4.4. Başlangıç çözelti konsantrasyonunun adsorbsiyona etkisi	43
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	44
4.1. Amberlite IRA-743 Bor Spesifik Reçine ile Yapılan Kesikli Sistem Deneyleri	44
4.1.1. Adsorban miktarının adsorbsiyona etkisi	44
4.1.2. Başlangıç çözelti konsantrasyonunun adsorbsiyona etkisi	46
4.1.3. İzoterm modellerinin belirlenmesi	49
4.1.3.1. Langmuir izoterm modeli	49
4.1.3.2. Freundlich izoterm modeli	50
4.1.4. pH'ın adsorbsiyona etkisi	51
4.2. Amberlite IRA-743 Bor Spesifik Reçine ile Yapılan Sürekli Sistem Deneyleri	53
4.2.1. Thomas modelinin uygulanması	54
4.2.2. BDST (Bed Depth Service Time) modelinin uygulanması	55
4.2.3 Yatak yüksekliğinin adsorbsiyona etkisi	56
4.2.4 Besleme debisinin adsorbsiyona etkisi	58
4.2.5 Başlangıç çözelti konsantrasyonunun adsorbsiyona etkisi	61
4.3. HDTMA-Zeolit ile Yapılan Kesikli Sistem Deneyleri	63
4.3.1. Dış Katyon Değişim Kapasitesi (ECEC) ve Katyon Değişim Kapasitesinin (CEC) belirlenmesi	63
4.3.2. HDTMA sorpsiyonunun belirlenmesi	64
4.3.3. Optimum HDTMA çözelti konsantrasyonunun belirlenmesi	65
4.3.4. pH'ın adsorbsiyona etkisi	66
4.3.5. Adsorban miktarının adsorbsiyona etkisi	67
4.3.6. Başlangıç çözelti konsantrasyonunun adsorbsiyona etkisi	69
4.3.7. İzoterm modellerinin belirlenmesi	72
4.3.7.1. Langmuir izoterm modelinin belirlenmesi	72

4.3.7.2 Freundlich izoterm modelinin belirlenmesi	73
4.4. HDTMA-Zeolit ile Yapılan Sürekli Sistem Deneyleri	74
4.4.1. Yatak yüksekliğinin adsorbsiyona etkisi	74
4.4.2. Besleme debisinin adsorbsiyona etkisi	76
4.4.3. Başlangıç çözelti konsantrasyonunun adsorbsiyona etkisi	78
5. VARGILAR VE ÖNERİLER	80
KAYNAKLAR	83
EKLER	88
ÖZGEÇMİŞ	94

KISALTMALAR

BDH	: Boraks Dekahidrat
BPH	: Boraks Pentahidrat
SB	: Susuz Boraks
SPB	: Sodyum Perborat
HDTMA	: Hegzadesiltrimetilamonyum bromür
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma (Inductive Coupled Plasma)
TOC	: Toplam Organik Karbon (Total Organic Carbon)
Na	: Sodyum
K	: Potasyum
Mg	: Magnezyum
Ca	: Kalsiyum
ECEC	: Dış Katyon Değişim Kapasitesi (External Cation Exchange Capacity)
CEC	: Katyon Değişim Kapasitesi (Cation Exchange Capacity)
BDST	: Bed Depth Service Time

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Bor elementinin özellikleri	3
Tablo 2.2 Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler	5
Tablo 2.3 Dünya bor rezervleri (B_2O_3 bazında)	10
Tablo 2.4 Dünya toplam bor üretimi, 2001 (t B_2O_3)	13
Tablo 2.5 Dünya toplam bor üretimi, 2002 (t B_2O_3)	13
Tablo 2.6 ABD'deki başlıca üreticilerin kurulu kapasiteleri (t B_2O_3).....	14
Tablo 2.7 Türkiye'nin ham ve rafine bor üretim kapasitesi, 2004	16
Tablo 3.1 Deneysel çalışma koşulları	36
Tablo 3.2 Pompa kalibrasyon değerleri	38
Tablo 3.3 Deneysel çalışma koşulları	42
Tablo 4.1 Adsorban miktarının adsorbsiyona etkisi	45
Tablo 4.2 40 mg/L Bor çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorbsiyona ait bulgular	47
Tablo 4.3 60 mg/L Bor çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorbsiyona ait bulgular	47
Tablo 4.4 20 mg/L için pH ölçümleri.....	51
Tablo 4.5 40 mg/L için pH ölçümleri.....	52
Tablo 4.6 60 mg/L için pH ölçümleri	52
Tablo 4.7 Farklı yatak yüksekliklerinde BDST model parametrelerinin belirlenmesi	56
Tablo 4.8 Farklı yatak yüksekliklerinde Thomas model parametrelerinin belirlenmesi	57
Tablo 4.9 Farklı debilerde BDST model parametrelerinin belirlenmesi	59
Tablo 4.10 Farklı debilerde Thomas model parametrelerinin belirlenmesi	59
Tablo 4.11 Farklı başlangıç çözelti konsantrasyonlarında BDST model parametrelerinin belirlenmesi	61
Tablo 4.12 Farklı başlangıç çözelti konsantrasyonlarında Thomas model parametrelerinin belirlenmesi	62
Tablo 4.13 Konsantrasyon ile HDTMA sorpsiyonu arasındaki ilişki	64
Tablo 4.14 HDTMA Konsantrasyonu ile adsorbsiyon arasındaki ilişki	65
Tablo 4.15 Adsorban miktarının adsorbsiyona etkisi	68
Tablo 4.16 20 mg/L Bor çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorbsiyona ait bulgular	70
Tablo 4.17 40 mg/L Bor çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorbsiyona ait bulgular	70
Tablo 4.18 Farklı yatak yüksekliklerinde BDST model parametrelerinin belirlenmesi	75
Tablo 4.19 Farklı yatak yüksekliklerinde Thomas model parametrelerinin belirlenmesi	75
Tablo 4.20 Farklı debilerde BDST model parametrelerinin belirlenmesi	77
Tablo 4.21 Farklı debilerde Thomas model parametrelerinin belirlenmesi	77

Tablo 4.22	Farklı başlangıç çözelti konsantrasyonlarında BDST model parametrelerinin belirlenmesi	78
Tablo 4.23	Farklı başlangıç çözelti konsantrasyonlarında Thomas model parametrelerinin belirlenmesi	78
Tablo 5.1	Bor gideriminde optimum deney koşulları.....	80

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 : Bor mineralinin şekli.....	3
Şekil 2.2 : Tinkal'ın mineral şekli.....	5
Şekil 2.3 : Kernit'in mineral şekli.....	6
Şekil 2.4 : Kolemanit'in mineral şekli.....	6
Şekil 2.5 : Üleksit'in mineral şekli.....	7
Şekil 2.6 : Pandemit'in mineral şekli.....	7
Şekil 3.1 : Amberlite IRA-743'ün yapısı.....	32
Şekil 3.2 : HDTMA-zeolit oluşum mekanizması.....	33
Şekil 3.3 : Deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.4 : Pompa kalibrasyon eğrisi	38
Şekil 4.1 : 20 mg/L Bor çözeltisi için izoterm grafiği.....	45
Şekil 4.2 : Adsorbsiyon-adsorban miktarı grafiği.....	46
Şekil 4.3 : 20, 40 ve 60 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonları için elde edilen izotermmler.....	48
Şekil 4.4 : Adsorbsiyon-adsorban miktarı grafiği.....	48
Şekil 4.5 : 20, 40 ve 60 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonları için Langmuir izotermmleri.....	50
Şekil 4.6 : 20, 40 ve 60 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonları için Freundlich izotermmleri.....	51
Şekil 4.7 : Adsorbsiyon-pH grafiği.....	53
Şekil 4.8 : Farklı yatak yükseklerinde dönüm noktası eğrileri.....	56
Şekil 4.9 : Deneysel (A-4) ve modelleme sonucu elde edilen dönüm noktası eğrileri	58
Şekil 4.10 : Farklı debilerde dönüm noktası eğrileri.....	58
Şekil 4.11 : Deneysel (A-1) ve modelleme sonucu elde edilen dönüm noktası eğrileri.....	60
Şekil 4.12 : Deneysel (A-3) ve modelleme sonucu elde edilen dönüm noktası eğrileri.....	60
Şekil 4.13 : Farklı başlangıç çözelti konsantrasyonu için dönüm noktası eğrileri.....	61
Şekil 4.14 : Deneysel (A-6) ve modelleme sonucu elde edilen dönüm noktası eğrileri.....	62
Şekil 4.15 : Sorpsiyon-konsantrasyon grafiği.....	65
Şekil 4.16 : HDTMA'nın adsorbsiyon-konsantrasyon grafiği	66
Şekil 4.17 : Adsorbsiyon-pH grafiği	67
Şekil 4.18 : 10 mg/L Bor çözeltisi için izoterm grafiği	68
Şekil 4.19 : Adsorbsiyon-adsorban miktarı grafiği	69
Şekil 4.20 : 10, 20 ve 40 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonları için elde edilen izotermmler.....	71
Şekil 4.21 : Adsorbsiyon-adsorban miktarı grafiği.....	71
Şekil 4.22 : Amberlite ve HDTMA-zeolit adsorbanları için adsorban miktarı-adsorbsiyon yüzdesi grafiği (A: Amberlite, H-Z: HDTMA-zeolit)	72
Şekil 4.23 : Langmuir izoterm grafiği.....	73

Şekil 4.24 : Freundlich izoterm grafiği.....	73
Şekil 4.25 : Farklı yatak yükseklerinde dönüm noktası eğrileri.....	74
Şekil 4.26 : Deneysel (A-5) ve modelleme sonucu elde edilen dönüm noktası eğrileri	76
Şekil 4.27 : Farklı debilerde dönüm noktası eğrileri.....	76
Şekil 4.28 : Deneysel (A-3) ve modelleme sonucu elde edilen dönüm noktası eğrileri.....	77
Şekil 4.29 : Farklı başlangıç çözelti konsantrasyonu için dönüm noktası eğrileri.....	78
Şekil 4.30 : Deneysel (A-6) ve modelleme sonucu elde edilen dönüm noktası eğrileri.....	79

SEMBOL LİSTESİ

c_o	: Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/L)
c_e	: Denge konsantrasyonu (mg/L)
q	: Adsorbanın birim gramı başına tutulan madde miktarı (mg/g)
m	: Adsorban miktarı (g)
V	: Çözelti hacmi (L)
Q^o	: Katı yüzünde tamamen bir tek tabaka oluşumunda birim adsorban kütlesi başına adsorblanmış maddenin kütle yada mol miktarı (mg/g)
b	: Adsorbsiyon enerjisiyle ilgili bir sabit (L/mg)
K_F	: Adsorban üzerinde gerçekleşen adsorbsiyon ile ilgili bir sabit
n	: Adsorbsiyon kuvvetinin fonksiyonuyla ilgili bir sabit
A	: Dönüm eğrisi altında kalan alan (cm ²)
Q	: Hacimsel debi (mL/dakika)
q_{top}	: Maksimum kolon kapasitesi (mg)
c_{ad}	: Adsorblanmış madde miktarı (mg/L)
q_{edeney}	: Deneysel olarak giderilen bor miktarı (mg/L)
X	: Kuru adsorban miktarı (g)
W	: Kolona gönderilen toplam madde miktarı (mg)
Y	: Kolon tutma yüzdesi
k_{Th}	: Thomas hız sabiti (mL/mg*dakika)
q_o	: Maksimum katı faz derişimi (mg/g)
V_{eff}	: Çıkan çözelti hacmi (mL)
C	: Çıkan çözelti konsantrasyonu (mg/L)
C_t	: t zamanındaki çözelti konsantrasyonu (mg/L)
K	: Sabit (mL/mg*dakika)
N_o	: Adsorban kapasitesi (mg/L)
h	: Yatak yüksekliği (cm)
u	: Hız (cm/dakika)
t	: Zaman (dakika)

ATIK SULARDAN KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMLERLE BOR GİDERİMİ

ÖZET

Doğada genellikle borik asit ($B(OH)_3$) ve borat iyonu ($B(OH)_4^-$) olarak bulunan bor elementi yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunmaktadır. Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu meydana gelen endüstri atık suları ve tarımda kullanılan değişik kimyasal ürünler bor içermektedir. Evsel ve endüstriyel atıkların deşarjıyla önemli su kaynakları olan göller, nehirler, denizler ve yer altı suları kirlenmektedir.

Günümüzde bor bileşikleri gelişen teknolojiyle birlikte endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Borun başlıca kullanım alanları cam, seramik, temizleme ve beyazlatma, tarım, metalurji, tekstil ve nükleer endüstri, yanmaz eşya yapımı, kağıt endüstri ürünleri, yapıştırıcılar ve çeşitli ilaçların yapımıdır.

Dünya Sağlık Örgütü'nün önerdiği bor derişimi içme suyu için 0,3 mg/L, sulama suyu içinse 0,5 mg/L'dir. Bitkiler için oldukça gerekli bir besin maddesi olan bor elementinin yüksek konsantrasyonlarda bulunması toksik etkiye neden olmaktadır. Bunun yanı sıra, insanlara ve çevreye olan etkileri de göz önünde bulundurulduğunda sulardan ve atık sulardan bor gideriminin büyük önem taşıdığı görülmektedir.

Atık sulardan bor giderimini gerçekleştirebilmek için bir çok yöntem denenmiştir. Adsorbsiyon, elektrodializ, hidrotermal mineralizasyon, kimyasal çöktürme, ters osmoz ve nanofiltrasyon, organik çözücülerle ekstraksiyon ve termal yöntemler gibi yöntemler atık sulardan bor gidermek amacıyla kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, kesikli ve sürekli sistemlerde Amberlite IRA-743 bor selektif reçinesi ve modifiye zeolit (HDTMA-zeolit) kullanılarak deneysel parametrelerin bor giderimi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan bor çözeltileri sentetik olarak hazırlanmıştır. Deneysel çalışmaların yanı sıra, kesikli sistemlerde Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri, sürekli sistemlerde ise Thomas ve BDST izoterm modelleri uygulanarak deney sonuçlarının modellenmesine çalışılmıştır.

REMOVAL OF BORON FROM WASTE WATERS BY USING BATCH AND COLUMN SYSTEMS

SUMMARY

Boron exists in form of boric acid ($B(OH)_3$) or borat ion ($B(OH)_4^-$) in the nature. Boron is found with widespread amount on above ground, especially in soil, rocks and water. Chemical products which are used in agricultural and industrial wastewater which is composed from processing activities in factories are especially rich in borat. There is an important water pollution in lakes, sea and ground water due to the discharge of house and especially industrial waste products.

Nowadays, At the present days, borat compounds are widely used in industry with developing technology. Main using areas of borat are glass and ceramic industry, cleaning and whitening industry, farming, metallurgy, textile, nuclear, fireproof materials and paper industry , adhesive and drug production.

Borat concentration is 0,3 mg/L in drinking water and 0.5mg/L in irrigation water , determined by World Health Organization. Boron is an important nutritional element for plants but higher concentrations of borat has toxic effects. Furthermore, borat removal from wastewater is extremely important when we consider its effects on human and environment.

There are a lot of researches on removal of boron from waste water. Adsorption, electrodialysis, hydrothermal mineralization, chemical precipitation, reverse osmosis and nanofiltration, extraction with organic solvents and thermal technics are some of the experiments which are used for removal of boron from waste water.

The aim of this study is to observe effects of experimental parameters on boron removal in batch and column systems by using Amberlite IRA-743 and modified zeolite as the adsorbents. Besides of the experimental studies, Langmuir and Freundlich isotherm models in batch systems, Thomas and BDST models in continuous systems were applied to model the experimental results.

1. GİRİŞ

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Doğada serbest element olarak değil de, tuz şeklinde bulunan bor minerali görünümü beyaz bir kayayı andırmaktadır. Bor madenini önemli kılan en önemli özelliği çok sert olması, yüksek ısılara direnç göstermesi ve ayrıca yakıt olarak kullanıldığında yüksek miktarda enerji üretmesidir [1].

Bor ve bileşiklerinin endüstride çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. Türkiye'nin büyük ölçüde ham veya yarı işlenmiş olarak ihraç ettiği, ülke içinde sabun, deterjan ve cam endüstrilerinin kullandığı bor, ABD'de uzay mekiklerinden, savaş uçaklarına kadar ileri teknoloji isteyen pek çok alanda kullanılmaktadır. Bor ve bileşikleri cam, porselen ve seramik eşya endüstrisinde, yanmaz eşya yapımında (itfaiye giysileri, elektrik kabloları, fren balataları, atom reaktörleri, vb. sistemlerde soğutucu veya ısınmayı geciktirici, yüksek enerjili yağ), cam yünü, tekstil kimyasalları, deriden yapılmış giysiler, fotoğraf kimyasalları, mobilya ve benzeri ahşap eşyayı koruyan sıvılar, yapay gübre katkı maddesi, kağıt endüstrisi ürünleri, yapıştırıcılar, böcek öldürücüler, krem, pudra ve deodorant gibi kozmetikler, diş macunu, merhem, deri ve göz hastalıkları antiseptikleri gibi ilaçların üretiminde kullanılmaktadır.

Türkiye bor kaynaklarında dünyanın en büyük rezerve sahip ülkesidir. Dünya toplam rezervinin %65-70'i Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye'den sonra ikinci ülke ABD olup, dünya rezervlerinin %13-24'ü arasında bir payı olduğu bilinmektedir [2]. Dünyada belirli yerlerde toplanmış olan bor madeni hem Türkiye hem de dünya açısından büyük önem taşımakta hatta stratejik madenler arasında sayılabilmektedir.

Doğada genellikle borik asit ($B(OH)_3$) ve borat iyonu ($B(OH)_4^-$) olarak bulunan bor elementi bitki büyüme ve gelişimi için gerekli olan 16 temel bitki mineralinden birisidir. Ancak çok yüksek miktarda bulunması bitki için zehirli etki yapabilmektedir. Sulama suyunda normal şartlar altında en fazla 0,5 mg/L oranında, içme suyunda 0,3 mg/L oranında bulunmalıdır [3]. Bor'un çevreye, canlılara olan

olumsuz etkileri göz önünde bulundurulduğunda atık sulardan bor gideriminin önemi ortaya çıkmaktadır.

Çevre kirliliğinin önlenmesi adına atık sulardan borun giderilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla; adsorbsiyon, elektrodializ, hidrotermal mineralizasyon, kimyasal çöktürme, ters osmoz ve nanofiltrasyon, organik çözücülerle ekstraksiyon ve termal yöntemler gibi pek çok yöntem bor giderimi için kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, adsorbsiyon yöntemi kullanılarak atık sulardan bor giderilmesidir. Adsorban olarak Amberlite IRA-743 ve modifiye zeolit kullanılarak kesikli ve sürekli sistemlerde bor giderimine çalışılmıştır. Kesikli sistemlerde, başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı ve pH gibi deneysel parametrelerin bor giderim yüzdesine olan etkileri incelenmiş, deney sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile irdelenmeye çalışılmıştır. Sürekli sistemlerde ise, başlangıç konsantrasyonu, debi ve yatak yüksekliğinin bor giderimine olan etkileri incelenmiştir. Sürekli sistem model çalışmalarında Thomas ve BDST model uygulamaları yapılarak deney sonuçlarının modellere uyumu araştırılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Bor Nedir?

Kökeni Arapça'da Buraq/Baurach ve Farsça'da Burah kelimelerinden gelen ve simgesi (B) olan borun atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 ve ergime noktası 2473 ± 20 K olup, periyodik sistemin üçüncü grubunun başında yer alan metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Doğada bulunan bor, kütle numaraları 10 (%19,8) ve 11 (%80,2) olan iki kararlı izotopun karışımından oluşmaktadır [4]. Her iki izotopun çekirdeği spine sahip olduğu için nükleer magnetik rezonans araştırmalarında kullanılırlar. Borun radyoaktif izotopları ^8B ve ^{12}B 'dir [5]. Tablo 2.1'de bor elementinin özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Bor Elementinin Özellikleri [5]

Atom ağırlığı	10.811 ± 0.005 g/mol
Kaynama noktası	2773 K
Yoğunluğu	$2,34$ g /cm ³
Oksidasyon sayısı	3
Elektronegatifliği	2,0
İyonlaşma enerjisi	191 k cal /g atom
Sertliği	9,3 Mohs
Atom yarıçapı	0,98
Fusion Isısı	5,3 k cal / g atom
Buharlaşma Isısı	128 k cal / g atom
Kristal Yapısı	Hekzagonal

Şekil 2.1'de bor mineralinin gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Bor Mineralinin Görünüşü [5]

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Deniz suyunda 0,5- 9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikler olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır [5].

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur [6]. Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı dayanıklıdır ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenidir [5]. Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken bor kristali kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünler oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [6].

Bor genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur [2]. Diğer elementlere karışmaması ve toprağın yaklaşık kırk metre altında bulunması çıkarılmasını kolaylaştırmaktadır. Bor madenleri topraktan çıkarıldıktan sonra kırma, eleme, yıkama ve öğütme işlemlerini müteakip ilgili endüstrilerin kullanımına hazır hale gelebilmektedir. Bor cevherlerinin yapılarındaki kil bileşiklerinin arındırılması için yıkama ve zenginleştirme işlemi yapılması sonucu elde edilen ürün ham bor (tinkal, kolemanit, üleksit gibi) olarak tanımlanmaktadır. Bor mineralleri ham bor ve/veya öğütülmüş ham bor halinde piyasaya endüstri girdisi olarak belli miktarlarda sunulabilmekte, geriye kalanı ise endüstride rafine bor bileşikler (boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, sodyum perborat, borik asit ve susuz borik asit) halinde kullanılmaktadır [1].

Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok değişik bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır. Bor-oksijen bileşimlerinin genel adı borattır. Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin

kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri), kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana gruplaması altında kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, tüvenan, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum per borat, susuz borik asit, hidroborasit sayılabilir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki B_2O_3 (bor oksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir [2]. Tablo 2.2’de bor minerali çeşitleri ve bulunduğu yerler gösterilmiştir.

Tablo 2.2: Önemli Bor Mineralleri ve Bulunduğu Yerler [4]

MİNERAL ADI	KİMYASAL FORMÜLÜ	B_2O_3 (%)	BULUNDUĞU ÜLKELER
Tinkal	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,5	Türkiye-ABD-Arjantin
Kernit	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	51,0	ABD-Arjantin
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50,8	Türkiye-ABD-Meksika
Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43,0	Türkiye-ABD
Probertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49,6	ABD
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	41,4	Kazakistan-Çin
Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49,8	Türkiye
Datolit	$Ca_2B_4Si_2O_{12} \cdot 2H_2O$	26,7	Kazakistan-Rusya
Sasolit (Doğal B.Asit)	H_3BO_3	56,3	İtalya
Göl Suları	Erimiş tuzlar		ABD-Şili-Bolivya

2.1.1 Tinkal (Boraks) ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2-2,5, özgül ağırlığı 1700 kg/m^3 , B_2O_3 içeriği % 36,5’dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir. Şekil 2.2’de tinkal minerali gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Tinkal'in Mineral Şekli [5]

2.1.2 Kernit (Razorit) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Doğada renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1950 kg/m^3 ve B_2O_3 içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlesinin alt kısımlarındadır. Dünya'da ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur. Şekil 2.3'de kernit minerali gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Kernit'in Mineral Şekli [5]

2.1.3 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

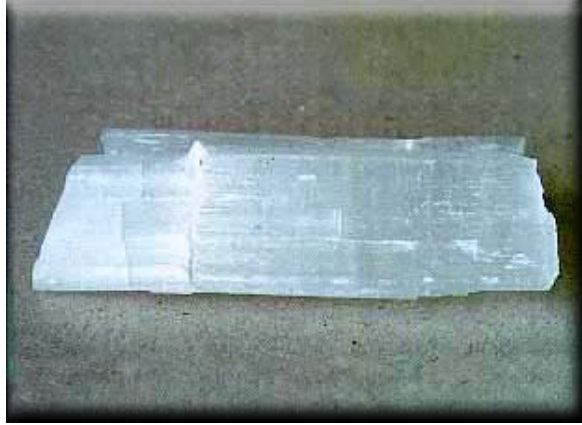
Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı 2420 kg/m^3 'dür. B_2O_3 içeriği %50,8'dir. Suda yavaş, HCl asitte hızla çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında, dünyada A.B.D.'de bulunur. Şekil 2.4'de kolemanit minerali gösterilmiştir.



Şekil 2.4: K Colemanit'in Mineral Şekli [5]

2.1.4 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Doğada masif, karnıbahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir. B_2O_3 içeriği %43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır. Şekil 2.5'de üleksit minerali gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Üleksit'in Mineral Şekli [5]

2.1.5 Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49,6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'de tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur.

2.1.6 Pandemit (Priseit) ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Beyaz renkte ve yekpare olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği %49,8'dir [5]. Şekil 2.6'da pandemit mineralinin şekli verilmiştir.



Şekil 2.6: Pandemit'in Mineral Şekli [5]

2.2 Borun Tarihçesi

Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından boroksit'in potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf bor ancak bromit veya klorit formlarının tantalyum filamentleri vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmalarıyla elde edilmektedir [4].

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde lehim elemanı olarak kullanmışlardır. Mısırlıların da boru, mumyalamada, tıpta antiseptik olarak ve metalurji uygulamalarında, Çinlilerin seramik ve cam üretiminde kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet Göllerinden elde edilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementer bor elde edilmiştir [1]. Modern bor endüstrisi ise, boraksın 13. yy'da Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Türkiye'de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizamnamesi

uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir [5].

Bor madenlerinin ülkemizdeki bilinen tarihi 1800'lü yıllara dayanmaktadır. 1850'li yılların başında, Bebek'te mermer işleri ile uğraşan Polonya'lı mülteci Henri Groppler eski ortağı Fransız mühendis Camille Desmazes'e alçı taşından yapıldığını sandığı heykeller hediye etmiştir. Heykellerde yüksek oranda boraks olduğunu anlayan Fransız Camille Desmazes, ortağı ile birlikte Türkiye'de boraks aramaya başlamış ve Balıkesir ili Susurluk ilçesi yakınlarındaki Sultançayırı mevkiinde bulmuşlardır. Buldukları "PANDERMİT" adı verilen bir bor minerali türüdür. Aslında bu saha 13 ve 14. yüzyıllarda Romalılar tarafından işletilmiş bir sahadır. Bu pandemitin işletilmesi için 1856 yılında Sultandan 37 dönüm arazi üzerine "alçıtaşı" madeni çıkarmak üzere 20 sene süreli işletme izni almışlardır. Bor Osmanlı döneminde yabancı firmalar tarafından "ALÇITAŞI" olarak işletilmiştir [7]. Osmanlı topraklarında üretilen diğer madenler gibi bor tuzları da gelişen batı endüstrileri için hammadde girdisi olarak görülmüş ve üretim planları gelişmiş ülkelerin sanayilerinin ihtiyaçlarına göre projelendirilmiştir. Ülkemizde Cumhuriyet ile birlikte sanayileşme çabaları ve politikalarına sanayisi gelişmiş ülkeler, ne teknolojik yardım ne de kredi desteği konularında istekli davranmamışlardır. Entegre olan bor, ferrokrom, demir-çelik ve alüminyum tesislerinin kurulmalarında da bu anlayış geçerli olup; İskenderun demir-çelik ve Seydişehir alüminyum tesislerinin teknoloji ve kredi desteği o yıllarda eski Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği tarafından sağlanmıştır. Ülkemizde bor madeninin çıkarılması ve kontrolü tamamen devlet kontrolündedir. 1978 yılında çıkarılan 2172 sayılı yasa hükümleri doğrultusunda özel sektörün elinde bulunan bor madenleri kamulaştırılarak Etibank Genel Müdürlüğü'ne devredilmiştir. Rafine ve ara ürün eldesi doğrultusunda önemli yatırımlar gerçekleştirilmiştir. Bu yatırımlar sonucu ihracatın tek elden yapılması, hem mamul madde hem de cevher ihraç fiyatının yükselmesi sonucu toplam döviz girdisinde de önemli artışlar olmuştur [1].

2.3 Bor Rezervi

Dünya bor mineralleri rezervleri hakkında güvenilir kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, dünya rezervinin 1,2 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir [6]. Bor madeni ve bor ürünleri, içindeki borik oksit (B_2O_3) için talep

edilmektedir. Dünyadaki B_2O_3 talebi toplam $10 \cdot 10^5$ ton civarında olup, Türkiye'deki rezervler dünya talebini 320-803 yıl süre ile, ABD'deki rezervler ise 60-209 yıl süre ile karşılamaya yetecek düzeydedir [1].

Türkiye bor kaynaklarında dünyanın en büyük rezervine sahip ülkesidir. Dünya toplam rezervinin %65-70'i Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye'deki bor rezervlerinin yerlerini ve miktarlarını belirleyen kapsamlı bir araştırmanın henüz yapılmadığı göz önünde bulundurulduğunda, Türkiye'nin aslında dünya rezervlerinin daha da büyük bir kısmını elinde tutuyor olabileceği düşünülmektedir. Yeni arama çalışmalarının yapılmasıyla Türkiye bor rezervlerinin iki katına bile çıkabileceği iddia edilmektedir. Türkiye'den sonra ikinci kaynak ülke ABD olup, dünya rezervlerinin %13-24'ü arasında bir payı olduğu bilinmektedir. Türkiye'deki bor madenlerinin kalitesi ABD'dekinden yüksektir. ABD Türkiye'den yılda $35-40 \cdot 10^4$ ton ham ve rafine bor ithal etmektedir. Dünya bor rezervlerinin kalan kısmı Arjantin, Bolivya, Şili, Çin, İran, Kazakistan, Peru ve Rusya'da bulunmaktadır. Dünyada işletilen toplam $488 \cdot 10^6$ tonluk rezervin $320 \cdot 10^6$ tonu Türkiye'dedir. Dünyada işletilen ve tahmin edilen bor madeni rezervlerinin B_2O_3 miktarlarına göre dağılım yüzdeleri Tablo 2.3'de gösterilmiştir.

Tablo 2.3: Dünya Bor Rezervleri (B_2O_3 bazında) [2]

ÜLKE	REZERV (10^6 ton)	B_2O_3 (%) ORANI
Türkiye	803	63,0
A.B.D.	209	16,4
B.D.T.	136	10,7
Çin Halk Cumhuriyeti	36	2,8
Arjantin	9	0,7
Bolivya	19	1,5
Şili	41	3,2
Peru	22	1,7
Toplam	1.275	100,0

Bor yatakları, milyonlarca yıl önce volkanların etkisi altında kalan bölgelerdeki uygun kimyasal koşullara sahip göllerde biriken malzemelerin kurak dönemlerde sularının buharlaşması sonucu oluşmuştur. Bu yatakların kapalı olması, borun günümüze kadar erimeden gelmesini sağlamıştır. Bor mineralleri atmosferik koşullara dayanıksız olduğundan, hava ve su ile temas ettiği zaman erir. Bor minerallerini arama çalışmaları diğer maden arama çalışmalarından biraz farklıdır. Bor, hava ve suya karşı dayanıksız olduğu için yer yüzeyinde görülemez. Bu nedenle, rutin olarak yapılan arama çalışmalarının yanı sıra mutlaka sondajlı çalışmalar yapmak gerekir. Türkiye bor yataklarının jeolojisi Balıkesir, Bursa, Eskişehir, Kütahya illerinde yer alır. Bu yataklardan Eskişehir-Kırka bor yatağı bugüne kadar bilinen dünyanın en büyük yatağıdır [8].

Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; Tinkal, Kolemanit, Üleksit, Probertit, Borasit, Pandermit, Szyabelit, Hidroborasit ve Kernit'tir [4].

Kırka'daki tinkal cevheri yaklaşık %25-26 civarında B_2O_3 içermekte, çıkarılan cevher Kırka'daki 1.150.000 ton/yıl cevheri işleyecek kapasitedeki konsantratör tesislerinde zenginleştirilerek B_2O_3 oranı %32-33'e yükseltilmekte ve tane büyüklüğüne göre sınıflandırılmaktadır. Kırka Konsantratör Tesisi 1975 yılından beri faaliyettedir.

Emet'te bulunan ve yaklaşık %28 ile %37 arasında B_2O_3 ihtiva eden kolemanit yataklarından çıkarılan cevher ise toplam 1.200.000 ton/yıl cevheri işleyecek kapasitedeki konsantratör tesisinde yıkanarak B_2O_3 oranı %43-45'e yükseltilmekte ve ürün sınıflandırılmaktadır.

Bigadiç yöresinde bulunan ve ortalama %30-32 civarında B_2O_3 ihtiva eden tüvenan kolemanit cevherini zenginleştirerek B_2O_3 oranını %40-44'e yükselten cevher zenginleştirme tesisi, 1979 sonundan beri faaliyette olup, kapasitesi 600.000 ton/yıl tüvenan cevherdir. Kestelek İşletmesi'nde de 200.000 ton/yıl tüvenan cevher zenginleştirme kapasiteli konsantratör tesisi faaliyet göstermektedir [2].

Ülkemizden sonra dünyanın bilinen en önemli bor yatakları A.B.D.'nin Kaliforniya eyaletindeki Mojave Gölü'ndedir. Bu bölgedeki Kramer yatağı %75 boraks ve %25 B_2O_3 içeren cevher rezervinin 100 milyon tondan fazla olduğu rapor edilmektedir. Yine aynı bölgedeki Searles Gölü sodyum borat rezervlerinin 50 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Ancak ne kadarının çıkarılabilir olduğu konusunda bilgi yoktur.

San Bernardino şehrinin (Kaliforniya) batısında düşük tenörlü iki kolemanit yatağı daha bulunmaktadır. Bu iki yatağın %5-17 arası B_2O_3 içeren 94 milyon ton cevher rezervi olduğu sanılmaktadır. A.B.D.'nin diğer bor yatakları Death Valley bölgesinde İnyo ilindeki düşük tenörlü bir kolemanit yatağıdır. Ayrıca, Utah'taki Büyük Tuz Gölü sularında 20-35 ppm bor bulunmaktadır.

Eski Sovyetler Birliğinin (B.D.T) magnezyum borat yatakları Hazar Denizi'nin kuzeyinde İnder yöresinde ve Baykal gölü yakınlarında bulunmaktadır.

Çin'deki bor yatakları hakkında geniş bir bilgi yoktur. En önemli yatak Tainghai yöresindedir.

Kuzeybatı Arjantin'deki borat mineralizasyonu küçük ve dağınık yataklar halindedir. En önemli yataklar Salar del Hombre Muerto havzasındaki Tincalayu'dadır.

Şili, Antofagasta eyaletinin Salar de Ascaten yöresinde üleksit yataklarına sahiptir [6].

2.4 Dünya Bor Üretimi

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 B_2O_3 bazında toplam $75-80 \cdot 10^4$ ton olan toplam dünya üretiminde Türkiye'nin payı %16, ABD'nin payı %67 olarak gerçekleşmiştir. 1978'de toplam üretim olan 1.242.000 tonda 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. 1980'lerin ortalarından itibaren Arjantin ve Çin'in üretimleri artış göstermeye başlamıştır.

Bor üretiminde 1980 başlarında ve 1990'larda dünyadaki ekonomik gerilemeye bağlı olarak düşüş görülmüşse de yıllar itibariyle düşük yüzdeli ancak istikrarlı bir artış eğilimi gözlenmektedir. Dünya üretimindeki artışın en önemli etkenlerinden biri Türkiye'nin üretiminin son 30 yılda $3 \cdot 10^5$ ton'dan $1.5 \cdot 10^5$ ton'lara ulaşan artışıdır. Bu dönemde ABD üretimi daha az bir değişme göstermiştir.

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 tonaj bazında Türkiye birinci sırada iken B_2O_3 bazında ABD birinci sırada bulunmaktadır.

2001 ve 2002 yılları Dünya toplam bor üretimi ve ülkelere göre dağılımı Tablo 2.4 ve Tablo 2.5'de gösterilmiştir.

Tablo 2.4: Dünya Toplam Bor Üretimi, 2001 [9]

ÜLKE	MİKTAR (t B_2O_3)	B_2O_3 (%)
ABD	650.000	42
Arjantin	61.000	4
Türkiye	517.000	33.4
Çin	110.000	7.1
Rusya	60.000	4
Kazakistan	12.000	0.8
Şili	119.000	7.7
Diğer	17.000	1
Toplam	1.546.000	100

Tablo 2.5: Dünya Toplam Bor Üretimi, 2002 [9]

ÜLKE	MİKTAR (t B_2O_3)	B_2O_3 (%)
ABD	520.000	34
Türkiye	630.000	40
Çin	140.000	9
Diğer	270.000	17
Toplam	1.560.000	100

ABD’de temel bor ürünleri ve bor kimyasalları üretiminde başlıca 5 büyük üretici vardır. Bu firmalar arasında 250.000 ton/yıl borik asit, 900.000 ton/yıl boraks pentahidrat, 80.000 ton/yıl boraks dekahidrat, 25.000 ton/yıl susuz boraks ve 5-10.000 ton/yıl susuz borik asit üretim kapasitesi ile US Boraks birinci sıradadır. Bor ürünleri üretim kapasitesi olarak ikinci sırayı işgal eden IMC’nin üretim kapasitesi 100.000 ton/yıl olup bu miktara borik asit, pyrobor, susuz boraks, V-bor (boraks pentahidrat) ve özel bor ürünleri dahildir. IMC Global’in bir alt kuruluşu olan IMC Chemicals tarafından işletilmekte olan Searles Valley-Kaliforniya’daki soda külü ve bor ürünleri işletmeleri Mart 2004’te Sun Capital Partners Inc. tarafından satın alınmış ve şirketin ismi Searles Valley Minerals, Inc. olarak değişmiştir. IMC Chemicals’a ait Larderello-İtalya’daki özel bor ürünleri tesisi ise Tuscan Stars GSA, LLC ve bir kısım bağlı ortaklıkları tarafından satın alınmıştır. Billi Mine’daki cevher yataklarını işletmekte olan American Borate Company 25.000 ton/yıl kolemanit üretim kapasitesine sahiptir. Fort Cady Minerals ise 4.000 ton/yıl civarında bir kapasite ile Cadycal 100 adı verilen sentetik kolemanit üretimi yapmaktadır. Tablo 2.6’da ABD’deki başlıca üreticilerin üretim kapasiteleri gösterilmiştir.

Tablo 2.6: ABD’deki Başlıca Üreticilerin Kurulu Kapasiteleri [9]

FİRMA	KAPASİTE (t B₂O₃)
US Borax	798.323
IMC Chemicals	99.791
In Cide Technologies	33.929
American Borate Company (ABC)	19.958
Fort Cady Minerals	3.629
Toplam	955.630

Diğer önemli bor üreticileri Rusya, Çin, Arjantin, Şili ve Peru’dur. Arjantin’de üç büyük üreticiden biri olan Borax Argentina Rio Tinto’ya aittir. Bu ülkede bor mineralleri oluşumu genellikle tinkal ve üleksit formundadır. Arjantin’in 2001 yılı üretimi toplam tonaj olarak 360.000 ton, B₂O₃ bazında 61.000 ton olarak gerçekleşmiştir.

Şili’de temel rezerv üleksit ve üretilen temel bor ürünü de borik asittir. 2001 yılı üretimi toplam 340.000 ton olarak gerçekleşmiştir.

Çin’de diğer ülkelerden farklı olarak küçük kapasitelerle üretim yapan birçok firma mevcuttur. Genel olarak asharite ve boromagnezit mineralleri işlenmektedir. Çin’in toplam üretim kapasitesi 234.000 ton/yıl boraks, 91.300 ton/yıl borik asit, 20.200 ton/yıl sodyum perborat ve 24.800 ton/yıl özel bor ürünleridir. Özel bor ürünlerinin büyük bölümü ferrobor olarak üretilmektedir.

Peru’da ise 120.000 ton/yıl üleksit ve 80.000 ton/yıl kolemanit, 20.000 ton/yıl kalsine üleksit ve 25.000 ton/yıl borik asit üretim kapasitesi mevcuttur.

Rusya’daki tabii oluşum Dalnegorsk bölgesindeki Datolit mineralidir. JSC Energomash- Bor firması Rusya’da bor minerali ve borik asit üretimi yapan tek kuruluştur. 1,3 milyon ton cevher üretim kapasitesi ve 170.000 ton/yıl borik asit üretim kapasitesi mevcuttur. 2000 yılı üretimi 700.000 ton cevher ve 70.000 ton borik asit olarak gerçekleşmiştir.

Bağımsız Devletler topluluğu içinde yüksek teknoloji gerektiren bor ürünlerinden olan bor hidrürler ve buna bağlı kimyasalları üreten tek ticari kuruluş ise, bir özel sektör kuruluşu olan JSC Aviabor firmasıdır. Firma birçok organobor bileşiklerinin üretim kapasitesine sahip olduğu gibi talep üzerine farklı ürünlerin üretimini de gerçekleştirebilmektedir.

Türkiye’nin bor üretim kapasitesi Tablo 2.7’de gösterilmektedir. Dünyanın en büyük rezervlerine sahip olan ülkemizin toplam 1.870.000 ton cevher ve 817.000 ton rafine bor ürünü kurulu kapasitesi bulunmaktadır [9].

Tablo 2.7: Türkiye'nin Ham ve Rafine Bor Üretim Kapasitesi, 2004 [9]

YER	ÜRÜN	KURULU KAPASİTE (1*10 ³ Ton/Yıl)	
		CEVHER	RAFİNE ÜRÜN
Kırka	Tinkal	800	-
	-BDH ⁽¹⁾	-	17
	-BPH	-	480
	-SB ⁽¹⁾	-	60
Bandırma	-BDH+BPH	-	55
	-SPB	-	20
	-Borik Asit	-	85
Bigadiç	Kolemanit	200	-
	Üleksit	200	-
	Öğütülmüş Kolemanit	70	-
Emet	Kolemanit	500	-
	-Borik Asit	-	100
Kestelek	Kolemanit	100	-
Toplam		1870	817

Not⁽¹⁾:Üretim Yapılmıyor.

BDH :Boraks Dekahidrat

BPH :Boraks Pentahidrat,

SB :Susuz Boraks

SPB :Sodyum Perborat

2.5 Borun Kullanım Alanları

Bor bileşiği olarak, ilk tanınan ve kullanılan bileşik olan Tinkal'ın (Sodyum Tetraborat-Boraks) bazı medeniyetlerce çok eski zamanlardan beri kullanıldığı bilinmektedir. Sümerler ve Etiler dönemlerinde metallerin yüzeyindeki oksit tabakasını çözme işlevi nedeniyle altın ve gümüş işletmeciliğinde lehim elemanı olarak, yine Mezopotamya ve Mısır medeniyetlerinde antiseptik olarak, Çin'de seramik ve cam üretiminde, Romalılarda arenaların tabanına dezenfektan olarak ve

cam yapımında, Arap doktorların ise ilaç olarak boraks kullanıldığına dair kaynaklar bulunmuştur. Bu dönemlerdeki bor bileşenlerinin Tibet'ten getirildiği belirtilmekteyse de, Romalıların Anadolu kaynaklarını da kullanmış olmaları büyük bir olasılıktır [4].

Bor ve bileşiklerinin endüstride çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır [2]. Üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır [6]. Borun kullanım alanları, deterjan ve cam endüstrisi, uzay-uçak endüstrisi, seramik eşya endüstrisi, yanmaz eşya yapımı, tekstil endüstrisi, metalurji endüstrisi ve ilaç endüstrisidir [2].

Dünya bor üretim ve tüketimi 1970 yılından bu yana iki katından fazla artmıştır. Dünya borat tüketiminin %43'ü fiberglas ve cam sektöründe, %19'u deterjan sektöründe, %11'i seramik sektöründe gerçekleştirilmektedir. Türkiye'de ise bor tüketimi çok düşük seviyede olup, dünya tüketiminin %1-2'si civarındadır. 2000 yılı itibarıyla Türkiye'de bor'un %27'si demir-çelik, %12'si cam ve cam elyafı, %38'i seramik ve firit, %12'si deterjan, %5'i kimya ve %6'sı diğer sektörlerde tüketilmiştir.

Bor madeninin en büyük kullanıcıları Batı Avrupa ve Kuzey Amerika'dır. Bu iki bölge dünya tüketimin yaklaşık %72'sini oluşturmaktadır. Güney Amerika %12'sini, Asya/Pasifik ülkeleri %10'nu, Doğu Avrupa ise kalan miktarın büyük kısmını tüketmektedir.

Bor elementinin birçok diğer elementle kolayca bileşikler oluşturabilmesi, çeşitli özellikteki maddelerin bordan elde edilebilmesine yola açmaktadır. Borun çelikten daha sağlam ve her türlü camdan daha saydam olması nedeniyle uzay mekiklerinin camları bordan yapılmaktadır. Uzay teknolojilerinde çelik yerine bor çubuklarının kullanılması gündeme gelmektedir.

Hafifliği, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı sebebiyle; plastiklerde, sanayi elyafı üretiminde, lastik ve kağıt endüstrisinde, tarımda, nükleer enerji santrallerinde, roket yakıtlarında da bor kullanılmaktadır. Camın ısıyla genleşmesini önemli ölçüde indirdiği, camı aside ve çizilmeye karşı koruduğu, titreşim, yüksek ısı ve ısı şoklarına karşı dayanıklılığı sağladığı için ısıya dayanıklı cam gereçleri ve elektronik ve uzay araştırmalarında kullanılacak üstün nitelikli camların üretiminde de borun önemli yeri vardır [2].

Değişmeyen ve çok spesifik kimyasal karakteristiklerinden dolayı, özellikle II. Dünya Savaşı'ndan sonra bor kimyasının hızla gelişmesi sayesinde, bugün hammadde, 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 olağanüstü derecede yükseltmekte, bu nedenle bugün sanayinin tuzu olarak adlandırılmaktadır. Gelişen teknolojiler, bor kullanımını ve bora bağımlılığı artırmakta, borun stratejik mineral olma özelliği giderek daha da belirginleşmektedir [4].

2.5.1 Cam Endüstrisi

Bor, pencere camı, şişe camı v.b. endüstrilerinde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam ürünlerine katılmaktadır.

-Cam Elyafı : Kullanılan bor oksidin A.B.D.'de %24'ü, B.Avrupa'da %14'ü yalıtıcı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksitprobertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Arzulanan yalıtıcılık derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır: R-1, R-7 v.b. gibi. Roll, loft veya sünger halinde imal edilmektedir. Binalarda asbestin yerine kullanılmaya başlanmıştır.

Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, endüstriyel elyaf v.b. de, lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak endüstrilerinde, çelik ve diğer metalleri yerini almaya başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis racketleri v.b.) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi ürünlerde cam kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. İngiltere'de oto başına 75 kg. cam yünü

tüketilmektedir. Fransa'da Renault firması, üzerine poliyester paneller monte edilen metal şasi üretimine girişmiştir. B_2O_3 'e olan toplam talebin A.B.D.'de % 13'ü, B.Avrupa'da % 7'si bu tür elyaftan kaynaklanmaktadır.

Optik cam elyafı, ışık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Elecon'un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km. uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler % 6 borik asit ihtiva etmektedir. Bu lifler Phillips'in Hollanda'daki fabrikasında üretilmektedir.

-Borosilikat camlar: Camın ısıya dayanmasını, cam üretimi sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı aside ve çizilmeye karşı korur. Cam eriyiği %0,5 ile %23 arasında değişen miktarlarda bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex'de %13,5 B_2O_3 vardır, genellikle cama boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilmektedir. Otolar, fırınlar, çamaşır makineleri, çanak/çömlek v.b. de bu tür camlar tercih edilmektedir [6].

2.5.2 Seramik Endüstrisi

Emayelerin vizkozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan bor oksit %20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si bor oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde bor oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye paslanmayı önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya endüstrisi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır [6].

2.5.3 Temizleme ve Beyazlatma Endüstrisi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($NaBO_2H_2O_2.3H_2O$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 328 K'nin üstünde aktif hale geçerler [6].

2.5.4 Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde de yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelir [6].

2.5.5 Gübre Endüstrisi

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) bitkinin üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır [6].

2.5.6 Metalurji Endüstrisi

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal endüstrisinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama endüstrisinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır [6].

2.5.7 Nükleer Endüstrisi

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B10) bor kullanılır [6].

2.5.8 Tekstil Endüstrisi

Yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı, cam elyafı halinde tekstil üretiminde kullanılır. Bunun yanı sıra, kumaş boyalarını koruduğu için kumaş boyalarında ve aprelemede kullanılmaktadır [10].

2.5.9 Diğer Kullanım Alanları

Ahşap, malzeme prezervasyonu için sodyum oktaborat kullanılır. % 30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan uzun süre kullanılabilir. Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer endüstrisinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme yerlerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere boraks, antifriz karışımına katkı maddesi olarak da kullanılır. Tekstil endüstrisinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitlerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde, boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır. Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento endüstrisidir [6].

2.6 Borun Canlılara ve Çevreye Etkisi

2.6.1 Borun İnsanlara Etkisi

Bor insan vücuduna doğal olarak yiyecek ve içeceklerle, solunum ve deri yoluyla girmektedir. Vücuda giren borun %90-95 kadarı ilk 24 saatte değişikliğe uğramadan idrarla atılırken, çok az bir kısmı kemik, tırnak, saç, dişler, kıllar, karaciğer ve dalak gibi organlarda birikir. Yüksek dozlarda bor alınması durumunda kusma, ishal, baş

dönmesi, titreme gibi zehirlenme belirtileri gözlenebilir. Deride döküntüler, karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemi anomalileri de görülebilmektedir [11].

Yapılan araştırmalar, borun toksik etkisinin düşük olduğunu göstermiştir. 15-30 g boraks veya 2-5 g borik asit doğrudan alındığında ani rahatsızlıklar ortaya çıkar.

Yetişkinlerde baş ağrısı, kusma, ishal, depresyon; çocuklarda ise daha çok havale, koma ve beyin zarı tahribi zehirlenme belirtileri arasındadır [12].

Yararlı etkileri de tespit edilen bor, kalsiyum, D vitamini ve bazı vücut minerallerinin düzenlenmesinde rol oynar. Ca ve Mg'un azalmasını da önleyerek kemik yapısını korur. Bor tablet halinde bor alındığında küçüklerin öğrenme yetenekleri ve okul becerilerinin arttığı, sportif performans ve atletik yapının geliştiği tespit edilmiştir.

Günlük 3,25 mg bor alınmasının motor aktivitelerde, tepki süresinde, kısa ve uzun süreli hafıza ve hatırlama yeteneklerinde gelişmeye neden olduğu belirlenmiştir. Daha düşük dozda alınmasında ise bireylerin daha zayıf psikomotor ve zihinsel performans sergiledikleri gözlenmiştir. Bu çalışmalar göstermektedir ki beyin fonksiyonları ve zihinsel performans için bor temel bir elementtir [13].

Yapılan araştırmalar, bor içeren gıdaların kemik erimesini engellemeye yardımcı olabileceğini ortaya çıkarmıştır [14]. Ayrıca, yüksek kemik erimesi riski taşıyan 48-82 yaşları arasındaki kadınlar üzerinde yapılmış olan araştırmada, borun Ca ve Mg metabolizmasını arttırarak östrojenik katkı sağladığını tespit etmiştir [15]. Erkeklerde de testosteron seviyesini arttırarak kas doku miktarında artışa neden olduğu da ortaya konmuştur.

Ca, Mg ve riboflavin (vitamin B2) içeren vitaminli minerallerle dengeli şekilde alınırsa borun olumlu etkisi üst seviyelere çıkar [16].

Günlük olarak çocuklarda 1,5 mg, 11-18 yaş arası erkeklerde 2 mg, yetişkin erkeklerde 2 mg, kadınlarda 2 mg, menapoz öncesi kadınlarda 3 mg, hamilelerde 2,5 mg emziren annelerde ise 2,5 mg bor sağlık açısından en uygun miktardır [17].

Önemli bir bor kaynağı olan erik kurusunun (*Prunus domestica*) 100 gramı, vücudun günlük ihtiyacı olan 2-3 mg boru karşılar [18]. Borca zengin bitkisel gıdalar yapraklı sebzeler, fındık, baklagiller ve turuncgiller dışındaki meyvelerdir. Elma, vişne, üzüm,

findık, ceviz, fasulye, pancar, biber ve baklagillerde yüksek oranlarda; tahıllarda, patates ve çilekte ise az miktarda olduğu tespit edilmiştir.

1980'lere kadar sadece bitkiler için değerli olduğu düşünülen borun, bu tarihten sonraki araştırmalar sonucunda aşağıda belirtilen konularda da hayatı öneme sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır;

- a. Enzimatik hücre reaksiyonlarında,
- b. Hücre zarının sağlıklı işleminde,
- c. Diğer mineraller ve D vitamini metabolizmasında,
- d. Steroid hormonların düzenlenmesinde,
- e. Arthritis, osteoarthritis ve osteoporosis' in engellenmesinde
- f. Beyin ve zihinsel fonksiyonların desteklenmesinde [19].

2.6.2 Borun Bitkilere Etkisi

Bitki büyüme ve gelişimi için bir mikro-besleyici olan bor, 16 temel bitki mineralinden birisidir. Toprağın üst tabakalarındaki borun kaynağı, çürümüş bitki dokularıdır. Bor, fotosentez miktarını, köklerin büyümesini ve havadan emilen karbondioksit miktarını artırır. Hücre çeperinin sağlam yapıda bulunmasında temel rol oynar. Ancak çok yüksek miktarda bulunması bitki için zehirli etki de yapabilmektedir [20].

Bor, topraklarda 2-200 ppm arasında değişen oranda bulunur. Bitkiler bu miktarın %5'inden daha az kısmını kullanabilir. Sulama suyunda normal şartlar altında en fazla 0,5 mg/L oranında bulunmalıdır. Bora karşı hassas bitkilerde 0,5-1,0 mg/L'de zararlı olabilmektedir. Bora dayanıklı bitkiler için ise 4 mg/L'nin üstü zararlıdır [12].

Bor noksanlığına; asma, elma, zeytin ve pamuğun duyarlı, bezelye, çeltik, soya, çilek ve buğdayın ise dirençli oldukları belirlenmiştir [11].

Japonya'nın Koçi bölgesindeki tarımsal alanlarda 30 değişik toprak numunesi üzerinde yapılmış olan çalışma sonucunda, nemli bölgelerdeki tahıl üretimi veriminin artması için bor içeren gübreler kullanılması gerektiği tespit edilmiştir [21]. Pakistan'da da $0,6 \times 10^6$ hektar pirinç alanının bor eksikliğinden olumsuz olarak etkilendiği bulunmuştur [22].

Borun bitki metabolizması üzerinde oynadığı önemli rollerin başlıcaları şunlardır:

- a. Karbonhidrat metabolizması ve şekerin yer değıştirmesi,
- b. DNA, RNA ve bitki hormonlarının sentezi,
- c. Hücre çeperinin oluşumu,
- d. Doku oluşumu,
- e. Bitki içerisinde kararlı bileşiklerin oluşumu.

Ayrıca fazla bor içeren gübrelerin kullanılması durumunda zehirleyici etkilerin ortaya çıkabileceğı de belirtilmektedir.

2.6.3 Borun Hayvanlara Etkisi

Borun hayvanlara uzun süreli etkileri farelerde incelenmiştir. Buna göre, içme suyuna katılan 0,84 mg/kg miktardaki borun zararı gözlenmemiştir. Miktarın artırılması ve sürecin uzatılması durumunda başta üreme organları olmak üzere, çeşitli sistemlerin olumsuz etkilendiğı gözlenmiştir.

Hayvanlar için öldürücü doz, hayvan türüne, kilogram ve vücut ağırlığına göre 1,2-3,45 g arasında değışmektedir. Farelerde 3-4 g gibi yüksek dozlar kısa süre içinde depresyon ve titremelere neden olup hayvanı ölüme götürebilmektedir.

Bor, bazı larva ve böceklerin imhasında uzun süreden beri kullanılmaktadır. Deniz balıklarının 19-19,5 g/L bor ile teması öldürücü doz olarak tespit edilmiştir. Bir süt ineğıne 40 gün boyunca 16-20 g/gün borik asit verilmesi durumunda herhangi bir etki gözlenmemiştir [12].

Alabalık ve zebra balığında 10 mg/L'de akut toksisite görölmüştür. Borun canlılara etkisi konusundaki araştırmalar yetersiz olmakla birlikte, birçok canlının boru tolere edebilme kapasitesinin yüksek olduğı görölmektedir.

2.6.4 Borun Çevreye Etkisi

Az miktarda bor, bitki büyümesi için zararsızdır. Sulama suyunda limitlerin aşılması durumunda bitki ölür. Bu fazla miktar toprakta birikerek toprağı çoraklaştırır. Hatta bir daha kullanılamaz hale getirir. Sulama suyu olarak jeotermal suların kullanımı, yüksek bor içeriğı nedeniyle çevreye olumsuz etkide bulunmaktadır. Jeotermal suların yeraltı suları ile karışmaları sonucu, tarımsal alanlar etkilenecek bor kirliliğı ortaya çıkar. Gediz ovasında yeraltı suyundaki bor miktarı son yıllarda hüküm süren kuraklık ve aşırı yeraltı suyu kullanımı ile artmıştır [23].

Düz topografyalı alçak alüvyal alanlarda yazın sulamayla oluşan yüksek taban suyu buharlaşarak toprağa tunların birikimine neden olur. Bu süreçte bor da toksik bir element olarak birikir ve toprağı çoraklaştırır [24].

Borun endüstri alanındaki kullanımlarının çevreye etkisi incelendiğinde uygulanan borlama yöntemlerinin ortaya çıkardığı atık ürünler, zehirlilik, parlayıcılık ve kirlilik gibi dezavantajlar oluşturmaktadır. 2000 yılında yapılmış bir çalışmada, bor ve bor bileşiklerinin, termitlerin ahşap ürünlere verdiği zararlı etkileri önlediği tespit edilmiştir.

Bor etkisine maruz kalma riski yüksek olan kozmetik, boya, deri, cam, porselen, elektrik, fotoğrafçılık ve çelik endüstrisinde çalışan kişilerde düşük yapma ve kısırlık oranlarının arttığı gözlenmektedir [25].

Kocaeli’de denetlenen sanayi kuruluşlarının sıvı atık profili incelendiğinde her bölgenin çok çeşitli sanayi kaynaklı tehlikeler ile içiçe olduğu görülmüştür. Körfez bölgesinde bor tehlikesi diğer bölgelerde tespit edilmeyen tehlikeler arasındadır.

Çevre kirliliğinin önlenmesi adına atık sulardaki borun giderilmesi önem taşır. Borca zengin atık sular iyon değiştiriciler kullanılarak temizlenir. Kimyasal çöktürme, fiziksel adsorbsiyon, çözücü ekstraksiyon, buharlaştırma-kristalizasyon gibi bor konsantrasyonuna bağlı olarak kullanılan yöntemler de bulunmaktadır [12].

2.7 Atık Sulardan Bor Giderimi

Atık sulardan bor giderimi, insan, bitki ve çevreye olan olumsuz etkilerinin önlenmesi, suların zirai amaçlı kullanılabilmesi, kimyasal proseslerde bor varlığının olumsuz etkilerinin giderilmesi amacıyla yapılmaktadır. Atık sulardan bor giderimi için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; adsorbsiyon, elektrodializ, hidrotermal mineralizasyon, kimyasal çöktürme, ters osmoz ve nanofiltrasyon, organik çözücülerle ekstraksiyon ve termal yöntemlerdir.

2.7.1 Adsorbsiyon

Polat ve arkadaşlarının adsorban olarak kömür ve uçucu külünü kullandıkları çalışmada, deniz suyundan bor giderimi amaçlanmıştır. Kesikli sistem kullanılarak yapılan çalışmalarda %95 verim elde edilmiş ve bu yöntemin atık sulardan bor gideriminde oldukça etkili olduğu gözlenmiştir [26].

Çengeloğlu ve arkadaşlarının nötrale edilmiş kızıl çamur kullanarak yaptıkları çalışmada, sulu çözeltiden bor giderimi amaçlanmıştır. Kesikli sistem kullanılarak yapılan çalışmada adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve pH gibi deneysel parametrelerin bor giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, sistemin dengeye ulaşma süresinin 20 dakika olduğu, ilk 20 dakikada bor gideriminin zamanla artıp daha sonra sabitlendiği, bor gideriminin pH 2 ile 7 arasında çok az değişiklik gösterdiği ve adsorban miktarı arttıkça adsorplanan bor miktarının arttığı gözlemlenmiştir [27].

Ay ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada hidrotalsit benzeri bileşikler (Mg-Al-NO₃-HT) CO₂'siz ortamda sentezlenerek daha yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip bir malzeme elde edilmiş ve bu malzeme kullanılarak sulardan anyonik kirleticilerin giderilmesinde %95'in üzerinde verim elde edilmiştir. 673 K'de kalsinasyon bor giderme veriminde önemli bir değişikliğe yol açmamıştır. Optimum adsorban miktarı (6 g) ve maksimum adsorbsiyon kapasitesi (20 mg/g), kalsine edilmiş ve edilmemiş örneklerde hemen hemen aynı bulunmuştur [28].

Yılmaz ve arkadaşlarının Amberlite IRA-743 bor seçici reçine kullanarak yaptıkları sürekli sistem çalışmalarında, bor giderme veriminin reçine miktarı arttıkça arttığı, çözeltinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça azaldığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışıyla bor giderimi hızlanmıştır. Bu çalışmada atık sudan %99 verimle bor giderimi sağlanmıştır [29].

2.7.2 Elektrodializ

Oren ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada elektrodializi daha etkin kılmak amacıyla, geliştirilmiş iyonik boşluklar ve modifiye edilmiş anyon değişim membranları kullanılarak tuzu giderilmiş deniz suyundan bor uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Katyon ve anyon değişimi boşluklarıyla dolu bir ED hücresi kullanılarak, katyonik ve anyonik boşlukların yerleşimi değiştirilerek farklı bor giderme verimleri gözlemlenmiştir. Akım, iletkenlik ve çözelti pH'ı ölçülürken voltaj kontrol edilmiştir.

Katyonik ve anyonik boşlukları sırasıyla katyon ve anyon değişimi membranlarıyla sıkı temasta bulunacak şekilde yapılan ayırma işleminde yaklaşık %60 bor giderme verimi elde edilirken, katyonik ve anyonik boşluklar yer değiştirilerek yapılan ayırma işleminde %80 bor giderme verimine ulaşılmıştır. Bunun nedeni, borik asidin borat

iyonuna dönüşmesi için gerekli olan yüksek pH değerlerine ancak bu değişim sayesinde ulaşabilmektedir. Ancak bu yöntemde, yüksek bor giderme verimi elektrodializinin toplam veriminde düşüşe neden olmaktadır. Ayrıca, bor gideriminin istenen seviyeye indirilmesi, oluşan tuzların da oldukça düşük değerlere indirilmesi gerektirmektedir ve bu durum yüksek miktarda enerji tüketimine neden olmaktadır [30].

2.7.3 Hidrotermal Mineralizasyon

Itakura ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada hidrotermal mineralizasyon yöntemiyle bor ($\text{CaB}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) şekline geri dönüştürülebilir olarak elde edilmiştir. Kalsiyum hidroksitin sulu ortamda borun etkin bir şekilde kalsiyum borata ($\text{CaB}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dönüştürülmesini sağladığı görülmüştür. Hidrotermal mineralizasyon yöntemiyle hem sudan bor giderilmiş hem de atık suya kalsiyum hidroksit veya fosforik asit eklenerek kalsiyum borat minerali elde edilmiştir. 403 K'de 3 g kalsiyum hidroksit ve 1,5 g fosforik asit kullanılarak 14 saat süren hidrotermal mineralizasyon yöntemiyle optimum hidrotermal koşullarda borun %99'dan fazlası 500 mg/L'lik sentetik atık sudan ($\text{CaB}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) olarak geri alınmıştır. Elde edilen bu mineral, doğada bulunan bir kalsiyum borat çekirdeğidir. Böylece bu mineral boraks üretim prosesinde hammadde olarak kullanılabilir [31].

2.7.4 Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme bir takım kimyasalların atık suya eklenmesiyle kirleticileri atık sudan çekerek uzaklaştırma işlemidir. Bu yöntem, çözeltide askıda kalan veya bozunan kirleticilerin daha sonra filtre edilebilecek veya santrifüjlenebilecek şekilde bir katı çökelek halinde çözeltiden ayrılmasını sağlamaktadır. Hacimli bir çökelek, oluşum ve çökme aşamasında atık sudaki iyon ve partikülleri yakalayabilir. Çöktürme işlemi, çözeltide askıda kalmış küçük partikülleri toplayıp daha büyük yığınlara dönüştüren koagülanlar yardımıyla gerçekleştirilir [32].

Kimyasal çöktürme, gerek şehirsal atık suların gerekse endüstriyel atık suların kirleticilerden arındırılmasında kullanılır. Su yumuşatmada, emülsifiye çözeltilerden yağ giderilmesinde, yıkama sularında ve diğer atık sulardan fosfat giderilmesinde kullanılır. Kimyasal çöktürme yönteminin etkinliği, çözeltide bulunan metallerin türü ve konsantrasyonu, kullanılan çöktürücü, reaksiyon koşulları (çözelti pH'ı) gibi pek çok faktöre bağlıdır [33, 34].

2.7.5 Ters Osmoz ve Nanofiltrasyon

Dydo ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada $25,4 \pm 0,7$ mg/L bor içeren kimyasal ağartma toprağından ters osmoz ve nanofiltrasyon yoluyla bor giderilmeye çalışılmıştır. Maksimum çalışma basıncında BW-30, TW-30, NF-90 ve NF-45 (Filmtec) membranları kullanılmıştır. pH ve membran tipinin bor gideriminde oldukça yüksek etkisi olduğu görülmüştür. En yüksek bor giderimi, besleme suyunun pH'ı ters osmoz membranlarıyla çalışmada kullanılan en yüksek pH değeri olan pH 11 olduğunda görülmüştür. Yaklaşık %50 bir geri dönüşümle ve yeterince düşük bor kaçağı (<1 mg/L) ile BW-30 membranı kullanılarak en yüksek bor giderimi (%99) elde edilmiştir. Sonuç olarak iki ya da 3 kademeli bir ters osmoz ve nanofiltrasyon sistemiyle bazık ortamda oldukça yüksek bir verimle bor gideriminin gerçekleştirilebileceğı gözlenmiştir [35].

Geffen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, membranla tuz giderme işleminde kullanılan mannitolün bor ile kompleksleşmesi incelenmiş ve sistemin ayrıştırılmasında ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemi kullanılmıştır. Mannitol fazlası kullanıldığında pH'a bağılı olarak 2,2-di-borat esterleri ve bazı monoborat esterleri oluşmuş ve bu da pH 9'da nanofiltrasyon yoluyla bor giderimini %90'a yükseltmiştir. Daha yüksek bazal giderme kabiliyetine sahip deniz suyu-ters osmoz membranları pH 9'da mannitolle kompleks oluşturmuş ve borun yaklaşık %97'si giderilmiştir. Mannitolün seçilme sebebi, yüksek denge sabitine sahip olması ve içme suyuna uyumluluğudur. Kompleksin ayrıştırılması için nanofiltrasyonun kullanılma sebebi ise, ayrıştırma yöntemine bağılı olarak değişen, giderilen bor içerikli maddelerin molekül ağırlığı ve elektrik yükü gibi özelliklerinin kolayca incelenebilmesidir [36].

2.7.6 Organik Çözücülerle Ekstraksiyon

Diol ve monool yapılı organik çözücüler kullanılarak yapılan atık sulardan borun ekstraksiyonla giderilmesi işleminde diollerin daha iyi ekstraksiyon gerçekleştirdiğı gözlemlenmiştir. Bu yöntem, doğal borlu sular (düşük bor içerikli) ve endüstriyel atıklar için ekonomik değildir [37].

2.7.7 Termal Yöntemler

Termal yöntemler, atık suların kısmen buharlaştırılması ve daha sonra aşı kristali verilip soğutularak borik asidin kristalizasyonuna dayanır. Bu yöntem genelde, 10 mg/L borik asit içeren sular için uygulanır. Galvaniz endüstrisi atık suları için de bu yöntem uygulanmaktadır. Burada önce pH 8'e getirilerek metal hidroksitler çöktürülerek ayrılır. Borik asit ve organik kirlilikler içeren atık suyun temizlenmesinde doğrudan açık buharla atık su ısıtılarak borun borik asit halinde buharlaşması sağlanmaktadır [37].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, atık sulardan bor giderimini sağlamak için adsorbsiyon yöntemi uygulanmıştır. Adsorbsiyon deneylerinde, Amberlite IRA-743 bor spesifik reçine ve HDTMA-zeolit adsorban olarak kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan 0,5-1,5 mm tane boyutundaki doğal zeolit (klinoptilolit), Manisa-Göğdes yöresinden temin edilmiştir. Yapısal analiz olarak %67,5 SiO₂, % 11 Al₂O₃, %1,91 CaO, %0,86 MgO, % 0,5 Na₂O, %3,31 K₂O, %1,10 Fe₂O₃ içermektedir (LOI %12,6).

Kesikli ve sürekli sistem deneyleri yapılarak değişik parametrelerin bor giderimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Kesikli sistem deneylerinde, borun belirtilen adsorbanlarla gideriminde adsorban miktarı, başlangıç çözelti konsantrasyonu ve pH parametrelerinin adsorbsiyon verimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Tüm kesikli sistem denemeleri 24 saat karıştırma süresi temel alınarak ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir [38]. Sürekli sistem deneylerinde ise, başlangıç konsantrasyonu, çözelti besleme debisi ve yatak yüksekliğinin bor giderimine olan etkileri incelenmiştir. Çözeltideki bor miktarının ölçülmesinde, volumetrik yöntem ve ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektrometresi) kullanılmıştır. Ayrıca, zeolitin HDTMA tutma yüzdesini hesaplamak için TOC (Total Organik Karbon) analizi yapılmıştır.

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Amberlite IRA-743 bor spesifik reçinesi

Hegzadesiltrimetilamonyum-bromür (HDTMA)

Borik asit (H₃BO₃)

Sodyum klorür (NaCl)

Sodyum hidroksit (NaOH)

Hidroklorik asit (HCl)

Etanol (C₂H₅OH)

Amonyum asetat (CH₃COONH₄)

Metil kırmızısı

Fenolftalein

Mannitol

3.1.2 Kullanılan Araç ve Gereçler

Atomik Absorbsiyon Spektrometresi: Ati Solar Unicam 929 AA Spectrometer

ICP: Perkin Elmer Optima 2100 DV

TOC: Shimadzu TOC-5000A (TS 8195)

X-Işınları Difraktometresi: PANalytical X'Pert Pro

Çalkalayıcı: Edmund Bühler Tübingen

Karıştırıcı: Ika-Combing-Rctd

Analitik Terazisi: Shimadzu Libror AEG-220

pH metre: InoLab WTW Series pH 720

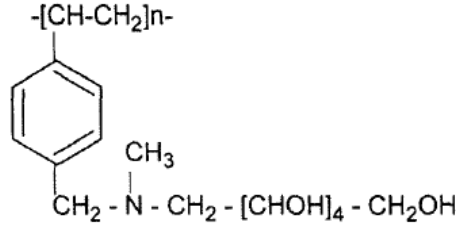
Pompa: Cole Parmer Masterflex

SEM: JSM-6380LV

3.1.3 Kullanılan Adsorbanlar

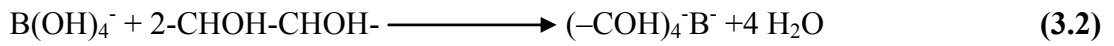
3.1.3.1 Amberlite IRA-743 Bor Spesifik Reçine

Amberlite IRA-743, zayıf bazik karakterli bir anyon değiştirici reçinedir. Şekil 3.1'de de görüldüğü gibi reçinenin makroporöz polystiren matrisi olan N-metilglukamin fonksiyonel grupları bulunmaktadır [39]. Kuru, küresel partiküller halindedir. İyon değişimi işlemi boyunca reçinenin yapısında şişme, büzülme veya değişim görülmediğinden fiziksel yapısı bozulmadan kalır [38].



Şekil 3.1: Amberlite IRA-743'ün Yapısı

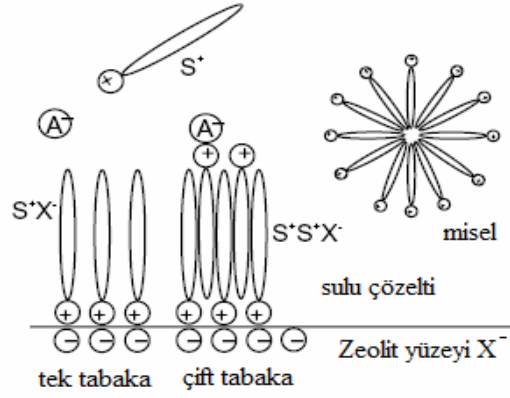
Borun Amberlite IRA-743 reçinesi tarafından tutulma mekanizması üç adımda gerçekleşir. Borat iyonunun bir kısmı sorbitol grupları ile kompleksleştirilmekte, kalan kısmı ise zayıf bazik anyon değiştirici olarak davranan tersiyer amin grupları tarafından tutulmaktadır [39].



3.1.3.2 HDTMA-Zeolit

Doğal zeolitler, kristal yapılarında katyonik iyon değiştirici olarak kullanılmalarını sağlayan negatif yükler bulundurmaktadırlar [40]. Doğal bir zeolit minerali olan klinoptilolitin kimyasal formülü $\text{Na}_6[(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{30}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ olarak gösterilmektedir. Zeolitin üç boyutlu kristal yapısı, Na, K, Ca ve Mg gibi değişebilir katyonları içeren iki boyutlu kanallara sahiptir. Zeolitin yapısında bulunan değişebilir katyonlar çeşitli organik ve inorganik katyonlarla yer değiştirebilmektedir [41].

Doğal zeolitler, hegzadesiltrimetilamonyum-bromür (HDTMA) ile modifiye edilerek yüzey yükleri pozitif yüzey yüklerine dönüştürülür ve böylece inorganik oksijen anyonların da çözeltiden uzaklaştırılması sağlanır [42]. HDTMA maddesi, doğal zeolit ile işleme tabi tutulduğunda, iyon değişimi ve elektrostatik etkileşim vasıtasıyla zeolit yüzeyine adsorplanmaktadır. Çözeltiden uzaklaştırmak istenilen negatif yüklü iyon HDTMA-zeolitin pozitif yüklü ucuna elektrostatik etkileşimle bağlanarak çözeltiden uzaklaştırılmaktadır. Şekil 3.2'de HDTMA-zeolit oluşum mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3.2: HDTMA-zeolit Oluşum Mekanizması [42]

Şekil 3.2’de gösterildiği gibi, çözeltide bulunan negatif yüklü iyonun uzaklaştırılabilmesi için zeolit yüzeyine bağlanmış olan HDTMA’nın çift tabaka oluşturması gerekmektedir. Bu nedenle, zeolit yüzeyinde çift tabaka oluşumunun gerçekleştiği HDTMA konsantrasyonunun belirlenmesi gerekmektedir. Bu konsantrasyon değerini belirlemek amacıyla, zeolitin dış katyon değişim kapasitesi (ECEC) üzerinden hesaplanan farklı konsantrasyonlardaki HDTMA çözeltileri ile deneyler yapılmıştır.

3.1.4 Kullanılan Çözeltiler

Bor stok çözeltisi: 1000 mg/L’lik bor stok çözeltisi hazırlamak için 5,730 g H_3BO_3 tartılarak 1 L’lik balon jode saf su ile çözüldükten sonra su ilavesi ile hacmine tamamlanmıştır. Deneylerde stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

Sodyum klorür çözeltisi: 1 M’lık NaCl çözeltisi hazırlamak için 58,44 g NaCl tartılarak 1 L’lik balonjode saf su ile çözüldükten sonra hacmine tamamlanmıştır.

Hegzadesiltrimetilamonyum-bromür çözeltisi: Dış katyon değişim kapasitesi üzerinden yapılan hesaplamalarla değişik konsantrasyonlarda hegzadesiltrimetilamonyum-bromür çözeltileri hazırlanmıştır.

%15’lik Hegzadesiltrimetilamonyum-bromür çözeltisi: 0,0480 g HDTMA tartılarak bir miktar saf su ile bir behere konmuş ve köpük oluşumunu engellemek amacıyla karıştırıcıda yavaşça karıştırılmış, çözelti 1 L’lik balon jodeye aktarılmış ve saf su ile hacmine tamamlanmıştır.

%80'lik Hegzadesiltrimetilamonyum-bromür çözeltisi: 0,256 g HDTMA tartılarak bir miktar saf su ile bir behere konmuş ve köpük oluşumunu engellemek amacıyla karıştırıcıda yavaşça karıştırılmıştır. Çözelti 1 L'lik balon jojeye aktarılmış ve saf su ile hacmine tamamlanmıştır.

%100'lük Hegzadesiltrimetilamonyum-bromür çözeltisi: 0,32 g HDTMA tartılarak bir miktar saf su ile bir behere konmuş ve köpük oluşumunu engellemek amacıyla karıştırıcıda yavaşça karıştırılmıştır. Çözelti 1 L'lik balon jojeye aktarılmış ve saf su ile hacmine tamamlanmıştır.

%150'lik Hegzadesiltrimetilamonyum-bromür çözeltisi: 0,48 g HDTMA tartılarak bir miktar saf su ile bir behere konmuş ve köpük oluşumunu engellemek amacıyla karıştırıcıda yavaşça karıştırılmıştır. Çözelti 1 L'lik balon jojeye aktarılmış ve saf su ile hacmine tamamlanmıştır.

%300'lük Hegzadesiltrimetilamonyum-bromür çözeltisi: 0,96 g HDTMA tartılarak bir miktar saf su ile bir behere konmuş ve köpük oluşumunu engellemek amacıyla karıştırıcıda yavaşça karıştırılmıştır. Çözelti 1 L'lik balon jojeye aktarılmış ve saf su ile hacmine tamamlanmıştır.

Sodyum hidroksit çözeltisi: 0,01 N NaOH çözeltisi hazırlamak için 0,40 g NaOH tartılarak saf su eklenip 1 L'lik balonjojeye konmuş ve karıştırılarak maddenin çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra çözelti hacmine tamamlanmıştır.

Hidroklorik asit çözeltisi: 100 ml 0,1 M HCl çözeltisini hazırlamak için yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik HCl çözeltisinden 0,83 mL alınarak 100 mL'ye seyreltilmiştir.

3.2 Deneysel Yöntem

3.2.1 Amberlite IRA-743 Bor Spesifik Reçine ile Yapılan Kesikli Sistem Deneyleri

Amberlite IRA-743 reçinesi kullanılarak yapılan kesikli sistem deneylerinde adsorban miktarı, başlangıç çözelti konsantrasyonu ve pH gibi deneysel parametrelerin bor giderimi üzerine olan etkileri incelenmiştir.

3.2.1.1 Adsorban Miktarının Adsorbsiyona Etkisi

Adsorban miktarının bor giderimine etkisinin incelendiği deneylerde, çözeltinin başlangıç konsantrasyonu sabit tutulmuş ve bu amaçla 20 mg/L'lik bor çözeltisi hazırlanmıştır. 250 mL'lik erlenlerin içerisine 0,1-10 g arasında değişen miktarlarda Amberlite IRA-743 adsorbanı konulmuş ve üzerine 20 mg/L'lik bor çözeltisinden 50'şer mL eklenmiştir. Çözeltiler 24 saat süreyle çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda çözeltiler çalkalayıcıdan alınarak süzölmüş ve berrak çözeltideki bor konsantrasyonu tayin edilmiştir.

3.2.1.2 Başlangıç Çözelti Konsantrasyonunun Adsorbsiyona Etkisi

Başlangıç çözelti konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde 20, 40 ve 60 mg/L'lik bor stok çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir konsantrasyon değeri için adsorban miktarları da 0,1-10 g arasında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Belirlenen miktarlardaki adsorban üzerine 50 mL 20, 40 ve 60 mg/L'lik bor çözeltisi eklenmiş, çözelti 24 saat süreyle çalkalandıktan sonra süzölmüş ve berrak çözeltide bor tayini yapılmıştır.

3.2.1.3 pH'ın Adsorbsiyona Etkisi

Adsorban miktarı ve başlangıç çözelti konsantrasyonu deneylerinde çözelti pH'ları önceden ayarlanmamıştır. Çözeltilerin başlangıçtaki ve 24 saatlik karıştırma sonundaki pH değerleri okunmuştur.

pH'ın adsorpsiyona olan etkisini incelemek ve optimum çalışma pH'ını belirlemek amacıyla adsorban miktarı ve çözelti konsantrasyonu sabit tutularak pH deneyleri yapılmıştır. 0,5 g Amberlite IRA-743 adsorbanı 250 mL'lik erlenlere konmuş ve 50'şer mL 20 mg/L'lik bor çözeltisi eklenmiştir. Çözeltilerin pH'ları 2-10 arasında değiştirilmek üzere ayarlanmıştır. Daha sonra çözeltiler 24 saat karıştırılmıştır. Bu süre çözeltiler süzölmüş ve berrak çözeltideki bor miktarı tayin edilmiştir.

3.2.2 Amberlite IRA-743 Bor Spesifik Reçine ile Yapılan Sürekli Sistem Deneyleri

Amberlite IRA-743 bor spesifik reçinesi ile kolon sisteminde yapılan sürekli sistem deneylerinde yatak yüksekliği, besleme debisi ve başlangıç çözelti konsantrasyonu

gibi deneysel parametrelerin bor giderimine olan etkileri incelenmiştir. Deney sırasında incelenen parametreler Tablo 3.1’de belirtilmiştir.

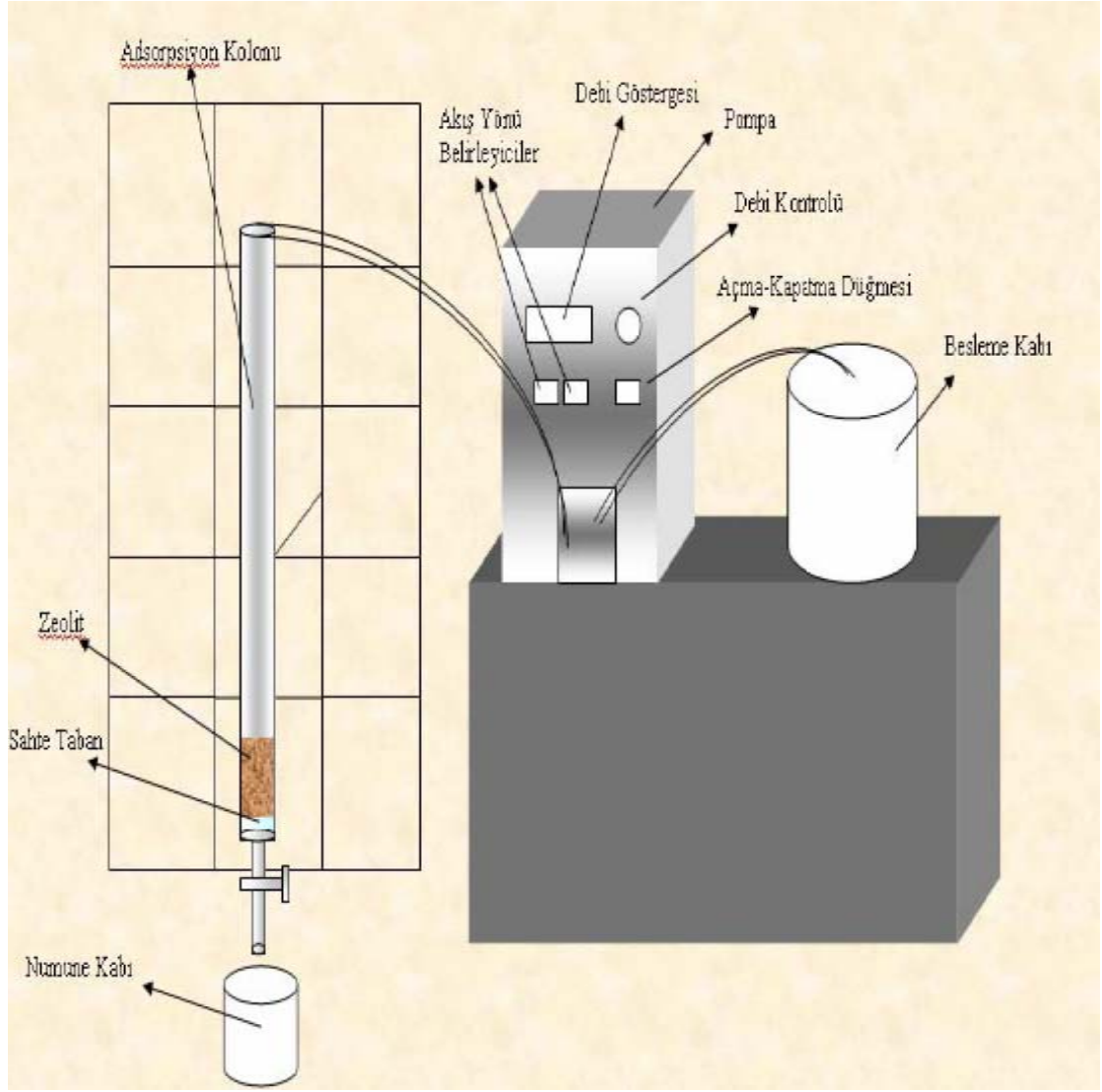
Tablo 3.1: Deneysel Çalışma Koşulları

Deney Numarası	Debi (mL/dakika)	Yatak Yük. (cm)	Stok Derişimi (mg/L)
A-1	3	4	820
A-2	7	4	820
A-3	15	4	820
A-4	7	6	820
A-5	7	8	820
A-6	7	8	2017

Amberlite IRA-743 bor spesifik iyon değıştirici reçine ile yapılan sürekli sistem deneylerinde çözülden giderilen bor miktarını tayin etmek amacıyla volumetrik yöntem ile bor tayini yapıldığı için kullanılan başlangıç çözelti konsantrasyonları kesikli sistemde kullanılanlardan daha yüksek seçilmiştir. Volumetrik yöntemde düşük konsantrasyonlarda hata oranı %3-5 arasında olduğundan yüksek konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır.

3.2.2.1 Deney Düzeneği

Sürekli sistem deneylerinde iç çapı 3,9 cm, yüksekliği 70,5 cm olan camdan yapılmış bir kolon kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.3’de gösterilmiştir.

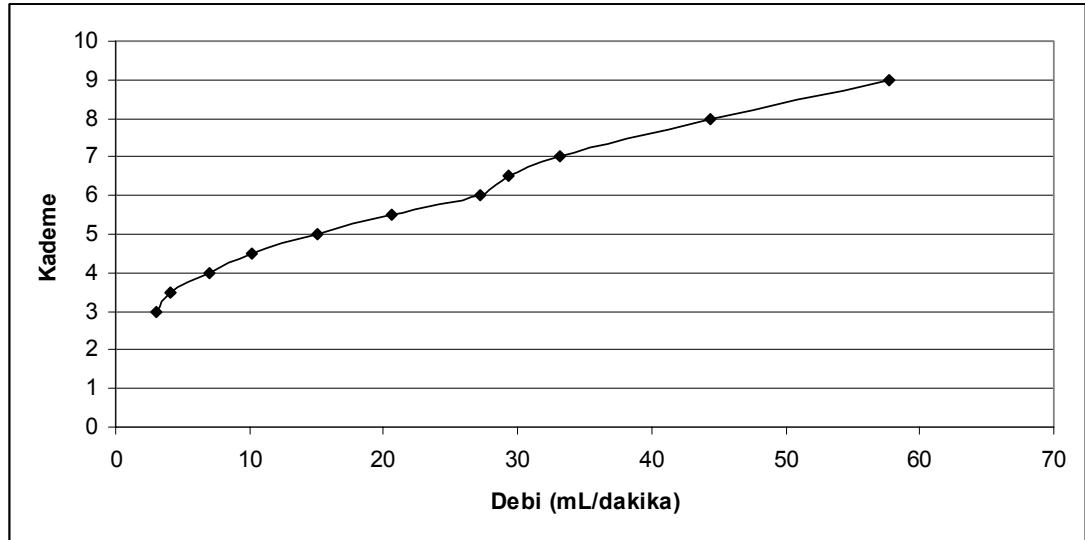


Şekil 3.3: Deney Düzenekinin Şematik Gösterimi

Çözelti beslemek amacıyla kullanılan peristaltik pompanın kalibrasyon değerleri Tablo 3.2’deki gibi elde edilmiş ve pompa kalibrasyon eğrisi Şekil 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Pompa Kalibrasyon Değerleri

Kademe	Zaman (dakika)	mL/dakika
3	33,30	3,00
3,5	24,73	4,04
4	14,29	7,00
4,5	9,88	10,12
5	6,66	15,00
5,5	4,87	20,55
6	3,68	27,15
6,5	3,42	29,27
7	3,02	33,15
8	2,25	44,44
9	1,73	57,69

**Şekil 3.4:** Pompa Kalibrasyon Eğrisi

3.2.2.2 Yatak Yüksekliğinin Adsorbsiyona Etkisi

Yatak yüksekliğinin adsorbsiyona olan etkisini incelemek için besleme debisi ve çözelti konsantrasyonu sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. 7 mL/dakika besleme debisi ve 820 mg/L'lik başlangıç çözelti konsantrasyonu kullanılarak 4, 6 ve 8 cm'lik yatak yükseklikleri için deneyler yapılmıştır. Belirlenen zaman aralıklarında örnek kabına çözelti toplanarak içindeki bor konsantrasyonu tayin edilmiştir.

3.2.2.3 Besleme Debisinin Adsorbsiyona Etkisi

4 cm yatak yüksekliği ve 820 mg/L’lik başlangıç konsantrasyonu kullanılarak 3, 7 ve 15 mL/dakika besleme debilerinin bor giderimine olan etkileri incelenmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında örnek kabına çözeltiler toplanarak içindeki bor konsantrasyonu tayin edilmiştir.

3.2.2.4 Başlangıç Çözelti Konsantrasyonunun Adsorbsiyona Etkisi

7 mL/dakika’lık besleme debisi ve 8 cm’lik yatak yüksekliği kullanılarak 820 mg/L ve 2017 mg/L’lik başlangıç çözelti konsantrasyonlarının bor giderimine olan etkileri incelenmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında örnek kabına çözeltiler toplanarak içindeki bor konsantrasyonu tayin edilmiştir.

3.2.3 HDTMA-Zeolit ile Yapılan Kesikli Sistem Deneyleri

Bu deneyler, doğal zeolitın sodyum formuna dönüştürölmesi, Na-zeolitın HDTMA-zeolite dönüştürölmesi ve elde edilen modifiye zeolitın adsorban olarak kullanıldığı deneyler çerçevesinde, adsorbsiyon parametrelerinin bor giderme verimine etkilerinin incelenmesi adımlarından oluşmaktadır. Ayrıca, doğal zeolit, Na-zeolit ve HDTMA-zeolit arasındaki yapısal farklılıkları incelemek üzere örneklerin X-Işınları difraktometresi ve SEM görüntüleri elde edilmiştir.

3.2.3.1 Na-Zeolit Eldesi

Doğal zeolit mineralinin yapısında Na, K, Ca ve Mg gibi değişebilir katyonlar bulunmaktadır. Zeolitın yapısının homoiyonik forma dönüştürölmesiyle daha sonra gerçeleştirilecek olan HDTMA adsorbsiyonunun daha hızlı ve kolay bir şekilde meydana gelmesi sağlanmaktadır. Bu nedenle, zeolit yüzeyi önce Na formuna dönüştürölerek HDTMA adsorbsiyonu için gerekli olan yapı elde edilmiştir.

Doğal zeolitın Na-zeolit formuna dönüşmesi için, 30 g zeolit tartılarak 1 L’lik balonjojeye konulur ve üzerine 500 mL 1 M’lık NaCl çözeltisi eklenerek 24 saat çalkalanmıştır. Bu süre sonunda, çözelti süzölerek uzaklaştırılmış ve katı üzerine 500 mL 1M NaCl çözeltisi ilave edilerek tekrar çalkalanmıştır. Bu işlem, üç defa tekrarlandıktan sonra katı, 500 mL distile su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutularak Na-zeolit elde edilmiştir.

3.2.3.2 Dış Katyon Değişim Kapasitesi (ECEC) ve Katyon Değişim Kapasitesinin (CEC) Belirlenmesi

HDTMA maddesi, zeolit yüzeyine iyon değişimi yöntemiyle bağlanmaktadır. ECEC'in belirlenmesinde molekül yapısının büyük olması sebebiyle HDTMA çözeltisi kullanılmıştır. Gözeneklerin içine girebilen ve burada tutunabilen madde miktarını belirleyebilmek içinse daha küçük molekül yapısına sahip olan $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ çözeltisi kullanılmıştır. Na-zeolitın dış yüzeyinde bulunan Na^+ iyonları HDTMA ile yer değiştirmiş, porların içinde bulunan Na^+ iyonları ise NH_4^+ iyonlarıyla yer değiştirmiştir. HDTMA maddesinin molekül yapısı büyük olduğundan zeolit yapısındaki porların içine giremeyecek ve dış yüzeyinde tutunacaktır. Bu nedenle, kaplanan HDTMA çözelti konsantrasyonunun belirlenmesi için dış katyon değişim kapasitesinin (ECEC) belirlenmesi gerekmektedir.

Dış katyon değişim kapasitesinin belirlenebilmesi için 4,0 g Na-zeolit 250 mL 0,015 M'lık HDTMA çözeltisi ile 24 saat çalkalandıktan sonra çözelti süzölmüş ve çözelti içindeki Na^+ iyonu konsantrasyonunun belirlenmesi için atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Katı, 0,015 M HDTMA çözeltisi ile iki kez yıkanmış ve daha sonra %95'lik $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ çözeltisi ile bir defa yıkanmıştır.

Katyon değişim kapasitesinin (CEC) belirlenebilmesi için etanol ile yıkanmış olan Na-zeolit üç defa 1 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ çözeltisi ile yıkanmış ve süzöntü içindeki Na iyonu konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Dış katyon değişim kapasitesi ile belirlenen Na^+ iyonu konsantrasyonu ile, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ çözeltisiyle işleme tabi tutulması sonucu oluşan çözeltinin Na^+ iyonu konsantrasyonunun toplanmasıyla zeolitın katyon değişim kapasitesi elde edilmiştir.

3.2.3.3 HDTMA-Zeolit Eldesi

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak olan HDTMA-zeolitleri elde etmek için elde edilen ECEC değerinin üzerinden, kullanılmak istenen HDTMA çözelti konsantrasyonları hesaplanmaktadır. 30 g Na-zeolit üzerine 600 mL ECEC'in %15'i alınarak hazırlanan HDTMA-çözeltisi eklenmiştir. 24 saat süreyle çalkalandıktan sonra çözelti süzölmüş ve katı oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Aynı işlemler %80, %100, %150 ve %300'lük HDTMA-zeolitlerin elde edilmesinde de kullanılmıştır.

3.2.3.4 HDTMA Sorpsiyonunun Belirlenmesi

HDTMA sorpsiyon izoterminin elde edilmesi için 1 g Na-zeolit tartılarak 250 mL'lik erlene konulmuş ve 20 mL %15'lik HDTMA çözeltisi eklenmiştir. Çözelti 24 saat süreyle karıştırılmış ve bu süre sonunda süzölmüştür. Başlangıç çözeltisine ve süzöntüye TOC analizi yapılarak içindeki karbon miktarı belirlenmiş ve buradan HDTMA sorpsiyon yüzdesi hesaplanmıştır. Aynı işlemler %80, %100, %150 ve %300'lük HDTMA çözeltilerine de uygulanmış ve HDTMA sorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

3.2.3.5 Optimum HDTMA Çözelti Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Adsorbsiyon deneylerinde kullanılacak olan HDTMA-zeolit için optimum HDTMA çözelti konsantrasyonunun belirlenmesi gerekmektedir. Katı yüzeylerinde iyonik sürfaktanların adsorbsiyonu, güçlü iyonik bağlarla katı-sıvı ara yüzeyinde bir tek tabakanın oluşumuyla meydana gelmektedir. Sürfaktan konsantrasyonu, misel oluşumunun fark edildiği konsantrasyon olan kritik misel konsantrasyonuna eşit veya daha az olursa katı yüzeyinde tek tabaka oluşmaktadır. Sürfaktan konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonundan fazla olduğunda sürfaktan moleküllerinin hidrofobik zincirleri çift tabaka oluşturmak veya hemimisel kümeleri oluşturmak üzere birleşmektedirler [43]. Bu nedenle, yüksek verimde bor giderimi sağlamak için, kritik misel konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonda çalışmak gerekmektedir.

Optimum HDTMA çözelti konsantrasyonunun belirlenebilmesi için ECEC'in %15, %80, %100, %150 ve %300'ü olacak şekilde hazırlanan HDTMA-zeolitlerden 1'er g tartılarak 250 mL'lik erlenlere konulmuş ve 50'şer mL 10 mg/L'lik bor çözeltisi eklenmiştir. Çözeltilerin pH'ı 8,5'a ayarlanmış ve 24 saat süreyle çalkalanmıştır. Bu süre sonunda çözeltiler süzölmüş ve süzöntülerin içindeki bor konsantrasyonu tayin edilmiştir.

3.2.3.6 pH'ın Adsorbsiyona Etkisi

1'er g %100'lük HDTMA-zeolit tartılmış ve 250 mL'lik erlene konulmuştur. Üzerine 50'şer mL 10 mg/L'lik bor çözeltisi eklenerek pH'lar 2; 4; 5; 6; 7; 8; 8,50; 9; 9,50; 10 ve 12 olarak ayarlanmıştır. Çözeltiler 24 saat süreyle çalkalanmış ve bu süre sonunda süzölerek çözeltinin içinde kalan bor miktarı tayin edilmiştir.

3.2.3.7 Adsorban Miktarının Adsorbsiyona Etkisi

10 mg/L'lik bor çözeltisinden 50'şer mL alınarak 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1; 2; 5; 7 ve 10 g tartılmış olan %100'lük HDTMA-zeolitin üzerine eklenmiştir. Çözeltilerin pH'ları 8,5'a ayarlanmış ve 24 saat süreyle çalkalanmıştır. Bu süre sonunda çözeltiler süzölmüş ve berrak çözeltilerin içinde kalan bor konsantrasyonu tayin edilmiştir.

3.2.3.8 Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorbsiyona Etkisi

Erlenlere 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1; 2; 5; 7 ve 10 g olarak tartılan %100'lük HDTMA-zeolit konularak, 50'şer mL 10 mg/L'lik bor çözeltisi eklenmiş ve çözeltilerin pH'ları 8,5'a ayarlanmıştır. Çözeltiler 24 saat süreye çalkalanmış ve bu sürenin sonunda çözeltiler süzölerek berrak çözeltideki bor konsantrasyonu tayin edilmiştir. Aynı işlemler 20 ve 40 mg/L'lik bor çözeltileri için tekrarlanmıştır.

3.2.4 HDTMA-Zeolit ile Yapılan Sürekli Sistem Deneyleri

Sürekli sistem deneylerinde, partiköl boyutu 0,5-1,5 mm olan Manisa-Gördes'den alınan doğal zeolit kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, doğal zeolitin Na formuna dönüştürölmesi, Na-zeolitin HDTMA-zeolite dönüştürölmesi ve elde edilen modifiye zeolitin adsorban olarak kullanıldığı sürekli sistem deney çalışmalarında yatak yüksekliği, besleme debisi ve başlangıç çözelti konsantrasyonunun bor giderimine olan etkileri incelenmiştir. Doğal zeolitin Na⁺ formuna dönüştürölmesi ve HDTMA-zeolit eldesi Bölüm 3.2.3.1 ve 3.2.3.3'de belirtildiği şekilde hazırlanmıştır. Deney sırasında incelenen parametreler Tablo 3.3'de belirtilmiştir.

Tablo 3.3: Deneyssel Çalışma Koşulları

Deney Numarası	Debi (mL/dakika)	Yatak Yük. (cm)	Başlangıç Çözelti Konsantrasyonu (mg/L)
A-1	4	10	40
A-2	7	10	40
A-3	16	10	40
A-4	4	5	40
A-5	4	7	40
A-6	4	10	80

3.2.4.1 Deney Düzeneği

Sürekli sistem deneylerinde iç çapı 1,9 cm, yüksekliği 20 cm olan camdan yapılmış bir kolon kullanılmıştır. Deney düzeneği şekil 3.3’de gösterildiği gibidir.

3.2.4.2 Yatak Yüksekliğinin Adsorbsiyona Etkisi

Başlangıç çözelti konsantrasyonu ve besleme debisi sabit tutularak sürekli sistemde yatak yüksekliğinin adsorbsiyona etkisi incelenmiştir. 4 mL/dakika besleme debisi ve 40 mg/L’lik başlangıç çözelti konsantrasyonu kullanılarak 5, 7 ve 10 cm’lik yatak yükseklikleri için deneyler yapılmıştır. Belirlenen zaman aralıklarında örnek kabına çözelti toplanarak içindeki bor konsantrasyonu tayin edilmiştir.

3.2.4.3 Besleme Debinin Adsorbsiyona Etkisi

Başlangıç çözelti konsantrasyonu ve yatak yüksekliği sabit tutularak besleme debisinin adsorbsiyona olan etkileri incelenmiştir. 40 mg/L’lik başlangıç çözelti konsantrasyonu ve 10 cm’lik yatak yüksekliği kullanılarak 4, 7 ve 16 mL/dakika’lık besleme debilerinin bor giderimine olan etkileri incelenmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında örnek kabına çözelti toplanarak içindeki bor konsantrasyonu tayin edilmiştir.

3.2.4.4 Başlangıç Çözelti Konsantrasyonunun Adsorbsiyona Etkisi

4 mL/dakika’lık besleme debisi ve 10 cm’lik yatak yüksekliği kullanılarak 40 mg/L ve 80 mg/L’lik başlangıç çözelti konsantrasyonlarının bor giderimine olan etkileri incelenmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında örnek kabına çözelti toplanarak içindeki bor konsantrasyonu tayin edilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Amberlite IRA-743 Bor Spesifik Reçine ile Yapılan Kesikli Sistem Deneyleri

4.1.1 Adsorban Miktarının Adsorbsiyona Etkisi

Adsorbanın etkin ve ekonomik kullanımının sağlanabilmesi için uygun katı/sıvı oranının belirlenmesi gereklidir. Bu amaçla, 250 mL’lik erlenlerin içerisine 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1; 2; 5; 7 ve 10 g olarak tartılan Amberlite IRA-743 adsorbanı konulmuş ve üzerine 20 mg/L’lik bor çözeltisinden 50’şer mL eklenmiştir. Çözeltiler 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda çözeltiler çalkalayıcıdan alınarak süzölmüş ve berrak çözeltideki bor konsantrasyonu tayin edilmiştir. Elde edilen bu konsantrasyon değeri denge konsantrasyonudur. Kütle dengesi kurularak reçinenin birim gramı başına tutulan bor miktarı (q) hesaplanmıştır. Eşitlik 4.1 ve 4.2’de adsorbanın birim gramı başına tutulan bor miktarı (q) ve adsorbsiyon yüzdesi hesaplamaları gösterilmiştir.

$$q = \frac{(c_o - c_e)}{m} \times V \quad (4.1)$$

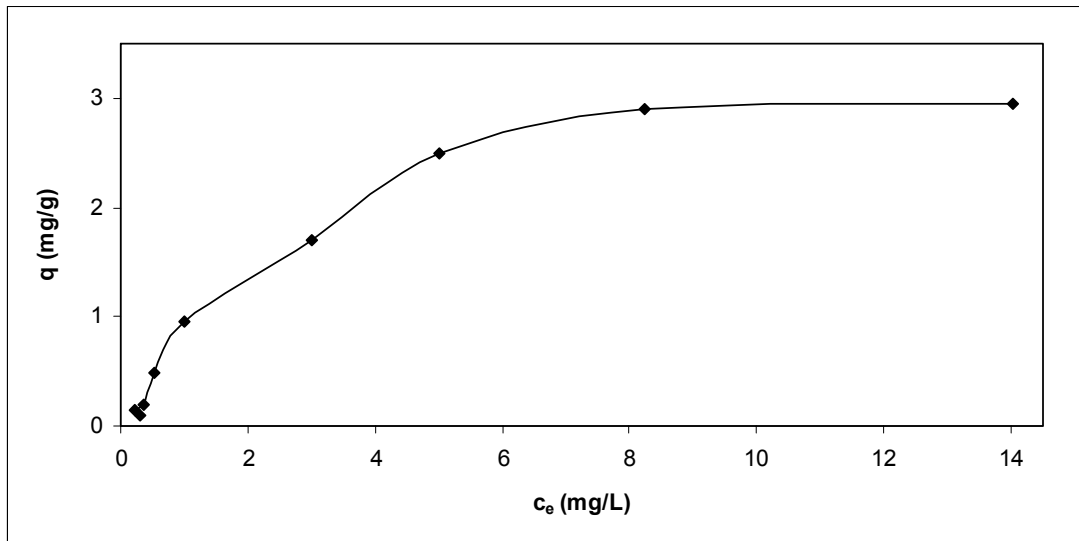
$$\%Adsorpsiyon = \frac{(c_o - c_e)}{c_o} \times 100 \quad (4.2)$$

Burada, c_o çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L), c_e çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L), m kullanılan adsorban miktarı (g) ve V çözeltinin hacmini (L) ifade etmektedir. Eşitlik 4.1 ve 4.2 kullanılarak reçinenin birim gramı başına bor tutma miktarları ve adsorbsiyon yüzdeleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

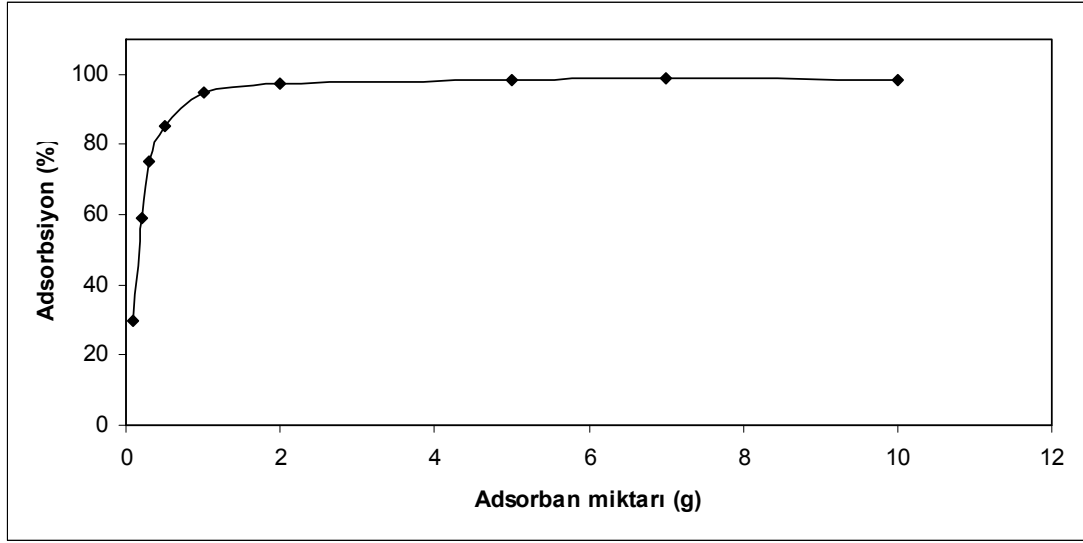
Tablo 4.1: Adsorban Miktarının Adsorbsiyona Etkisi

Amberlite miktarı, [m (g)]	Çözeltide kalan bor miktarı, [c _e (mg/L)]	Tutunma miktarı, [q (mg/g)]	Adsorbsiyon (%)
0,1	14,03	2,95	29,85
0,2	8,25	2,90	58,75
0,3	5	2,50	75,15
0,5	3	1,70	85,09
1,0	1	0,95	95,03
2,0	0,54	0,49	97,33
5,0	0,35	0,20	98,26
7,0	0,23	0,14	98,86
10,0	0,31	0,10	98,46

Yukarıda belirtilen değerlerden de görülebileceği gibi, adsorban miktarı arttıkça bir gram adsorbanın tuttuğu bor miktarı artmış ve dolayısıyla adsorbsiyon yüzdesinde de artış görülmüştür. Adsorban miktarının artması, adsorban üzerindeki adsorplayıcı sitelerin artmasına neden olmakta, dolayısıyla, daha fazla maddenin uzaklaşmasını sağlamaktadır. Kullanılan adsorbanın birim gram başına bor tutma miktarını ifade edebilmek amacıyla Şekil 4.1’de 20 mg/L’lik bor çözeltisi için çizilmiş olan adsorbsiyon izoterm grafiği verilmiştir.

**Şekil 4.1:** 20 mg/L Bor Çözeltisi için İzoterm Grafiği

Ayrıca, Şekil 4.2’de kullanılan adsorban miktarına karşılık adsorbsiyon yüzdeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Adsorbsiyon-Adsorban Miktarı Grafiği

Bu veriler ışığında, adsorban miktarı arttıkça bor giderim yüzdesinde de artış görülmüştür. Elde edilen değerler literatür verileri ile uyumluluk göstermektedir [38].

4.1.2 Başlangıç Çözelti Konsantrasyonunun Adsorbsiyona Etkisi

Başlangıç çözelti konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde 20, 40 ve 60 mg/L’lik bor stok çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir konsantrasyon değeri için adsorban miktarları da 0,1-10g arasında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Belirlenen miktarlardaki adsorban üzerine 50 mL 20, 40 ve 60 mg/L’lik bor çözeltisi eklenmiş, çözelti 24 saat süreyle çalkalandıktan sonra süzölmüş ve berrak çözeltide bor tayini yapılmıştır.

Her bir konsantrasyon değeri için Eşitlik 4.1 ve 4.2 kullanılarak adsorbanın birim gramı başına tutulan bor miktarı ve adsorbsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Tablo 4.2 ve 4.3’de gösterilmiştir. 20 mg/L konsantrasyon için yapılan deney sonuçları Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

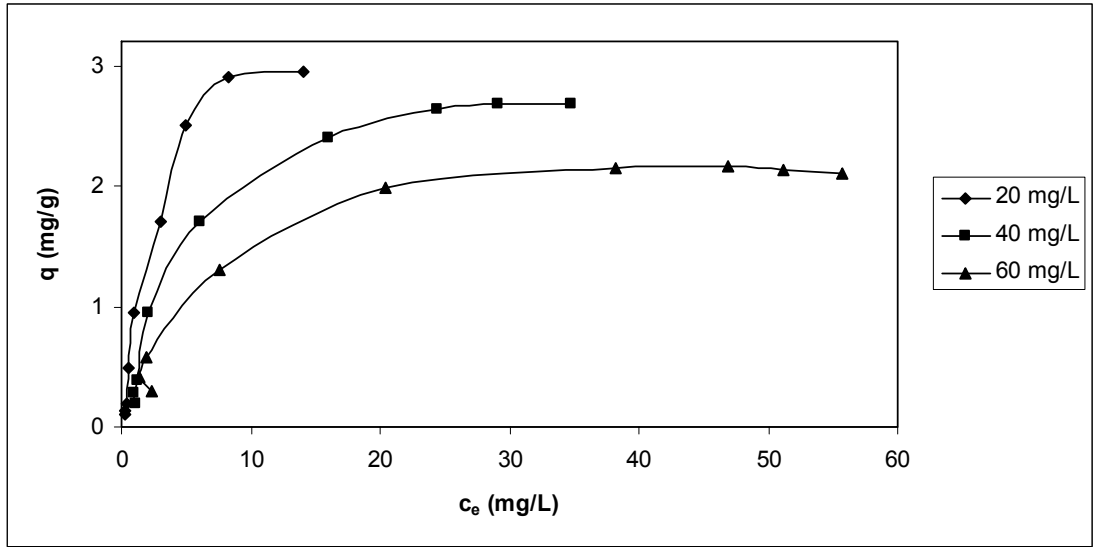
Tablo 4.2: 40 mg/L Bor Çözeltisi ile Gerçekleştirilen Adsorbsiyona Ait Bulgular

Amberlite miktarı, [m (g)]	Çözeltide kalan bor miktarı, [c _e (mg/L)]	Tutunma miktarı, [q (mg/g)]	Adsorbsiyon (%)
0,1	34,72	2,68	13,85
0,2	29,15	2,68	27,66
0,3	24,48	2,64	39,25
0,5	15,99	2,40	60,33
1,0	6,10	1,71	84,86
2,0	2,07	0,95	94,87
5,0	1,30	0,39	96,78
7,0	1,02	0,28	97,46
10,0	1,08	0,19	97,33

Tablo 4.3: 60 mg/L Bor Çözeltisi ile Gerçekleştirilen Adsorbsiyona Ait Bulgular

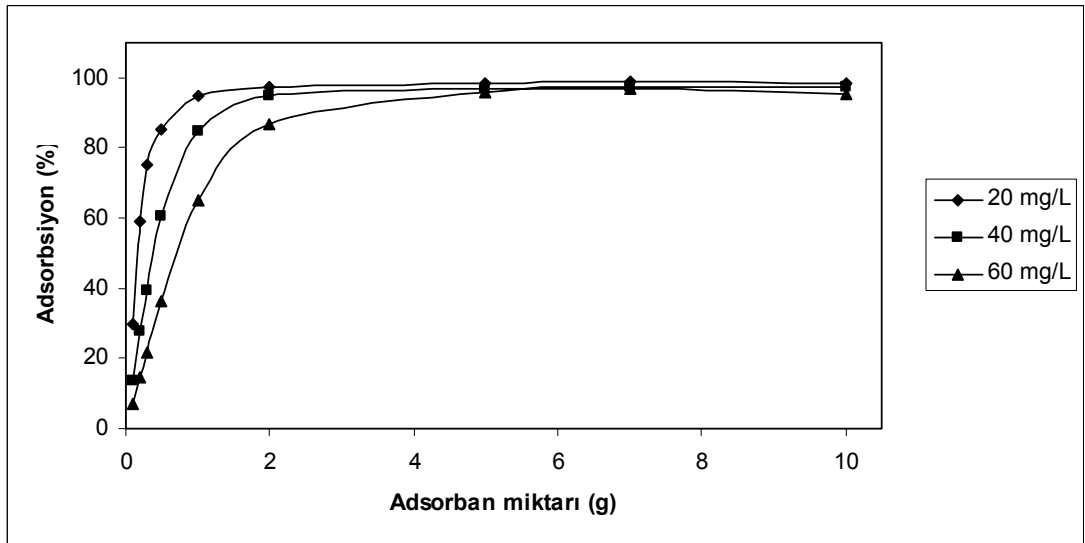
Amberlite miktarı, [m (g)]	Çözeltide kalan bor miktarı, [c _e (mg/L)]	Tutunma miktarı, [q (mg/g)]	Adsorbsiyon (%)
0,1	55,67	2,10	7,15
0,2	51,20	2,13	14,54
0,3	46,96	2,16	21,54
0,5	38,16	2,15	36,09
1,0	20,48	1,98	65,30
2,0	7,60	1,31	86,58
5,0	1,88	0,58	96,04
7,0	1,36	0,41	96,89
10,0	2,29	0,29	95,36

20, 40 ve 60 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonları için izoterm grafikleri oluşturulmuş ve Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3: 20, 40 ve 60 mg/L Başlangıç Çözelti Konsantrasyonları için Elde Edilen İzotermeler

Ayrıca, Şekil 4.4’de kullanılan adsorban miktarına karşılık adsorbsiyon yüzdeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Adsorbsiyon-Adsorban Miktarı Grafiği

Şekil 4.4’den de görülebileceği gibi, başlangıç çözelti konsantrasyonunun artması bor giderim yüzdesinde azalmaya neden olmuştur. Literatür verileriyle, deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında, benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür [45].

4.1.3 İzoterm Modellerinin Belirlenmesi

4.1.3.1 Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izoterm modeli, tek tabakada gerçekleşen adsorbsiyon için geçerli olan bir izoterm modelidir. Langmuir izotermi, çözültiden uzaklaştırılmak istenen iyonun adsorban üzerinde bulunan homojen bölgelere adsorblanmasına dayanır. Adsorban üzerindeki tek tabakada yer alan bölgeler, uzaklaştırılmak istenen iyonla tutulduğunda bu sitede artık iyon değişimi işlemi gerçekleşmemektedir. Langmuir izoterm modelini ifade eden denklem Eşitlik 4.3’de gösterilmiştir.

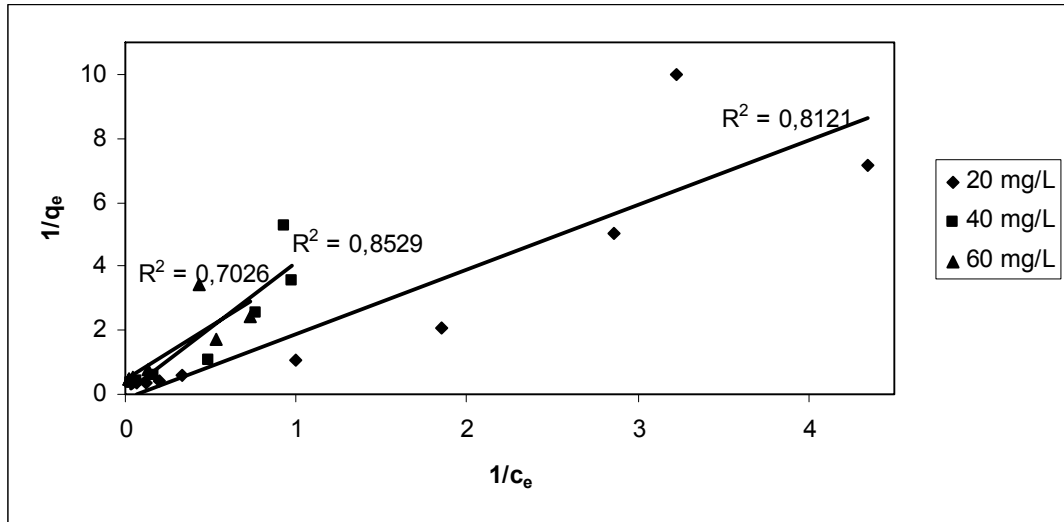
$$q_e = \frac{Q^o b c_e}{1 + b c_e} \quad (4.3)$$

Burada, Q^o katı yüzünde tamamen bir tek tabaka oluşumunda birim adsorban kütlesi başına adsorblanmış maddenin kütle ya da mol miktarı (mg/g), b adsorbsiyon enerjisiyle ilgili bir sabit (L/mg), c_e çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L) ve q_e birim adsorban kütlesi başına tutulan madde miktarını (mg/g) göstermektedir.

Eşitlik 4.3’de verilmiş olan formülün lineerleştirilmiş şekli Eşitlik 4.4’de gösterilmiştir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^o} + \frac{1}{b Q^o} \times \frac{1}{c_e} \quad (4.4)$$

20, 40 ve 60 mg/L’lik başlangıç çözelti konsantrasyonları için lineerleştirilmiş Langmuir izoterm eşitliğini kullanarak elde edilen grafikler Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Elde edilen R^2 değerleri, 20, 40 ve 60 mg/L konsantrasyon değerleri için sırasıyla, 0,81; 0,85 ve 0,70’dir.



Şekil 4.5: 20, 40 ve 60 mg/L Başlangıç Çözelti Konsantrasyonları için Langmuir İzotermi

4.1.3.2 Freundlich İzoterm Modeli

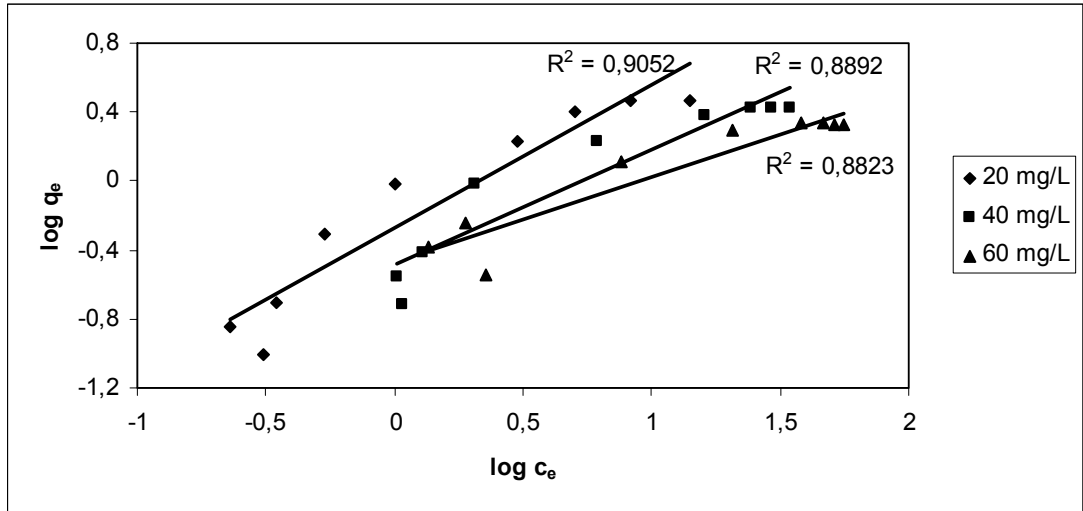
Freundlich izoterm modeli, çok tabakalı ve heterojen yüzeylerde gerçekleşen ideal olmayan adsorbsiyonlar için geçerli bir modeldir. Freundlich izoterm modelini ifade eden denklem Eşitlik 4.5’de gösterilmiştir.

$$q_e = K_F \times c_e^{1/n} \quad (4.5)$$

Burada, K_F adsorban üzerinde gerçekleşen adsorbsiyon ile ilgili bir sabit, c_e çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L), n adsorbsiyon kuvvetinin fonksiyonuyla ilgili bir sabit ve q_e birim adsorban kütlesi başına tutulan madde miktarını (mg/g) göstermektedir. Eşitlik 4.5’de verilen formülün lineerleştirilmiş hali Eşitlik 4.6’da gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (4.6)$$

20, 40 ve 60 mg/L’lik başlangıç çözelti konsantrasyonları için lineerleştirilmiş Freundlich izoterm eşitliğini kullanarak elde edilen grafikler Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: 20, 40 ve 60 mg/L Başlangıç Çözelti Konsantrasyonları için Freundlich İzotermi

Elde edilen R^2 değerleri, 20, 40 ve 60 mg/L konsantrasyon değerleri için sırasıyla, 0,90; 0,89 ve 0,88'dir. Elde edilen veriler ışığında, yapılan kesikli deney sonuçlarının Freundlich izoterm modeline daha çok uygunluk gösterdiği görülmüştür.

4.1.4 pH'ın Adsorbsiyona Etkisi

Amberlite IRA-743 reçinesi ile yapılmış olan adsorban miktarı ve başlangıç çözelti konsantrasyonu deneylerinde, çözelti pH'ları önceden ayarlanmamış, ancak deneye başlamadan önce ve deney süresi sonundaki pH değerleri ölçülmüştür. Çözeltilerin 24 saatlik karıştırılmadan önceki ve sonraki pH değerleri Tablo 4.4, 4.5 ve 4.6'da gösterilmektedir.

Tablo 4.4: 20 mg/L için pH Ölçümleri

Amberlite Miktarı (g)	pH (Adsorbsiyondan önce)	pH (24 saat sonra)
0,10	5,53	4,44
0,21	6,25	5,13
0,30	5,85	4,41
0,51	5,98	5,51
1,00	6,09	7,16
2,01	6,67	7,45
5,04	6,86	8,96
7,10	7,15	9,07
10,11	7,01	8,93

Tablo 4.5: 40 mg/L için pH Ölçümleri

Amberlite Miktarı (g)	pH (Adsorbsiyondan önce)	pH (24 saat sonra)
0,10	5,25	4,35
0,21	4,27	3,09
0,30	4,51	3,38
0,51	4,73	3,49
1,00	5,12	3,87
2,01	5,42	4,60
5,03	6,24	6,02
7,05	6,47	7,23
10,11	6,85	8,19

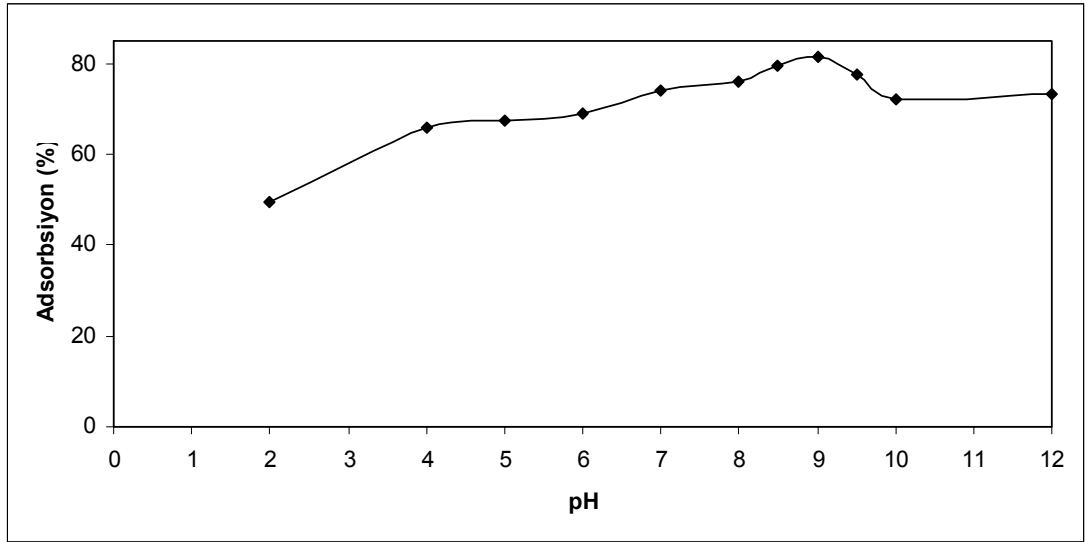
Tablo 4.6: 60 mg/L için pH Ölçümleri

Amberlite Miktarı (g)	pH (Adsorbsiyondan önce)	pH (24 saat sonra)
0,10	6,40	6,55
0,21	6,45	4,98
0,30	6,40	7,00
0,51	6,30	4,72
1,00	6,20	4,80
2,01	6,10	5,50
5,04	6,40	5,90
7,10	6,60	7,20
10,11	6,70	8,00

Tablolardan da görüleceği gibi, 24 saatlik karıştırma sonrasında çözeltilerin pH değerleri 8-9 arası değerlere ulaşmaktadır.

Yapılan pH deneylerinde optimum çalışma pH'ını belirlemek amacıyla, çözelti konsantrasyonu ve adsorban miktarı sabit tutularak deneyler yapılmıştır.

Deney çözeltileri 0,5 g Amberlite IRA-743 ve 50 mL 20 mg/L'lik bor çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH değerleri 2-12 arasında değiştirilmiştir. 24 saat süreyle karıştırılan çözeltiler süzölmüş ve berrak çözeltilerdeki bor konsantrasyonları ölçölmüştür. Şekil 4.7'de pH ile adsorbsiyon yüzdesi arasındaki ilişki gösterilmiştir. Elde edilen veriler ışığında optimum pH değerinin 8,5-9 aralığında olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu değer literatür verileriyle uyum sağlamaktadır [38].



Şekil 4.7: Adsorbsiyon-pH Grafiği

4.2 Amberlite IRA-743 Bor Spesifik Reçine ile Yapılan Sürekli Sistem Deneyleri

Sabit yataklı kolonda dönüm noktası grafiği elde etmek için çıkış konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonuna oranının (C/C_0) zamanla ya da kolona gönderilen çözelti hacmiyle olan ilişkisi belirlenmelidir [44]. Maksimum kolon kapasitesi (q_{top}), besleme debisi ve başlangıç çözelti konsantrasyonu için zamana karşı belirlenen bor konsantrasyonunun grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğrinin altında kalan alanın Eşitlik 4.7 ile hesaplanmasıdır.

$$q_{top} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=top} c_{ad} dt \quad (4.7)$$

Burada, q_{top} maksimum kolon kapasitesi (mg), c_{ad} adsorblanmış madde miktarı (mg/L), t_{top} toplam akış zamanı (dakika), Q hacimsel debi (mL/dakika) ve A dönüm eğrisi altında kalan alanı ifade etmektedir.

Deneyssel olarak giderilen bor miktarı (q_{edeney} , mg/g); Eşitlik 4.7'den hesaplanan maksimum kolon kapasitesinin yatakta kullanılan birim kuru amberlit miktarına (X , g) bölünmesiyle Eşitlik 4.8'de görüldüğü gibi hesaplanır.

$$q_{edeney} = \frac{q_{top}}{X} \quad (4.8)$$

Kolona gönderilen toplam bor miktarı (W , mg) ise;

$$W = \frac{C_o Q t_{top}}{1000} \quad (4.9)$$

şeklinde hesaplanır. Kolonun tutma yüzdesi (Y), maksimum kolon kapasitesinin (q_{top}), kolona gönderilen toplam bor miktarına (W) bölünmesiyle Eşitlik 4.10'daki gibi bulunur.

$$Y = \left(\frac{q_{top}}{W} \right) \times 100 \quad (4.10)$$

Başarılı bir adsorbsiyon kolon prosesi tasarımı, iyi bir zaman-derişim veya dönme noktası eğrisi tahmini ile mümkündür. Böylece kolonun dinamik davranışını ifade edebilmek için çok farklı kinetik modeller geliştirilmiştir. Adsorbsiyon prosesinin tahmini için geliştirilen modellerden en yaygın kullanılanları Thomas ve BDST (Bed Depth Service Time) Modelleridir [44].

4.2.1 Thomas Modelinin Uygulanması

Thomas model denklemi Eşitlik 4.11'de gösterilmiştir.

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp[k_{Th} / Q(q_o X - C_o V_{eff})]} \quad (4.11)$$

Burada, k_{Th} Thomas hız sabiti (mL/dakika*mg), q_o maksimum katı faz derişimi (mg/g), X kolondaki adsorban miktarı (g), V_{eff} kolon çıkışındaki çözelti hacmi (mL), C_o başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/L), C kolonu terk eden çözelti konsantrasyonu (mg/L) ve Q besleme debisi (mL/dakika) olarak ifade edilmiştir.

Maksimum katı faz derişiminin (q_o) farklı yatak yüksekliklerinde belirlenebilmesi için Eşitlik 4.11'de verilen Thomas denklemi lineerleştirilerek Eşitlik 4.12 elde edilmiştir.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_o X}{Q} - \frac{k_{Th} C_o V_{eff}}{Q} \quad (4.12)$$

Bu modelin uygulanmasında V_{eff} değerlerine karşılık $\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right)$ değerleri grafiğe

geçirilir. Elde edilen doğrunun eğimi $\frac{k_{Th} C_o}{Q}$, kayımı ise $\frac{k_{Th} q_o X}{Q}$ ifadelerine eşit

olur. İlk olarak elde edilen eğim ve bilinen başlangıç derişimi ve debi yardımıyla k_{Th} parametresi bulunur. Daha sonra da bu parametre ve elde edilen kayım, ayrıca bilinen debi ve adsorban miktarları yardımıyla q_o parametresi bulunur. Böylece Thomas Modeli'ne ait iki parametre belirlenmiş olur [45,46].

4.2.2 BDST (Bed Depth Service Time) Modelinin Uygulanması

BDST Modeli'ni ifade eden eşitlik Eşitlik 4.13'de ifade edilmiştir.

$$C_o t = \frac{N_o h}{u} - \frac{1}{K} \ln \left(\frac{C_o}{C_t} - 1 \right) \quad (4.13)$$

Burada, C_o başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/L), t zaman (dakika), N_o adsorban kapasitesi (mg/L), h yatak yüksekliği (cm), u hız (cm/dakika), K sabit (mL/mg*dakika), C_t t zamanındaki çözelti konsantrasyonu (mg/L) olarak ifade edilmiştir.

Bu model yardımıyla ilgili parametrelerin belirlenebilmesi için Eşitlik 4.13 lineerleştirilerek Eşitlik 4.14 elde edilmiştir.

$$\ln \left(\frac{C_o}{C_t} - 1 \right) = \frac{KN_o h}{u} - KC_o t \quad (4.14)$$

Zamana karşı $\ln \left(\frac{C_o}{C_t} - 1 \right)$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve elde edilen fonksiyon

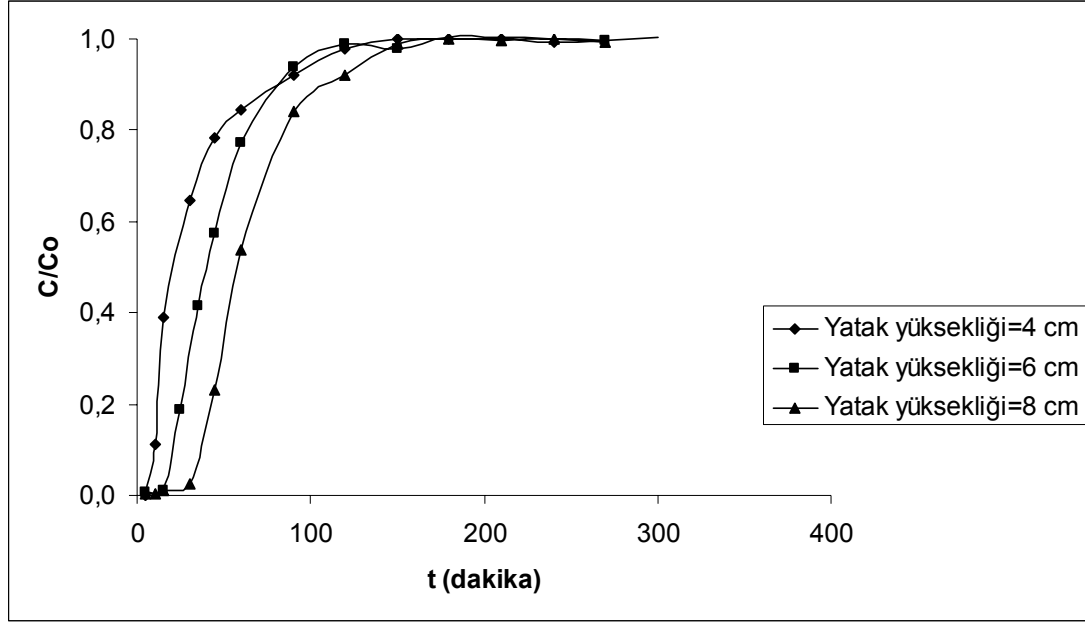
lineerleştirilerek doğrunun eğimi $-KC_o$ ve kayımı $\frac{KN_o h}{u}$ olarak bulunmuştur. İlk

olarak elde edilen eğim ve bilinen başlangıç derişimi yardımıyla K parametresi belirlenmiştir. Daha sonra da bu parametre ve elde edilen kayım, ayrıca bilinen yatak yüksekliği ve çizgisel hız yardımıyla adsorbanın kapasitesi (N_o) hesaplanmıştır.

Böylece BDST Modeli'ne ait parametreler belirlenmiştir [47].

4.2.3 Yatak Yüksekliğinin Adsorbsiyona Etkisi

Yatak yüksekliğinin etkisinin gözlemlenebilmesi için başlangıç derişimi (820 ppm) ve besleme debisi (7 mL/dakika) sabit tutularak yatak yükseklikleri 4, 6 ve 8 cm olacak şekilde değiştirilmiştir.



Şekil 4.8: Farklı Yatak Yükseklerinde Dönüm Noktası Eğrileri

Şekil 4.8'den görüldüğü gibi, yatak yüksekliği arttıkça eğrilerin eğimleri nispeten azalmaktadır. Bunun sonucu olarak Eşitlik 4.1'de verilen maksimum kolon kapasitesi (q_{top}), Tablo 4.7'dan da görülebileceği gibi yatak yüksekliği arttıkça artış göstermektedir. 4, 6 ve 8 cm yatak yükseklikleri için dönüm noktaları sırasıyla, 10 dakika (0,11 mg/L), 15 dakika (0,012 mg/L) ve 30 dakika (0,03 mg/L) iken doygunluğa erişme zamanları ise 150 dakika, 180 dakika ve 210 dakikadır. Artan yatak yüksekliğiyle dönüm noktasına ve doygunluğa ulaşma sürelerinin artması, ortamdaki adsorban miktarının ve buna bağlı olarak adsorbandaki bor bağlayan sitelerin artmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.7: Farklı Yatak Yüksekliklerinde BDST Model Parametrelerinin Belirlenmesi

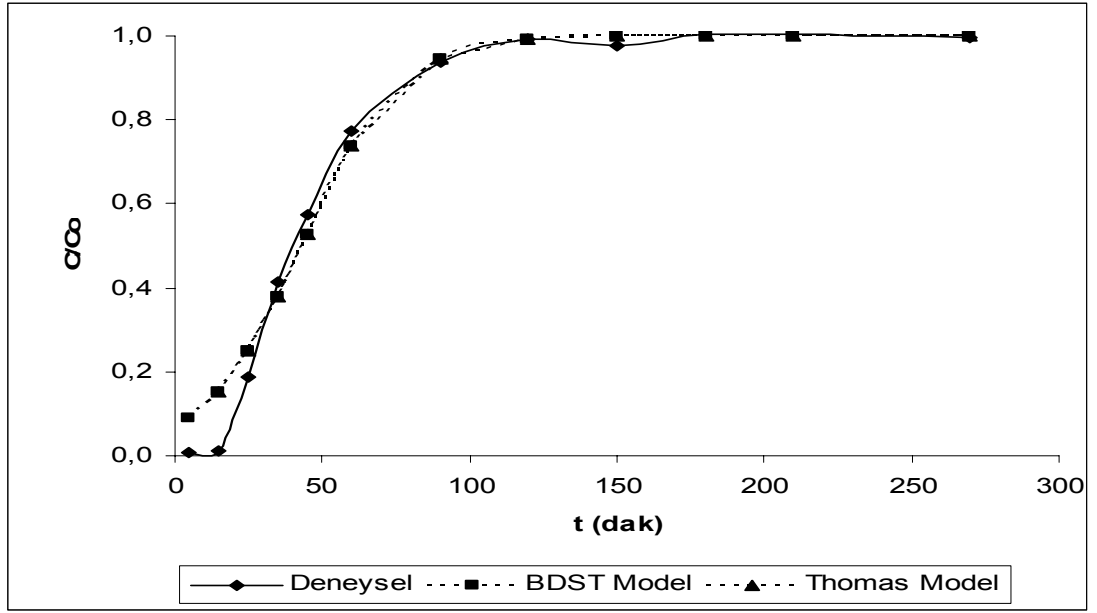
Set	C_o (mg/L)	h (cm)	Q (mL/dak)	u (cm/dak)	K (mL/mg*dak)	N_o (mg/L)	R^2
A-2	820	4	7	0,61	0,055	3673	0,89
A-4	820	6	7	0,61	0,076	3499	0,99
A-5	820	8	7	0,61	0,074	4413	0,93

Tablo 4.8: Farklı Yatak Yüksekliklerinde Thomas Model Parametrelerinin Belirlenmesi

Set	C _o (mg/L)	h (cm)	Q (mL/dak)	W (mg)	q _{top} (mg)	Y (%)	k _{Th} (mL/dak*mg)	q _{o,deney} (mg/g)	q _{o,hesap} (mg/g)	R ²
A-2	820	4	7	890	206	23	0,055	6,79	5,89	0,89
A-4	820	6	7	1048	323	31	0,076	7,48	5,80	0,99
A-5	820	8	7	1239	427	34	0,074	7,79	7,70	0,93

Tablo 4.7’de BDST Model uygulamasının sonuçları gösterilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi, kolonun adsorbsiyon kapasitesi (N_o) yatak yüksekliği arttıkça artmaktadır. Benzer şekilde Thomas Model parametrelerinden olan kolonun tutma kapasitesinin de (q_o) yatak yüksekliği arttıkça arttığı Tablo 4.8’den görülmektedir. Kolonun bor uzaklaştırma yüzdesinin (Y) yatak yüksekliğine bağlı olarak artması da bu sonucu doğrulamaktadır. Her iki model parametrelerini elde etmek için çizilen doğruların regresyon katsayısının 0,89 değerinden büyük olması uygulanan modellerin deneysel sonuçlara uygunluğunu göstermektedir. Model çalışmaları sırasında elde edilen diğer bir sonuç da, Thomas ve BDST modellerinin, uygulandığı zaman ve derişim aralıkları aynı olduğunda aynı sonuçları vermesidir. Her iki model için verilen denklemler üzerinde yapılan çalışmalarda, denklemlerin birbirine dönüştürülebilir terimler içerdiği görülmüş, söz konusu terimlerin birimleri birbirine uygun hale getirildiğinde her iki denklemin temel parametrelerinin de (kolonun adsorbsiyon kapasitesi ve hız sabiti), sınır şartlar aynı olduğunda aynı sonuçları verdiği gözlemlenmiştir.

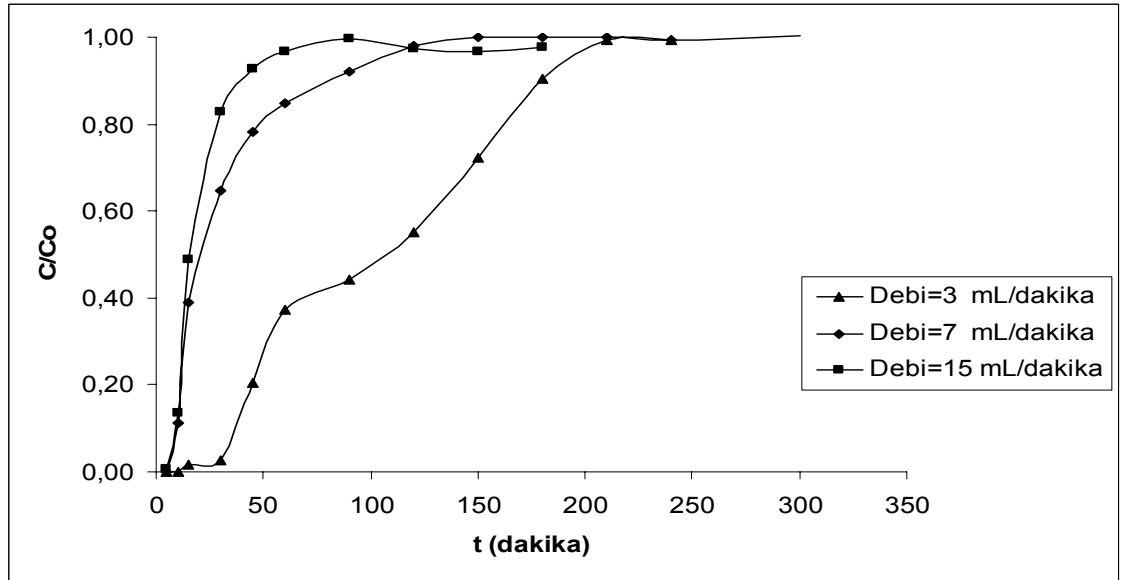
Deneysel sonuçların modellere uygunluğunu göstermek amacıyla çizilen örnek grafik Şekil 4.9’da verilmiştir. A-4 deney şartları için elde edilen adsorbsiyon eğrisi model sonuçlarıyla kıyaslanmış ve grafikten görüldüğü gibi, deneysel sonuçlarının model sonuçlarıyla büyük bir uyum içinde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.9: DeneySEL (A-4) ve Modelleme Sonucu Elde Edilen Dönüm Noktası Eğrileri

4.2.4 Besleme Debinin Adsorbsiyona Etkisi

Amberlitin bor tutma verimine besleme debinin etkisini gözlemek amacıyla başlangıç derişimi (820 ppm) ve yatak yüksekliği (4 cm) sabit tutulmuş, besleme debisi 3, 7 ve 15 mL/dakika olacak şekilde değiştirilmiştir.



Şekil 4.10: Farklı Debilerde Dönüm Noktası Eğrileri

Şekil 4.10'dan da görüldüğü gibi, yüksek debide elde edilen dönüm noktası eğrisi diğerlerinden çok daha dik bir eğime sahiptir. Bu da dönüm noktasına kadar etkin kullanılabilecek yatak hacminin azalması, yani yatağın servis süresinin düşmesi

demektir. A-1, A-2 ve A-3 deney şartları için dönüm noktaları sırasıyla, 30 dakika (0,03 mg/L), 10 dakika (0,11 mg/L) ve 10 dakika (0,14 mg/L) iken doygunluğa erişme zamanları ise 210 dakika, 150 dakika ve 90 dakikadır. Bu değerlerden ve Şekil 4.10'den de görüldüğü gibi besleme çözeltisinin debisi 3 mL/dakika'dan 15 mL/dakika'ya doğru arttıkça dönüm noktasına ulaşma süresi azalmaktadır. Ayrıca artan debi miktarıyla amberlitin doygunluğa ulaşma süresinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, debinin artmasıyla kolonda kalış süresinin azalması, çözeltinin kolonda etkin dağılabilmesi için sürenin yetersiz olması ve bu nedenle çözeltideki bor ile adsorban arasındaki kütle iletiminin olumsuz etkilenmesi şeklinde açıklanabilir.

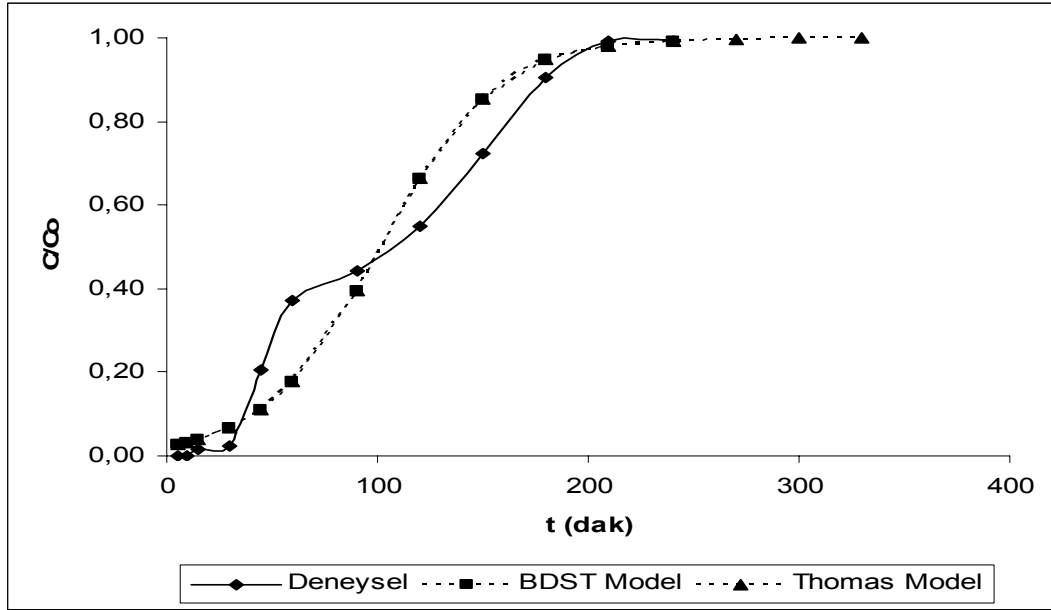
Tablo 4.9: Farklı Debilerde BDST Model Parametrelerinin Belirlenmesi

Set	C _o (mg/L)	h (cm)	Q (mL/dak)	u (cm/dak)	K (mL/mg*dak)	N _o (mg/L)	R ²
A-1	820	4	3	0,22	0,043	4699	0,92
A-2	820	4	7	0,61	0,055	3673	0,89
A-3	820	4	15	1,26	0,093	3297	0,98

Tablo 4.10: Farklı Debilerde Thomas Model Parametrelerinin Belirlenmesi

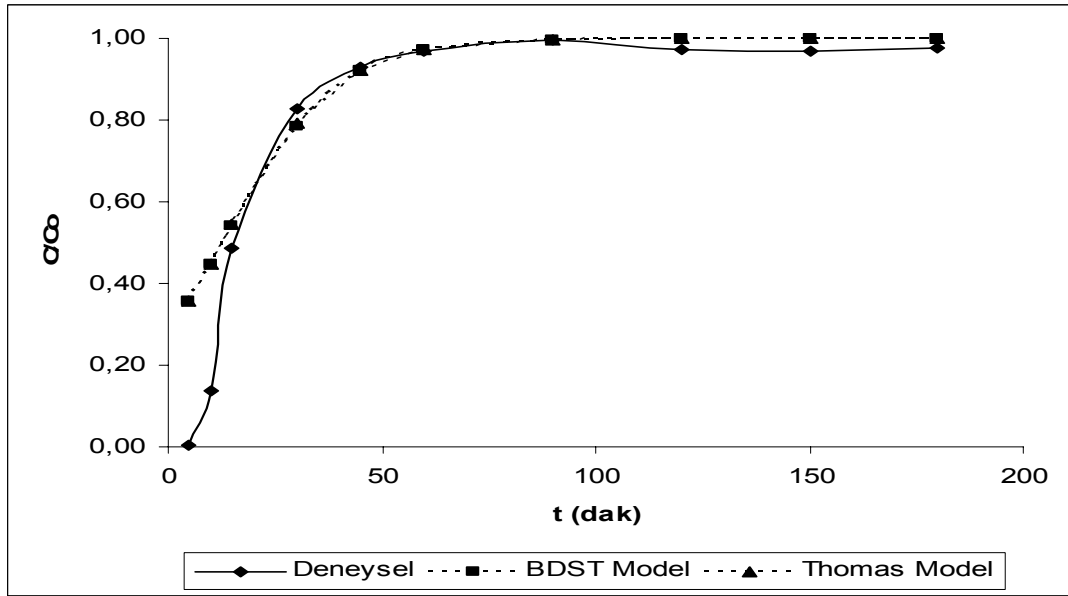
Set	C _o (mg/L)	h (cm)	Q (mL/dak)	W (mg)	q _{top} (mg)	Y (%)	k _{Th} (mL/dak*mg)	q _{o,deney} (mg/g)	q _{o,hesap} (mg/g)	R ²
A-1	820	4	3	464	247	53	0,043	8,14	7,74	0,92
A-2	820	4	7	890	206	23	0,055	6,92	5,89	0,89
A-3	820	4	15	1104	266	24	0,094	9,35	5,47	0,98

Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'dan görüldüğü gibi BDST Model parametrelerinden olan adsorbsiyon hız sabiti (K) ile Thomas Model parametrelerinden olan Thomas hız sabiti (k_{Th}) debi arttıkça artmaktadır. Diğer taraftan da kolonun adsorbsiyon kapasitesi (N_o) ve kolonun tutma kapasitesinin (q_{o,hesap}) debi arttıkça azaldığı görülmektedir. Bunu doğrulayan bir diğer sonuç da deneysel değerlerden hesaplanan kolonun bor tutma yüzdesinin (Y), debinin artmasıyla azalmasıdır. Her iki model parametrelerini elde etmek için çizilen doğruların regresyon katsayısının 0,89 değerinden büyük olması uygulanan modellerin deneysel sonuçlara uygunluğunu göstermektedir. Deneysel sonuçlarının modellere uygunluğunu göstermek amacıyla A-1 deney şartları için çizilen örnek grafik Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi, deneysel sonuçlar model sonuçlarıyla uyumludur.



Şekil 4.11: DeneySEL (A-1) ve Modelleme Sonucu Elde Edilen Dönüm Noktası Eğrileri

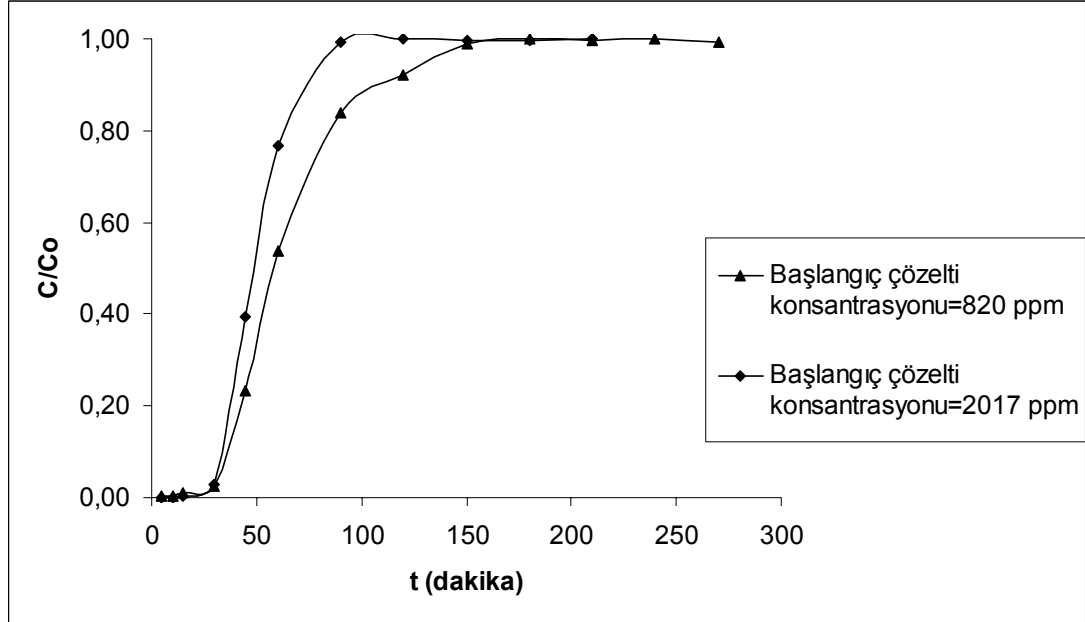
Tablo 4.10’da, A-3 deney şartlarında en yüksek debi olan 15 mL/dak için elde edilen deneySEL ve teorik kolon kapasite değerleri (q_0), A-1 ve A-2 sonuçlarında görülen uyumu göstermemektedir. Bu durum, Şekil 4.12’den de görülebilmekte ve A-3 deney sonuçları ilk dakikalarda model sonuçlarından sapma göstermektedir.



Şekil 4.12: DeneySEL (A-3) ve Modelleme Sonucu Elde Edilen Dönüm Noktası Eğrileri

4.2.5 Başlangıç Çözelti Konsantrasyonunun Adsorbsiyona Etkisi

Besleme çözeltisi derişiminin etkisinin gözlemlenebilmesi için sabit yatak yüksekliği (4 cm) ve debide (7 mL/dak), farklı başlangıç derişimlerinde (820 ve 2017 ppm) çalışılmıştır. Elde edilen dönüm noktası eğrileri Şekil 4.13’da görölmektedir.



Şekil 4.13: Farklı Başlangıç Çözelti Konsantrasyonu için Dönüm Noktası Eğrileri

Grafikten görüleceği gibi, besleme çözeltisindeki bor derişimi arttıkça dönüm noktası eğrisi sola doğru kaymaktadır. A-5 ve A-6 deney şartları için dönüm noktaları sırasıyla, 30 dakika (0,026 mg/L) ve 30 dakika (0,030 mg/L) iken doygunluğa erişme zamanları ise 180 ve 90 dakikalardır, çünkü besleme derişiminin yüksek olması, kütle transferi için gereken itici gücün büyük olmasına sebep olmakta ve böylece kolondaki adsorban, dönüm noktasına ve doygunluğa çok daha çabuk ulaşmaktadır.

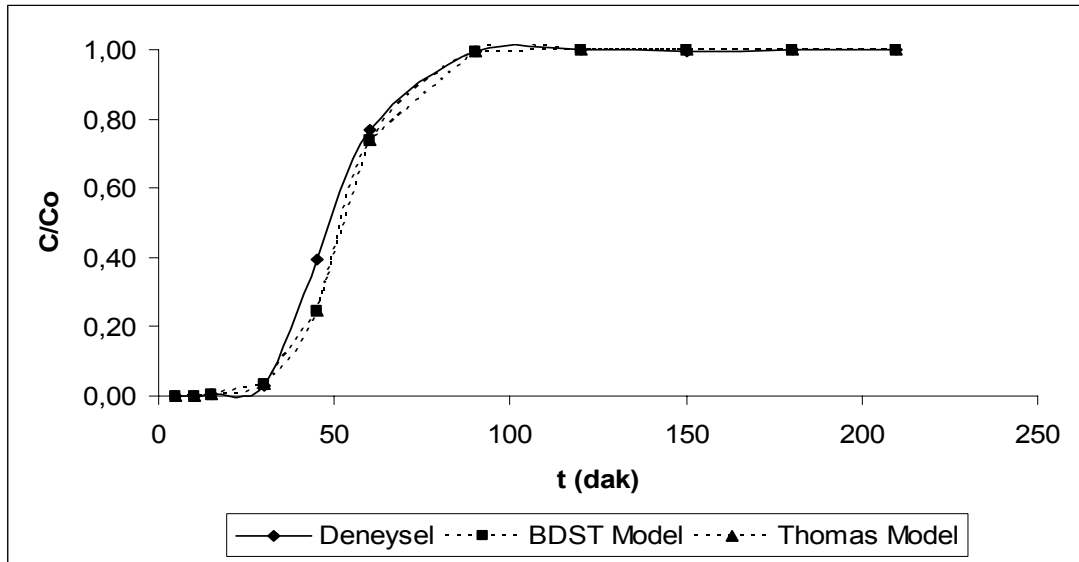
Tablo 4.11: Farklı Başlangıç Çözelti Konsantrasyonlarında BDST Model Parametrelerinin Belirlenmesi

Set	C _o (mg/L)	h (cm)	Q (mL/dak)	u (cm/dak)	K (mL/mg*dak)	N _o (mg/L)	R ²
A-5	820	8	7	0,61	0,074	4413	0,93
A-6	2017	8	7	0,61	0,072	8076	0,99

Tablo 4.12: Farklı Başlangıç Çözelti Konsantrasyonlarında Thomas Parametrelerinin Belirlenmesi

Set	C _o (mg/L)	h (cm)	Q (mL/dak)	W (mg)	q _{top} (mg)	Y (%)	k _{Th} (mL/dak*mg)	q _{o,deney} (mg/g)	q _{o,hesap} (mg/g)	R ²
A-5	820	8	7	1062	427	40%	0,074	7,79	7,70	0,93
A-6	2017	8	7	1755	814	46%	0,072	14,90	14,12	0,99

Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’den görüldüğü gibi BDST Model parametrelerinden olan adsorbsiyon hız sabiti (K) ile Thomas Model parametrelerinden olan, Thomas hız sabiti (k_{Th}) başlangıç derişiminin artışı ile azaldığı görülmektedir. Diğer taraftan kolonun adsorbsiyon kapasitesi (N_o), kolonun tutma yüzdesi (Y) ve kolonun tutma kapasitesinin (q_o) başlangıç derişiminin artışı ile arttığı gözlenmektedir. Besleme derişiminin artmasıyla adsorbanın doygunluğa ulaşması daha kısa zamanda olmakta ancak kolonun toplam adsorbsiyon kapasitesi yükselmektedir. Her iki model parametrelerini elde etmek için çizilen doğrunun regresyon katsayısının 0,93 değerinden büyük olması uygulanan modellerin deneysel sonuçlara uygunluğunu göstermektedir. Deneysel sonuçlarının modellere uygunluğunu göstermek amacıyla A-6 deney şatları için çizilen örnek grafik Şekil 4.14’de verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi, deneysel sonuçlar model sonuçlarıyla uyumludur.



Şekil 4.14: Deneysel (A-6) ve Modelleme Sonucu Elde Edilen Dönüm Noktası Eğrileri

4.3 HDTMA-Zeolit ile Yapılan Kesikli Sistem Deneyleri

HDTMA-zeolit ile yapılan adsorbsiyon denemelerine geçmeden önce doğal zeolitın Na formuna getirilmesi ve HDTMA ile kaplanması aşamaları için ön deneyler yapılmıştır. Katı yapısındaki değişimlerin gözlenmesi amacıyla örneklerin her kademedeki X-Işınları difraktometresi ve SEM görüntüleri elde edilmiştir. Ek-A’da verilen bu sonuçlara göre, özellikle SEM görüntülerinde doğal zeolit yapısındaki değişimler gözlenebilmektedir.

4.3.1 Dış Katyon Değişim Kapasitesi (ECEC) ve Katyon Değişim Kapasitesinin (CEC) Belirlenmesi

Doğal zeolitın yüzeyine kaplamak için kullanılan HDTMA çözeltilerinin konsantrasyonunu hesaplamak amacıyla zeolitın dış katyon değişim kapasitesinin hesaplanması gerekmektedir. HDTMA maddesi büyük molekül yapısına sahip olduğundan zeolitın porlarının içine giremeyecek ve dış yüzeyinde adsorplanacaktır. Dolayısıyla, kullanılacak olan HDTMA çözelti konsantrasyonu, dış yüzey katyon değişim kapasitesiyle birebir ilgilidir.

ECEC’in belirlenebilmesi için 4,0 g Na-zeolit 250 mL 0,015 M HDTMA çözeltisi ile 24 saat çalkalandıktan sonra çözelti süzölmüş ve içindeki Na^+ iyonu konsantrasyonunun belirlenmesi için atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Katı, 0,015 M HDTMA çözeltisi ile iki kez yıkanmış ve daha sonra %95’lik $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ çözeltisi ile yıkanmıştır. Katyon değişim kapasitesinin belirlenebilmesi için etanol ile yıkanmış olan Na-zeolit üç kez 1 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ çözeltisi ile yıkanmış ve süzöntü içindeki Na iyonu konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Dış katyon değişim kapasitesi ile belirlenen Na^+ iyonu konsantrasyonu ile $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ çözeltisiyle işleme tabi tutulması sonucu oluşan çözeltinin Na^+ iyonu konsantrasyonunun toplanmasıyla zeolitın katyon değişim kapasitesi elde edilmiştir.

Atomik adsorbsiyon spektrometresinde ECEC için okunan Na^+ iyonu konsantrasyonu 20,2 mg/L, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ çözeltisiyle işleme tabi tutulduktan sonra ölçülen Na^+ iyonu konsantrasyonu ise 161 mg/L olarak ölçülmüştür.

Yapılan hesaplamalar sonucunda zeolit için ECEC değeri 6,57 meq/100 g, CEC değeri ise 58,93 meq/100 g olarak bulunmuştur. Hesaplanan ECEC değeri üzerinden HDTMA konsantrasyonları hesaplanmıştır.

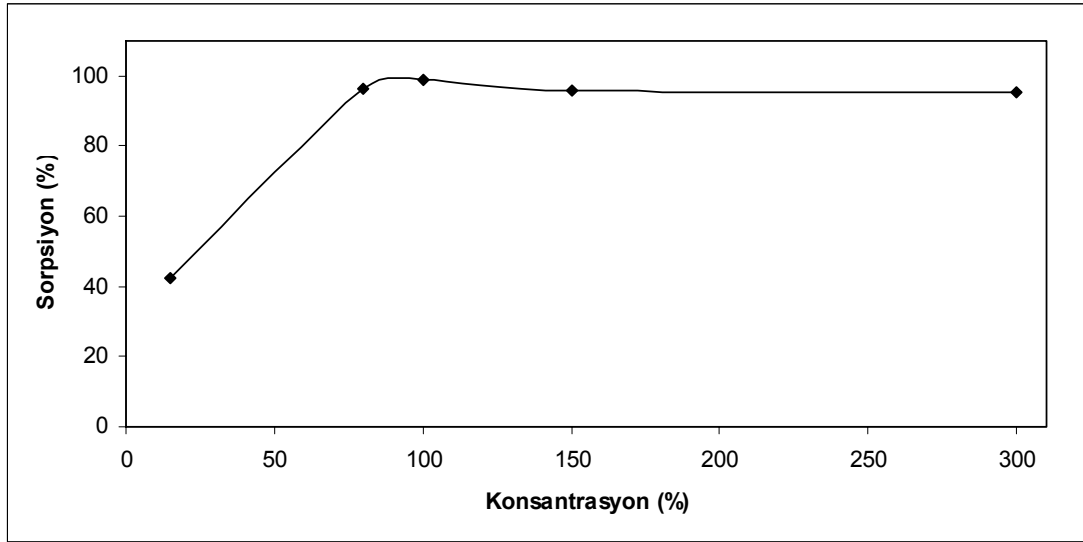
4.3.2 HDTMA Sorpsiyonunun Belirlenmesi

HDTMA-zeolit elde etmek amacıyla HDTMA çözeltisiyle işleme tabi tutulan zeolitın tuttuğu HDTMA miktarını belirlemek için, 1 g Na-zeolit tartılarak 250 mL'lik erlene konulmuş ve 20 mL %15'lik HDTMA çözeltisi eklenmiştir. Çözelti 24 saat süreyle karıştırılmış ve süzölmüştür. Başlangıç çözeltisinde ve süzöntüde TOC analizi yapılarak içindeki karbon miktarı belirlenmiş ve buradan HDTMA sorpsiyon yüzdesi hesaplanmıştır. Aynı işlemler %80, %100, %150 ve %300'lük HDTMA çözeltilerine de uygulanmış ve HDTMA sorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır. Elde edilen sorpsiyon yüzdeleri Tablo 4.13'de gösterilmiştir.

Tablo 4.13: Konsantrasyon ile HDTMA Sorpsiyonu Arasındaki İlişki

Konsantrasyon (%)	Sorpsiyon (%)
15	42,5
80	96,50
100	98,92
150	96,12
300	95,34

Sorpsiyon yüzdeleri ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 4.15'de gösterilmiştir.



Şekil 4.15: Sorpsiyon-Konsantrasyon Grafiği

Şekil 4.15’de göre en yüksek HDTMA sorpsiyonunun, ECEC’in %100’ü olarak hesaplanmış olan HDTMA konsantrasyonunda % 98,92 sorpsiyon yüzdesiyle elde edildiği görülmüştür.

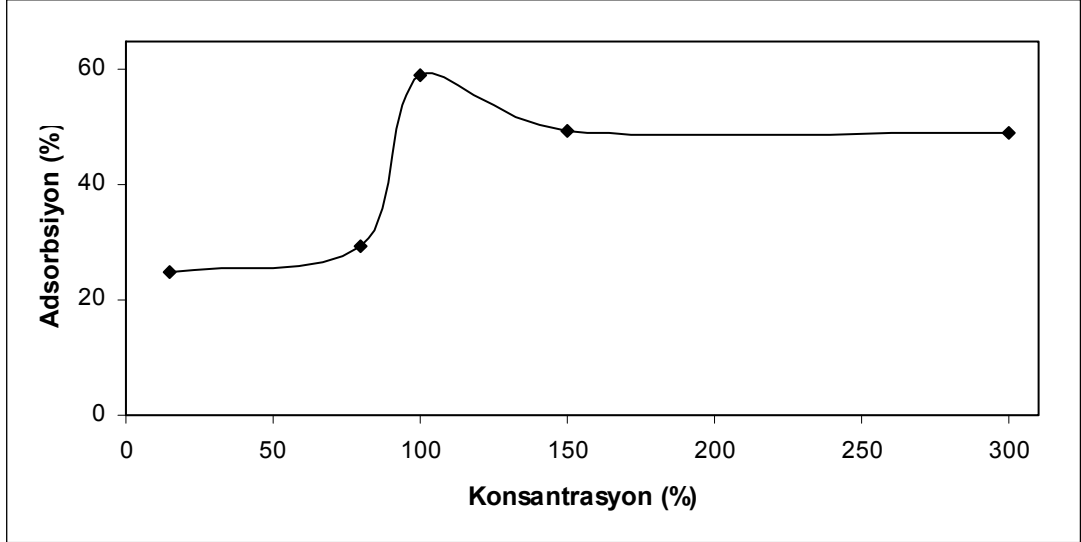
4.3.3 Optimum HDTMA Çözelti Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Deneylerde kullanılacak olan HDTMA-zeolitin HDTMA konsantrasyonunun belirlenebilmesi için zeolitin ECEC değeri üzerinden HDTMA çözelti konsantrasyonları hesaplanmıştır. ECEC’in %15, %80, %100, %150 ve %300’ü olacak şekilde hazırlanan HDTMA-zeolitlerden 1’er g tartılarak 250 mL’lik erlenlere konulmuş ve 50’şer mL 10 mg/L’lik bor çözeltisi eklenmiştir. Çözeltilerin pH’ı 8,5’a ayarlanmış ve 24 saat süreyle çalkalanmıştır. Bu süre sonunda çözeltiler süzölmüş ve süzöntülerin içindeki bor konsantrasyonu ölçölmüştür. Elde edilen adsorbsiyon yüzdeleri Tablo 4.14’de gösterilmiştir.

Tablo 4.14: HDTMA Konsantrasyonu ile Adsorbsiyon Arasındaki İlişki

HDTMA Konsantrasyonu (%)	Adsorbsiyon (%)
15	25
80	29,5
100	59,12
150	49,28
300	48,97

Adsorbsiyon yüzdeleri ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 4.16’da gösterilmiştir.



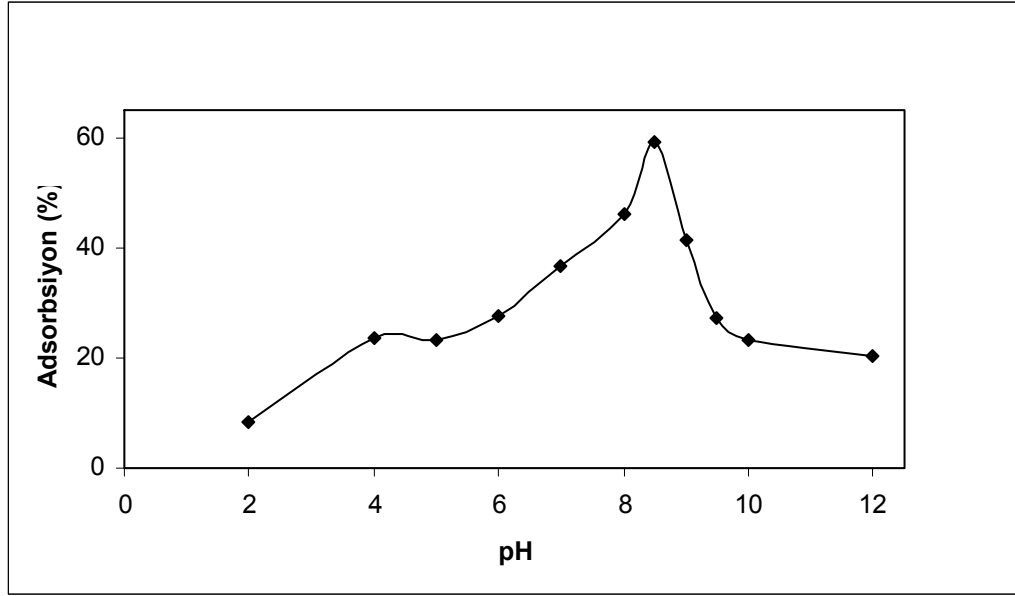
Şekil 4.16: HDTMA'nın Adsorbsiyon-Konsantrasyon Grafiği

Şekil 4.16'ya göre en yüksek adsorbsiyonun, ECEC'in %100'ü olarak hesaplanmış olan HDTMA konsantrasyonunda % 59,12 adsorbsiyon yüzdesiyle elde edildiği görülmüştür.

4.3.4 pH'ın Adsorbsiyona Etkisi

1'er g %100'lük HDTMA-zeolit tartılmış ve 250 mL'lik erlene konulmuştur. Üzerine 50'şer mL 10 mg/L'lik bor çözeltisi eklenerek pH 2; 4; 5; 6; 7; 8; 8,50; 9; 9,50; 10 ve 12 olarak ayarlanmıştır. Çözeltiler 24 saat süreyle çalkalanmış ve süzülerek çözeltinin içinde kalan bor miktarı tayin edilmiştir.

Adsorbsiyon yüzdeleri ile pH arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17: Adsorbsiyon-pH Grafiği

Şekil 4.17'ye göre en uygun çalışma pH'nın %59,12'lik verimle pH 8,50 olduğu saptanmıştır.

4.3.5 Adsorban Miktarının Adsorbsiyona Etkisi

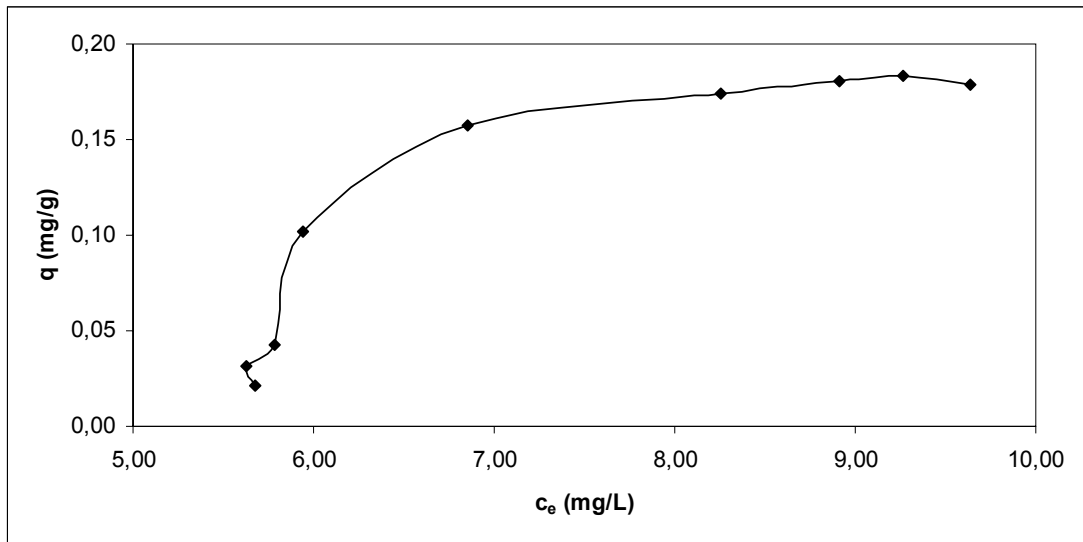
10 mg/L'lik bor çözeltisinden 50'şer mL alınarak 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1; 2; 5; 7 ve 10 g tartılmış olan %100'lük HDTMA-zeolitin üzerine eklenmiştir. Çözeltilerin pH'ları 8,5'a ayarlanmış ve 24 saat süreyle çalkalanmıştır. Bu süre sonunda çözeltiler süzölmüş ve berrak çözeltilerin içinde kalan bor konsantrasyonu tayin edilmiştir.

Eşitlik 4.1 ve 4.2 kullanılarak elde edilen birim gram HDTMA-zeolit başına bor tutma miktarları ve adsorbsiyon yüzdeleri Tablo 4.15'de gösterilmiştir.

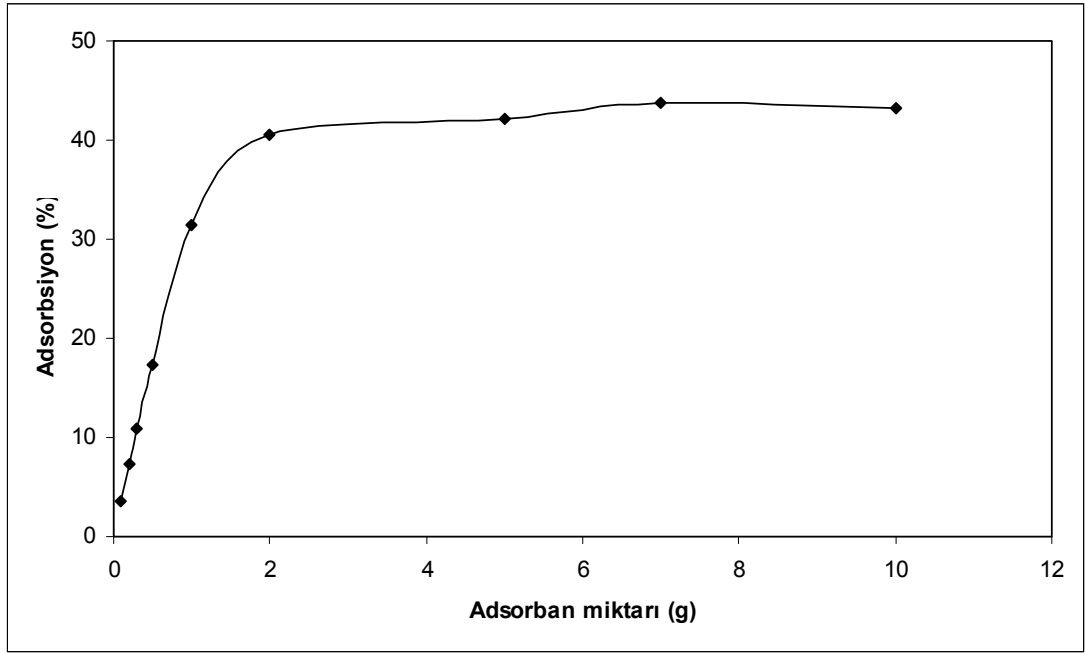
Tablo 4.15: Adsorban Miktarının Adsorbsiyona Etkisi

HDTMA-zeolit miktarı [m (g)]	Çözeltide kalan bor miktarı [c_e (mg/L)]	Tutunma miktarı [q (mg/g)]	Adsorbsiyon (%)
0,1	9,64	0,18	3,58
0,2	9,27	0,18	7,34
0,3	8,92	0,18	10,84
0,5	8,26	0,17	17,41
1,0	6,85	0,16	31,47
2,0	5,94	0,10	40,61
5,0	5,79	0,04	42,15
7,0	5,63	0,03	43,69
10,0	5,67	0,02	43,26

Tablo 4.15’den de görüleceği gibi, adsorban miktarı arttıkça adsorbsiyonu gerçekleştiren bölgelerinin sayısı arttığından adsorbsiyonda artış gözlenmiştir. Kullanılan adsorbanın bor tutma kapasitesini ifade edebilmek amacıyla Şekil 4.18’de 10 mg/L’lik bor çözeltisi için çizilmiş olan adsorbsiyon izoterm grafiği gösterilmiştir.

**Şekil 4.18:** 10 mg/L Bor Çözeltisi İzotermi

Ayrıca, Şekil 4.19’de kullanılan adsorban miktarına karşılık adsorbsiyon yüzdeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.19: Adsorbsiyon-Adsorban Miktarı Grafiği

Yapılan deneylerde, adsorban miktarı arttıkça bor giderme veriminin arttığı gözlenmiştir. HDMTA-zeolit adsorbanı ile en yüksek %43,69 verim elde edilirken, benzer şartlarda Amberlite IRA-743 reçinesi ile yapılan deneylerde %98,86 verim elde edilmiştir. Bu verilerin ışığında, Amberlite IRA-743 reçinesinin daha yüksek verimle bor giderimi sağladığı görülmektedir.

4.3.6 Başlangıç Çözelti Konsantrasyonunun Adsorbsiyona Etkisi

Erlenlere 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1; 2; 5; 7 ve 10 g olarak tartılan %100'lük HDTMA-zeolit konularak, 50'şer mL 10 mg/L'lik bor çözeltisi eklenmiş ve çözeltilerin pH'ları 8,5'a ayarlanmıştır. Çözeltiler 24 saat süreye çalkalanmış ve sonunda çözeltiler süzülerek berrak çözeltideki bor konsantrasyonu tayin edilmiştir. Aynı işlemler 20 ve 40 mg/L'lik bor çözeltileri için tekrarlanmıştır.

Elde edilen veriler Tablo 4.15, 4.16 ve 4.17'de gösterilmiştir.

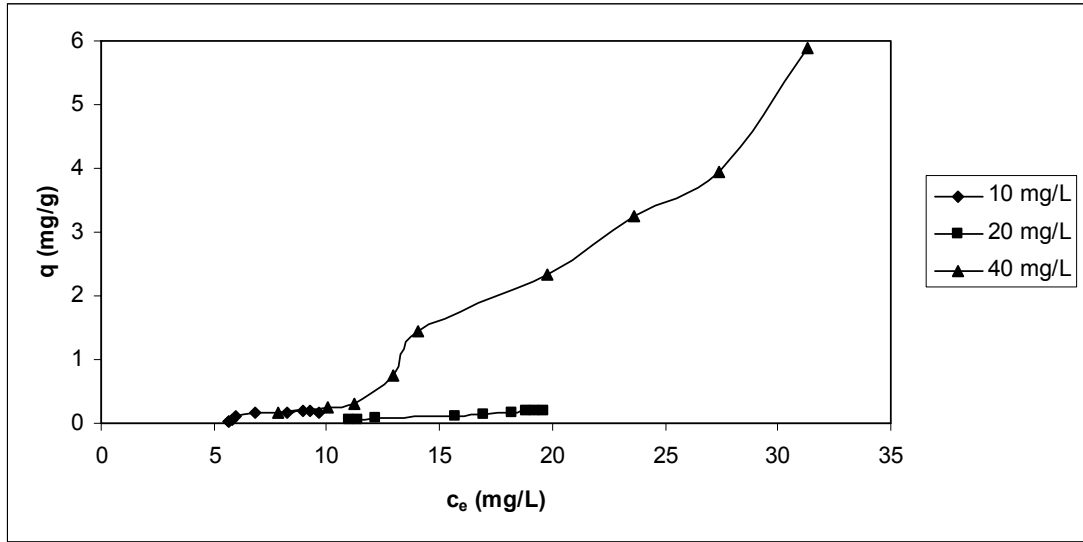
Tablo 4.16: 20 mg/L Bor Çözeltisi ile Gerçekleştirilen Adsorbsiyona Ait Bulgular

HDTMA-zeolit miktarı [m (g)]	Çözeltide kalan bor miktarı [c_e (mg/L)]	Tutunma miktarı, [q (mg/g)]	Adsorbsiyon (%)
0,1	19,62	0,22	1,90
0,2	19,25	0,21	3,76
0,3	18,87	0,21	5,66
0,5	18,23	0,20	8,85
1,0	16,96	0,17	15,22
2,0	15,72	0,12	21,42
5,0	12,18	0,09	39,12
7,0	11,40	0,07	43,01
10,0	11,00	0,05	45,00

Tablo 4.17: 40 mg/L Bor Çözeltisi ile Gerçekleştirilen Adsorbsiyona Ait Bulgular

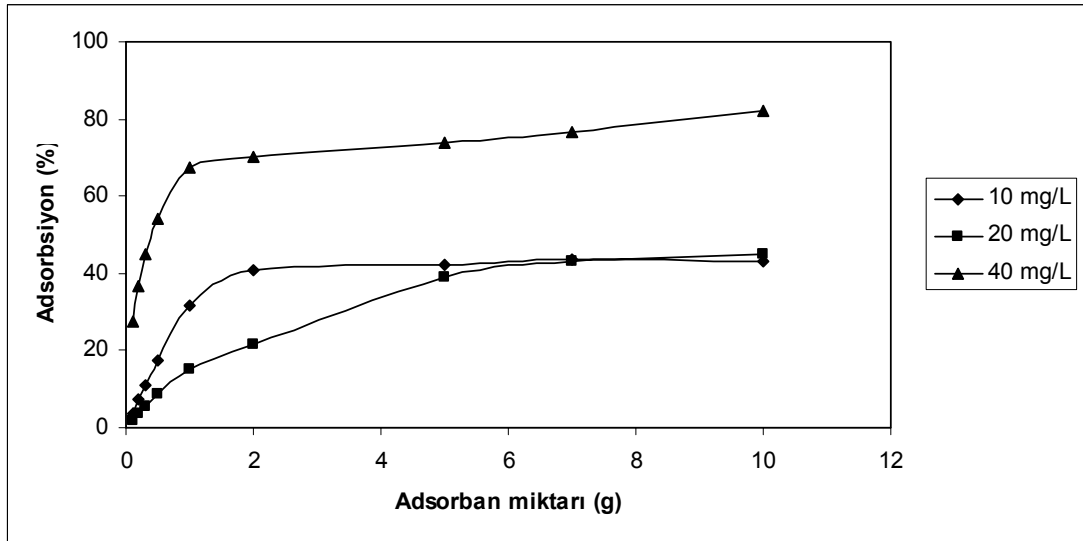
HDTMA-zeolit miktarı [m (g)]	Çözeltide kalan bor miktarı [c_e (mg/L)]	Tutunma miktarı, [q (mg/g)]	Adsorbsiyon (%)
0,1	31,32	5,90	27,37
0,2	27,38	3,94	36,50
0,3	23,65	3,25	45,15
0,5	19,76	2,34	54,17
1,0	14,04	1,45	67,44
2,0	12,95	0,75	69,97
5,0	11,21	0,32	74,00
7,0	10,04	0,24	76,72
10,0	7,81	0,18	81,89

10, 20 ve 40 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonları için izoterm grafikleri oluşturulmuş ve Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20: 10, 20 ve 40 mg/L Başlangıç Çözelti Konsantrasyonları için Elde Edilen İzotermeler

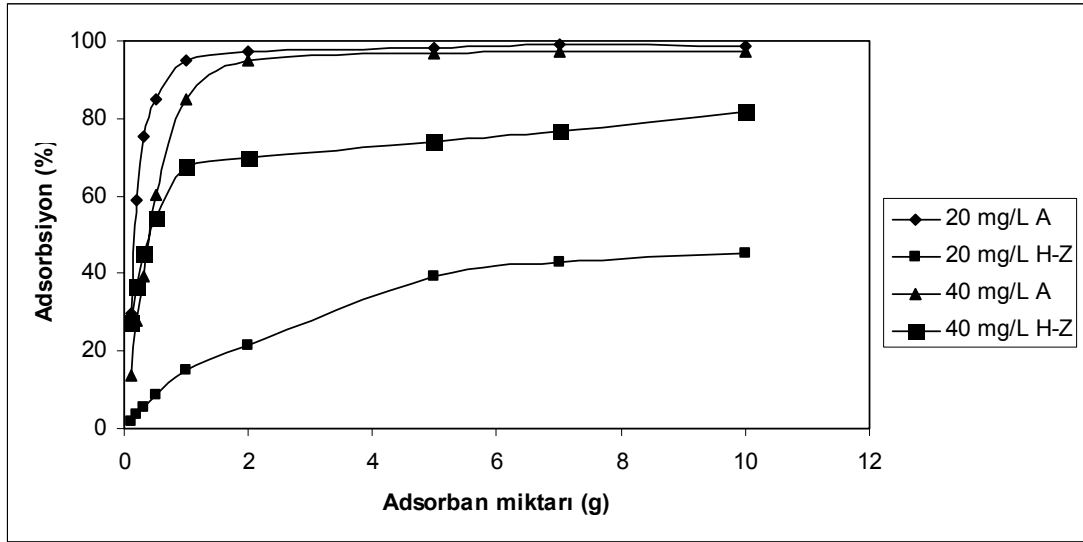
Ayrıca, Şekil 4.21'de kullanılan adsorban miktarına karşılık adsorbsiyon yüzdeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.21: Adsorbsiyon-Adsorban Miktarı Grafiği

Bu veriler ışığında, başlangıç çözelti konsantrasyonu arttıkça bor gideriminde de artış görülmüştür.

Şekil 4.22'de, Amberlite IRA-743 ve HDTMA-zeolit sonuçlarını karşılaştırmak üzere, 20 ve 40 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonları kullanılarak elde edilen adsorban miktarı-adsorbsiyon yüzdesi eğrileri aynı grafik üzerinde gösterilmiştir.



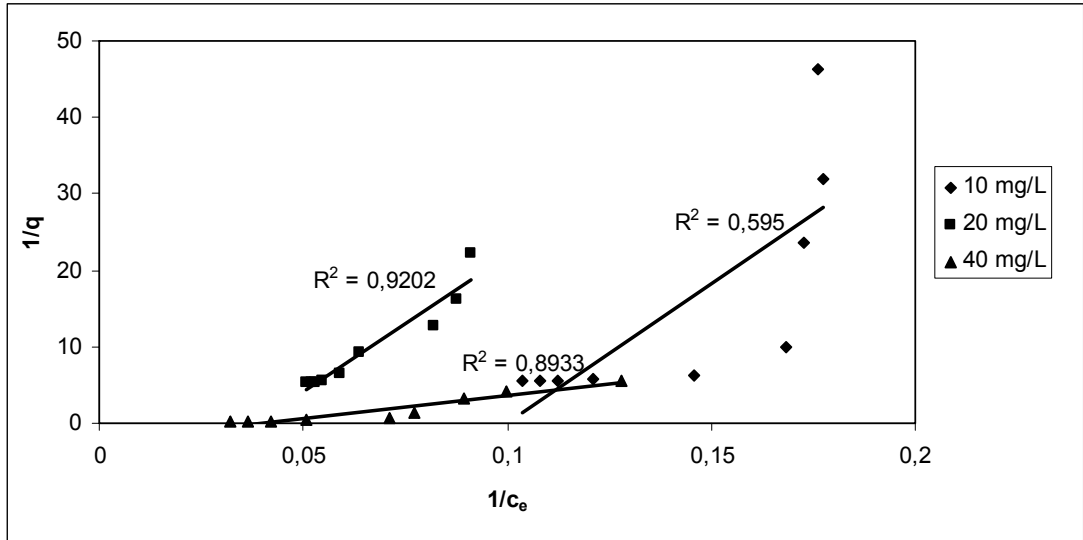
Şekil 4.22: Amberlite ve HDTMA-zeolit Adsorbanları için Adsorban Miktarı-Adsorbsiyon Yüzdesi Grafiği (A: Amberlite IRA-743, H-Z: HDTMA-Zeolit)

Şekil 4.22'den de görüleceği gibi, her iki adsorbanın her iki konsantrasyon değeri için de adsorban miktarı arttıkça bor giderme verimi artmaktadır. Buna karşın, Amberlite IRA-74 reçinesi ile yapılan bor gideriminde her iki başlangıç çözelti konsantrasyonu için de %98 civarında verim elde edilirken, HDTMA-zeolit ile yapılan bor gideriminde 40 mg/L'lik başlangıç çözelti konsantrasyonunda maksimum %82 civarında verim elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar karşılaştırdığında, Amberlite IRA-743 adsorbanının HDTMA-zeolite kıyasla daha yüksek verimle bor giderimi sağladığı görülmektedir.

4.3.7 İzoterm Modellerinin Belirlenmesi

4.3.7.1 Langmuir İzoterm Modelinin Belirlenmesi

Langmuir izoterm model eşitliğinin lineerleştirilmiş hali olan Eşitlik 4.4 kullanılarak 10, 20 ve 40 mg/L'lik bor çözeltileri için Şekil 4.23'de gösterilmiş olan Langmuir izoterm grafikleri çizilmiştir.

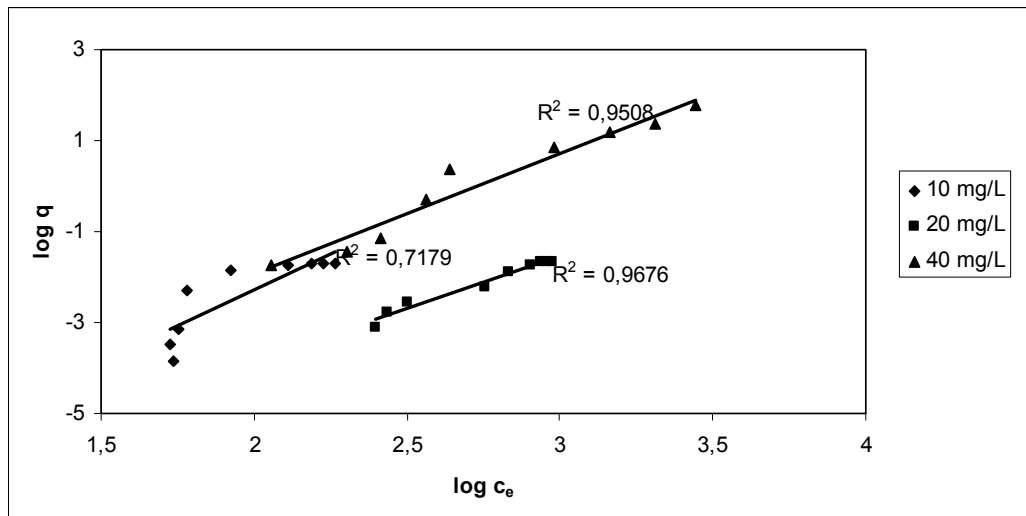


Şekil 4.23: Langmuir İzoterm Grafiği

Şekil 4.23'den de görüleceği gibi, 10 mg/L, 20 mg/ ve 40 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonlarına sahip çözeltiler için R^2 değerleri sırasıyla, 0,59; 0,92 ve 0,89'dur. 10 mg/L'lik başlangıç çözelti konsantrasyonuna sahip eğri Langmuir izotermine çok fazla uygunluk göstermemektedir. Buna karşın, 20 ve 40 mg/L'lik başlangıç çözelti konsantrasyonlarına sahip eğrilerin Langmuir izotermine olan uygunlukları daha fazladır.

4.3.7.2 Freundlich İzoterm Modelinin Belirlenmesi

Freundlich izoterm modelinin lineerleştirilmiş hali olan Eşitlik 4.6 kullanılarak 10, 20 ve 40 mg/L'lik başlangıç çözeltileri için Freundlich izoterm grafikleri Şekil 4.24'de gösterilmiştir.



Şekil 4.24: Freundlich İzoterm Grafiği

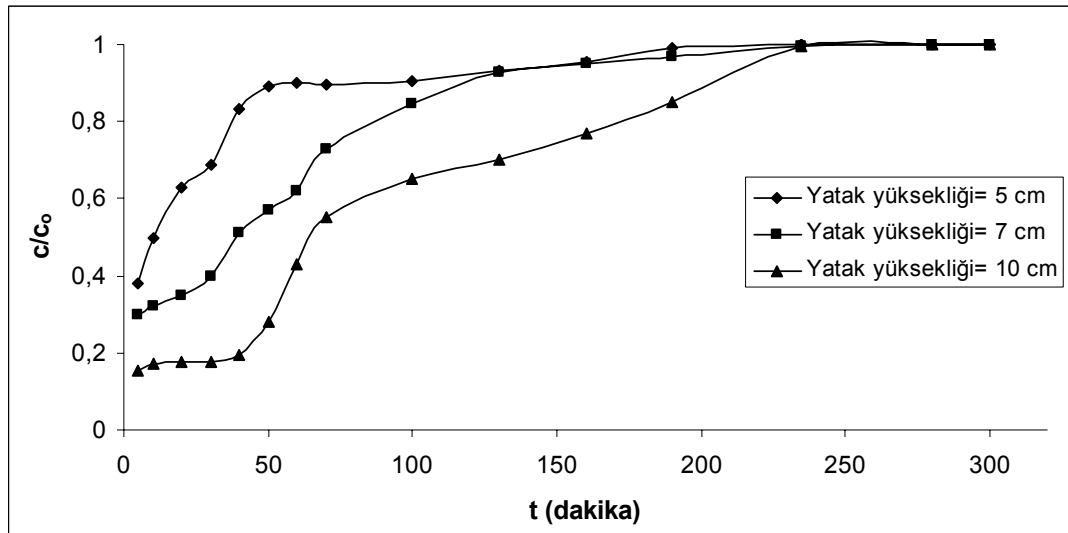
Şekil 4.24'den de görülebileceği gibi, deneylerin sonuçları Freundlich izotermine, Langmuir izoterminden kıyasla daha çok uygunluk göstermektedir. Elde edilen veriler ışığında, deney sonuçlarının uygunluk gösterdiği izoterm modelinin Freundlich izoterm modeli olduğu görülmüştür. 10 mg/L, 20 mg/ ve 40 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonlarına sahip çözeltiler için R^2 değerleri sırasıyla, 0,71; 0,96 ve 0,95'dir.

4.4 HDTMA-Zeolit ile Yapılan Sürekli Sistem Deneyleri

HDTMA-zeolit ile yapılan sürekli sistem deneylerinde hesaplanmak istenen değerler, elde edilen deneysel veriler kullanılarak Bölüm 4.2'de açıklanmış olan eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır. Elde edilen deneysel verilerin Thomas ve BDST modellerine uygunluğu Bölüm 4.2.1 ve 4.2.2'de belirtilen eşitlikler kullanılarak bulunmuştur.

4.4.1 Yatak Yüksekliğinin Adsorbsiyona Etkisi

Yatak yüksekliğinin etkisinin gözlemlenebilmesi için başlangıç çözelti konsantrasyonu 40 mg/L, debi 4 mL/dak değerlerinde sabit tutularak yatak yükseklikleri 5, 7 ve 10 cm olarak değiştirilmiştir.



Şekil 4.25: Farklı Yatak Yükseklerinde Dönüm Noktası Eğrileri

Şekil 4.25'den de görüldüğü gibi yatak yüksekliği arttıkça dönüm noktaları ve doygunluğa erişme zamanları artmaktadır. 5, 7 ve 10 cm yatak yükseklikleri için dönüm noktaları sırasıyla 10 dakika (0,5 mg/L), 30 dakika (0,4 mg/L) ve 40 dakika (0,19 mg/L) iken doygunluğa erişme zamanları ise 190 dakika, 235 dakika ve 235

dakikadır. Artan yatak yüksekliğiyle dönüm noktasına ve doygunluğa ulaşma zamanlarının artması, ortamdaki adsorban miktarının ve buna bağlı olarak adsorbandaki bor bağlayan bölgelerin artmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.18: Farklı Yatak Yüksekliklerinde BDST Model Parametrelerinin Belirlenmesi

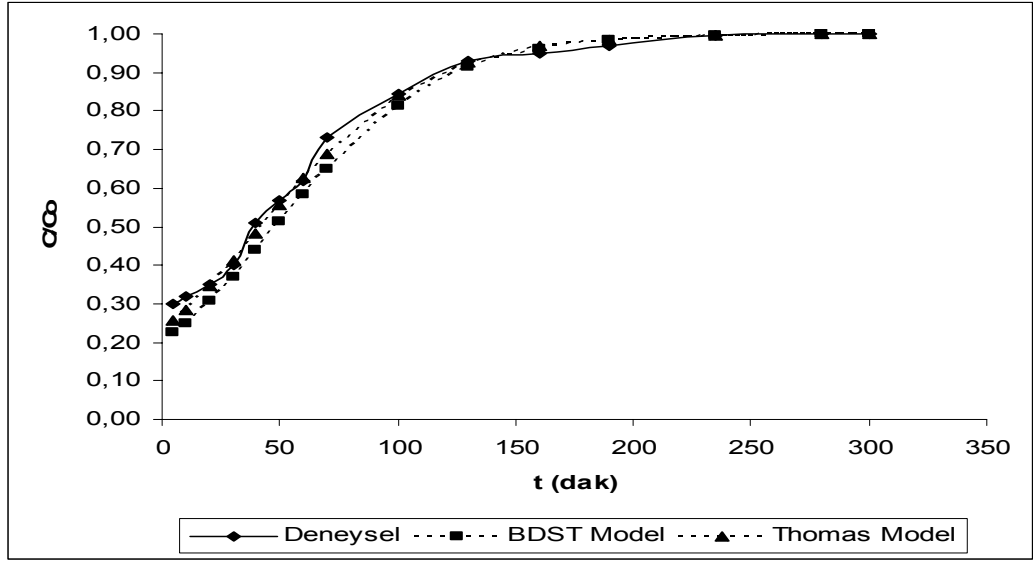
Set	C _o (mg/L)	h (cm)	Q (mL/dak)	u (cm/dak)	K (mL/mg*dak)	N _o (mg/L)	R ²
A-4	42,34	5	4	1,41	0,649	32	0,88
A-5	40,94	7	4	1,41	0,701	349	0,98
A-1	41,20	10	4	1,41	0,693	473	0,93

Tablo 4.19: Farklı Yatak Yüksekliklerinde Thomas Model Parametrelerinin Belirlenmesi

Set	C _o (mg/L)	h (cm)	Q (mL/dak)	W (mg)	q _{top} (mg)	Y (%)	k _{Th} (mL/mg*dak)	q _{o,deney} (mg/g)	q _{o,hesap} (mg/g)	R ²
A-4	42,34	5	4	32	5	15%	0,649	0,40	0,04	0,88
A-5	40,94	7	4	38	9	23%	0,701	0,49	0,38	0,98
A-1	41,20	10	4	15	13	86%	0,819	0,54	0,44	0,93

Tablo 4.18 ve 4.19’da BDST ve Thomas model uygulamalarının sonuçları gösterilmektedir. Her iki model uygulamasında da kolonun tutma kapasitesinin yatak yüksekliğinin artmasına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Her iki model parametrelerini elde etmek için çizilen doğruların regresyon katsayıları 0,88 değerinden büyük olması uygulanan modellerin deney sonuçlarına uygun olduğunu göstermektedir.

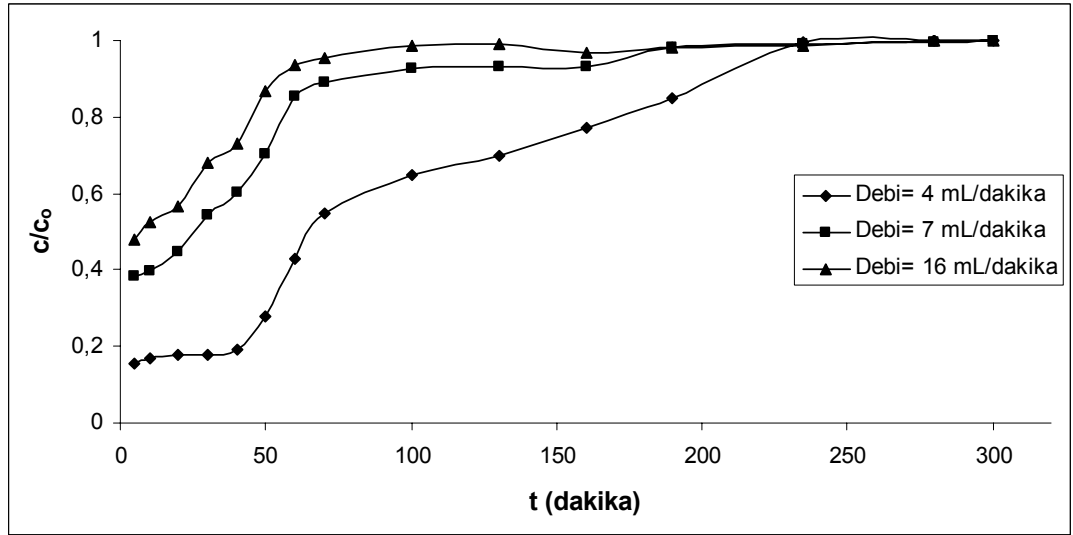
Deneysel sonuçların modellere uygunluğunu göstermek amacıyla çizilen örnek grafik Şekil 4.26’da verilmiştir. A-5 deney şartları için elde edilen adsorbsiyon eğrisi model sonuçlarıyla kıyaslanmış ve grafikten görüldüğü gibi, deneysel sonuçlarının model sonuçlarıyla büyük bir uyum içinde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.26: DeneySEL (A-5) ve Modelleme Sonucu Elde Edilen Dönüm Noktası Eğrileri

4.4.2 Besleme Debisinin Adsorbsiyona Etkisi

Besleme debisinin adsorbsiyona etkisini incelemek amacıyla başlangıç bor çözelti konsantrasyonu 40 mg/L, yatak yüksekliği 10 cm’de sabit tutularak 4, 7 ve 16 mL/dakika olarak değiştirilmiştir.



Şekil 4.27: Farklı Debilerde Dönüm Noktası Eğrileri

Şekil 4.27’den de görüleceği gibi, debinin artması ile dönüm noktası ve doygunluğa erişme zamanları azalmaktadır. 4, 7 ve 16 mL/dakika besleme debileri için dönüm noktaları sırasıyla 40 dakika (0,19 mg/L), 20 dakika (0,44 mg/L) ve 10 dakika (0,52 mg/L) iken doygunluğa erişme zamanları ise 235 dakika, 235 dakika ve 190 dakikadır. Debinin artması sebebiyle çözeltinin kolonda kalış süresi azalacağından

bor ile adsorban arasındaki kütle iletimi için yeterli süre sağlanamamaktadır. Bu nedenle, debinin artması dönüm noktası ve doygunluğa ulaşma zamanını azaltmaktadır.

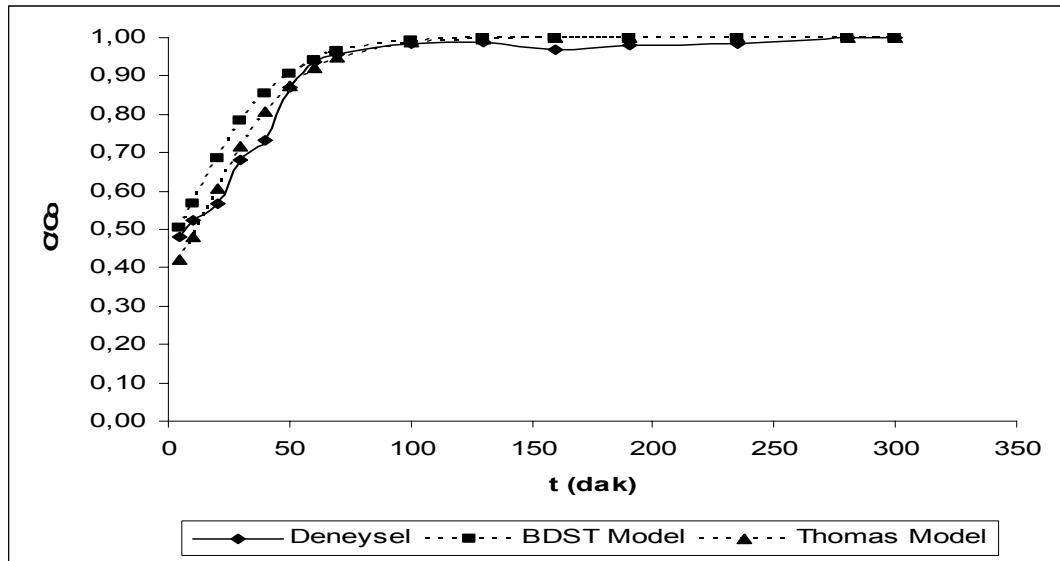
Tablo 4.20: Farklı Debilerde BDST Model Parametrelerinin Belirlenmesi

Set	C _o (mg/L)	h (cm)	Q (mL/dak)	u (cm/dakika)	K (mL/mg*dak)	N _o (mg/L)	R ²
A-1	41,20	10	4	1,41	0,693	473	0,93
A-2	41,32	10	7	2,47	0,864	222	0,95
A-3	43,60	10	16	5,64	1,153	282	0,96

Tablo 4.21: Farklı Debilerde Thomas Model Parametrelerinin Belirlenmesi

Set	C _o (mg/L)	h (cm)	Q (mL/dak)	W (mg)	q _{top} (mg)	Y (%)	k _{Th} (mL/mg*dak)	q _{o,deney} (mg/g)	q _{o,hesap} (mg/g)	R ²
A-1	41,20	10	4	15	13	86%	0,819	0,54	0,44	0,93
A-2	41,32	10	7	68	11	16%	0,864	0,47	0,27	0,95
A-3	43,60	10	16	133	17	13%	1,153	0,71	0,34	0,96

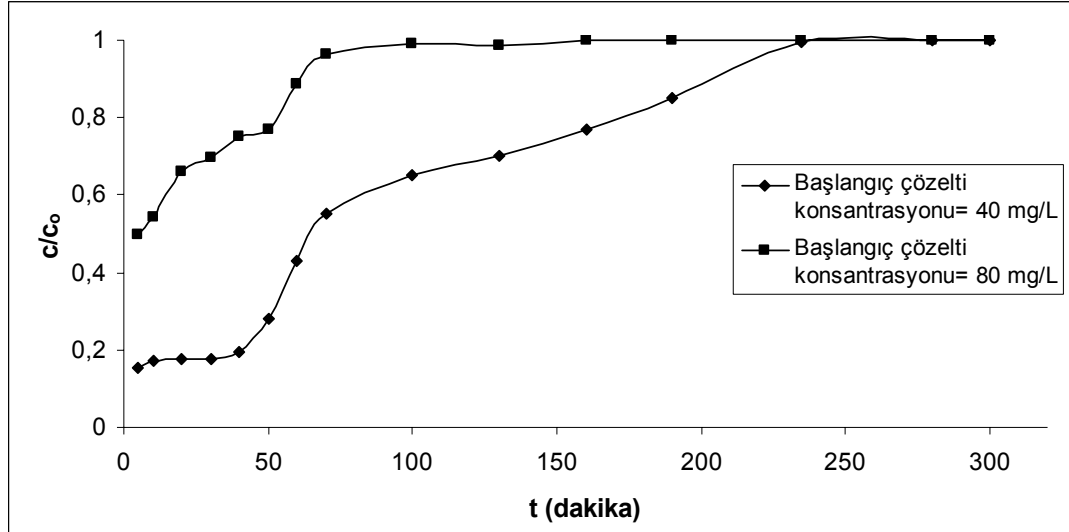
Tablo 4.20 ve 4.21'deki sonuçlar incelendiğinde adsorbsiyon hız sabiti (K) ve Thomas hız sabiti (k_{Th}) debi arttıkça artmaktadır. Kolonun bor tutma yüzdesi (Y) debinin artmasıyla azalmaktadır. Her iki model parametrelerini elde etmek için çizilen doğruların regresyon katsayısının 0,93 değerinden büyük olması uygulanan modellerin deneysel sonuçlara uygunluğunu göstermektedir. Deneysel sonuçlarının modellere uygunluğunu göstermek amacıyla A-3 deney şartları için çizilen örnek grafik Şekil 4.28'de verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi, deneysel sonuçlar model sonuçlarıyla uyum içindedir.



Şekil 4.28: Deneysel (A-3) ve Modelleme Sonucu Elde Edilen Dönüm Noktası Eğrileri

4.4.3 Başlangıç Çözelti Konsantrasyonunun Adsorbsiyona Etkisi

Başlangıç çözelti konsantrasyonunun adsorbsiyona olan etkisinin incelenebilmesi için besleme debisi 4 mL/dakika ve yatak yüksekliği 10 cm olarak sabit tutularak 40 mg/L ve 80 mg/L'lik başlangıç çözelti konsantrasyonlarında çalışılmıştır.



Şekil 4.29: Farklı Başlangıç Çözelti Konsantrasyonu için Dönüm Noktası Eğrileri

Şekil 4.29'dan da görüldüğü üzere, başlangıç çözelti konsantrasyonu arttıkça dönüm noktası ve doygunluğa erişme zamanı azalmaktadır. 40 ve 80 mg/L'lik başlangıç çözelti konsantrasyonları için dönüm noktası değerleri sırasıyla 40 dakika (0,19 mg/L) ve 10 dakika (0,54 mg/L) iken doygunluğa erişme zamanları 235 dakika ve 160 dakikadır. Başlangıç çözelti konsantrasyonunun yüksek olması kütle transferini kolaylaştıracağından dönüm noktasına ve doygunluğa erişme süresini kısaltmaktadır.

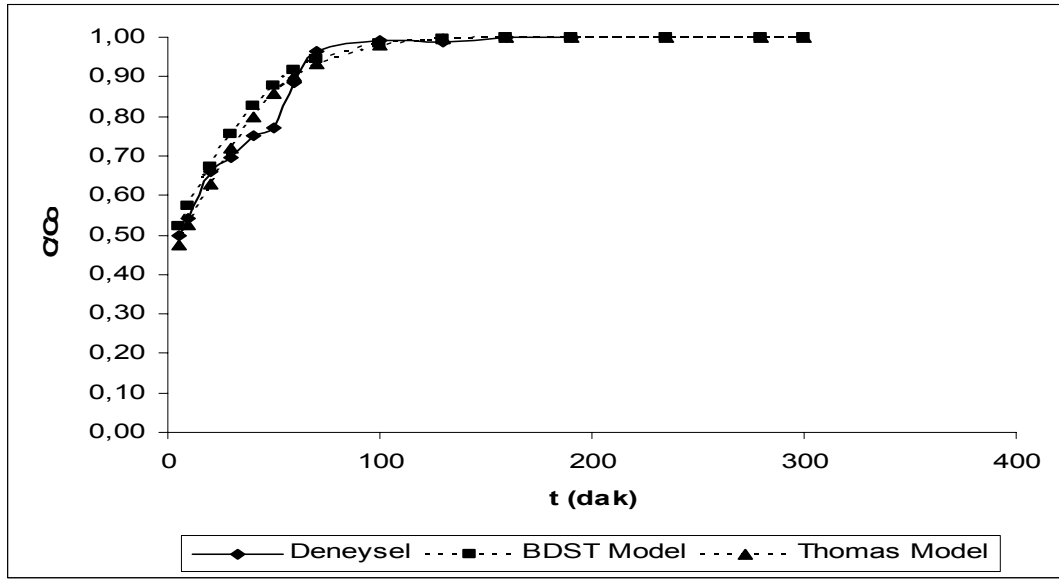
Tablo 4.22: Farklı Başlangıç Çözelti Konsantrasyonlarında BDST Model Parametrelerinin Belirlenmesi

Set	C _o (mg/L)	h (cm)	Q (mL/dak)	u (cm/dak)	K (mL/mg*dak)	N _o (mg/L)	R ²
A-1	41,20	10	4	1,41	0,693	473	0,93
A-6	85,60	10	4	1,41	0,492	91	0,97

Tablo 4.23: Farklı Başlangıç Çözelti Konsantrasyonlarında Thomas Parametrelerinin Belirlenmesi

Set	C _o (mg/L)	h (cm)	Q (mL/dak)	W (mg)	q _{top} (mg)	Y (%)	k _{Th} (mL/mg*dak)	q _{o,deney} (mg/g)	q _{o,hesap} (mg/g)	R ²
A-1	41,20	10	4	15	13	86%	0,819	0,54	0,44	0,93
A-6	85,60	10	4	55	7	13%	0,492	0,30	0,11	0,97

Tablo 4.22 ve 4.23’de belirtildiği gibi adsorbsiyon hız sabiti (K) ve Thomas hız sabiti (k_{Th}) değerleri başlangıç derişiminin artmasıyla azaldığı görülmektedir. Her iki modele ait parametreleri elde etmek için çizilen doğrunun regresyon katsayısının 0,93 değerinden büyük olması uygulanan modellerin deneysel sonuçlara uygunluğunu göstermektedir. Deneysel sonuçlarının modellere uygunluğunu göstermek amacıyla A-6 deney şatları için çizilen örnek grafik Şekil 4.30’da verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi, deneysel sonuçlar model sonuçlarıyla uyum içindedir.



Şekil 4.30: Deneysel (A-6) ve Modelleme Sonucu Elde Edilen Dönüm Noktası Eğrileri

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, bor içerikli suların Amberlite IRA-743 ve HDTMA-zeolit adsorbsiyonu yoluyla gideriminde en uygun operasyon koşulları saptanmaya çalışılmıştır. Amberlit IRA-743, bor giderme özelliği bilinen bir adsorban olmasına karşın doğal zeolit ve/veya modifiye zeolit bor giderme özelliği üzerine literatürde yapılmış bir çalışma yoktur. Bu çalışmanın amacı, ülkemizde büyük miktarlarda bulunan doğal zeolit atık sulardan bor giderme çalışmalarında kullanılıp kullanılmayacağının araştırılmasıdır. Bu amaca yönelik olarak HDTMA ile modifiye edilmiş doğal zeolit ile parametrik ve model analizi çerçevesinde yapılan çalışmalar, kesikli ve sürekli sistemlerde, Amberlit reçinesi ile yapılan çalışmalarla kıyaslanmıştır. Bu adsorbanlarla gerçekleştirilen kesikli sistem adsorbsiyon işlemlerinde, Tablo 5.1’de belirtilen optimum koşullarda çalışıldığında bor giderme veriminin yüksek olduğu gözlenmiştir.

Tablo 5.1: Bor Gideriminde Optimum Deney Koşulları

Adsorban	Adsorbanmiktarı/ çözelti hacmi (g/mL)	Çözelti konsantrasyonu (mg/L)	pH
Amberlite IRA-743	7 g adsorban/50 mL çözelti	20 mg/L	8,5-9
HDTMA-zeolit	10 g adsorban/50 mL çözelti	40 mg/L	8,5

Kesikli sistem denemelerinde her iki adsorban için de, bor giderim yüzdesinin adsorban miktarının artmasıyla arttığı görülmüştür. Amberlite IRA-743 adsorbanı ile yapılan deneylerde, başlangıç çözelti konsantrasyonu arttıkça bor gideriminin azaldığı görülmüştür. HDTMA-zeolit kullanılarak yapılan deneylerin sonucunda ise, başlangıç çözelti konsantrasyonunun artmasıyla bor gideriminin arttığı görülmüştür.

Kesikli sistem denemeleri sonucunda elde edilen veriler ışığında, Amberlite IRA-743 ve HDTMA-zeolit adsorbanı için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine olan uygunlukları incelenmiştir. Amberlite IRA-743 ve HDTMA-zeolit adsorbanı için Freundlich izoterm modelinin daha uygun olduğu görülmüştür.

Amberlite IRA-743 ile yapılan sürekli sistem denemelerinde yatak yüksekliği, besleme debisi ve başlangıç çözelti konsantrasyonu parametrelerinin bor giderimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda incelenen parametrelerden bor giderme yüzdesi üzerine en çok etki eden parametrenin debi değişimi olduğu tespit edilmiştir. Çalışılan parametreler çerçevesinde etki sırası, debi değişimi, yatak yüksekliği ve başlangıç çözelti konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

Amberlite IRA-743 ve HDTMA-zeolit ile yapılan sürekli sistem deneylerinde, kolondaki yatak yüksekliği arttıkça, yani adsorban miktarının artması sonucunda, bor tutmada etkin olan adsorbsiyon bölgeleri artmakta ve böylece bor daha fazla adsorblanmaktadır. Besleme debisinin artmasıyla, adsorban ile çözeltinin temas süresi azalacağından, dolayısıyla kütle iletimi için gerekli süre sağlanmadığından bor giderme veriminin azaldığı belirlenmiştir. Amberlite reçinesi kullanılarak yapılan başlangıç çözelti konsantrasyonu deneyinde, konsantrasyon arttıkça bor giderme veriminin arttığı gözlenmiştir. Buna karşılık, HDTMA-zeolit ile yapılan deneylerde ise başlangıç çözelti konsantrasyonunun artması bor gideriminde de bir azalmaya neden olmuştur.

Sürekli sistem denemelerinde elde edilen verilerin modellenmesi için Thomas ve BDST modelleri kullanılmıştır. Amberlite IRA-743 ile yapılan deneylerde, yatak yüksekliği ve başlangıç çözelti konsantrasyonu deneylerinde elde edilen sonuçların, Thomas ve BDST modellerine büyük oranda uyum sağladığı görülmüştür. Besleme debisi denemelerinden elde edilen sonuçlarda ise A-1 ve A-2 deney sonuçlarının Thomas ve BDST modelleriyle uygunluk gösterdiği ancak en yüksek debi olan A-3 deney koşullarında model sonuçlarıyla uyumsuzluk gösterdiği görülmüştür. HDTMA-zeolit ile yapılan deneylerin her iki modele de uygunluk gösterdiği görülmüştür.

Amberlite IRA-743 adsorban için yapılmış olan pH denemelerinde optimum pH'ın 8,5-9 olduğu saptanmıştır. Bulunan bu değer literatür verileriyle uyumluluk

göstermektedir. HDTMA-zeolit ile yapılan pH deneylerinde ise optimum pH'ın 8,5 olduğu görülmüştür.

Ek A'da verilmiş olan SEM görüntüleri incelendiğinde doğal zeolit ile Na-zeolit arasında çok büyük bir fark gözlenmemiş, HDTMA-zeolit yapısının ise bunlardan oldukça farklı, daha pamuksu bir görünümde olduğu gözlemlenmiştir. Bor tutma işleminden sonra HDTMA-zeolitin pamuksu yapısı kaybolarak yüzey yapısının değiştiği gözlenmiştir. XRD sonuçlarında ise, doğal zeolit ve Na-zeolit arasında fazla bir fark gözlenmezken, HDTMA-zeolit ve adsorpsiyon işleminden sonra HDTMA-zeolit sonuçlarında farklılıklar gözlemlenmiştir.

Amberlite IRA-743 ve HDTMA-zeolit ile yapılan kesikli ve sürekli sistem deneylerinde çalışılan parametreler dışında sıcaklık ve parçacık boyutu gibi parametrelerin de adsorpsiyona olan etkileri incelenmeli ve optimum çalışma koşulları belirlenmelidir. Ayrıca HDTMA-zeolitin rejenerasyonu hakkında çalışmalar yapılmalıdır.

Sonuç olarak, HDTMA ile modifiye edilmiş doğal zeolitin, deney şartlarında çalışılan konsantrasyonlar gözönüne alındığında, yüksek konsantrasyonlardaki (40 mg/L) başlangıç çözeltileri için pH 8.5'da yaklaşık %85'lik adsorpsiyon verimi ile atık sulardan bor gideriminde kullanılabileceği söylenebilir. Bor için seçiciliği bilinen Amberlit IRA-743 reçinesi yüksek bor tutma kapasitesine karşın oldukça pahalı bir malzeme olduğu için, ülkemizde oldukça fazla miktarda bulunan doğal zeolitlerin modifiye edilerek de olsa bu alanda kullanılabileceği görülmektedir. Bu konuda mukayeseli ekonomik analizlerin de yapılarak bulunan deneysel sonuçların endüstriyel boyutta değerlendirilmesi gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://www.izto.org.tr/NR/rdonlyres/EB28D26B-CA4C-4848-8BC7-BB3697837B04/1984/BOR.pdf>. -Windows Internet Explorer
<http://www.izto.org.tr/NR/rdonlyres/EB28D26B-CA4C-4848-8BC7-BB3697837B04/1984/BOR.pdf>, 15.04.2008.
- [2] Dış Ticaret Müsteşarlığı-Windows Internet Explorer
<http://www.dtm.gov.tr/dtmadmin/upload/EAD/KonjokturIzlemeDb/bor.doc>, 15.04.2008.
- [3] Ekoloji/Sağlık/Araş.Gör., Ertuğrul ERDOĞMUŞ, Ö. Seyfettin SEVİNÇ, Kadir AKÇAN-Borun Canlılara ve Çevreye Etkisi-Windows Internet Explorer
<http://www.ekolojimagazin.com/?id=188&s=magazin>, 15.04.2008.
- [4] “Bor Raporu” TMMOB MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI-Windows Internet Explorer
http://www.maden.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=109&tipi=5&sube=0, 16.04.2008.
- [5] Bor-Windows Internet Explorer
<http://www.bor.balikesir.edu.tr/bor.html#1.%20Bor>, 15.04.2008.
- [6] <http://www.ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik474.pdf>-Windows Internet Explorer
<http://www.ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik474.pdf>, 16.04.2008.
- [7] ETİ MADEN İŞLETMELERİ GN. MD. –Ankara, TURKEY +90(312) 294 20 00-Windows Internet Explorer
http://etimaden.gov.tr/tr/0_sayfa_ortakSayfa.asp?hangisayfa=4_sayfa_a_3, 16.04.2008.
- [8] **Ökten, S.**, 1988. Amberlite IRA-733 Bor Tutucu Reçinenin Tek Kademeli ve Sıcakta Rejenasyon Koşulları, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü.

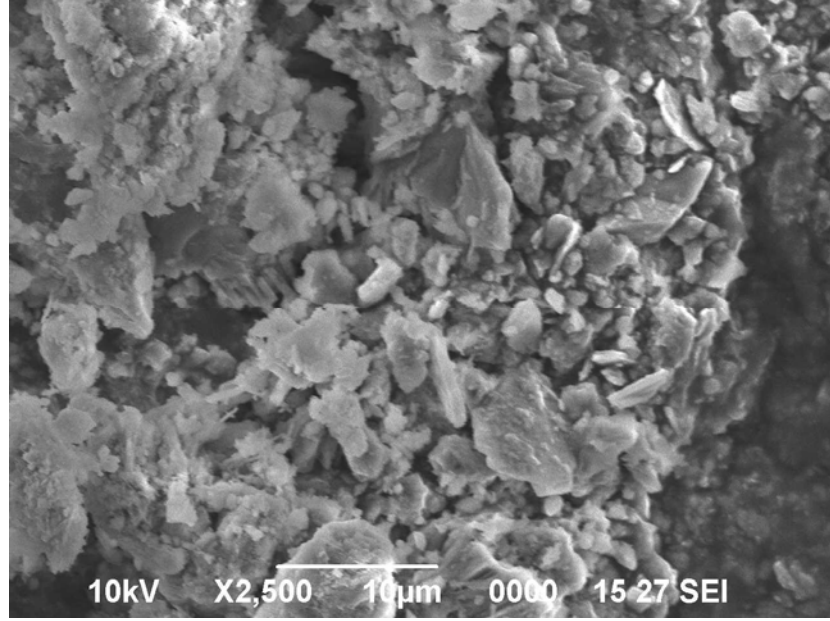
- [9] Bor ile İlgili Rezerv, Üretim, Tüketim, Ticaret Bilgileri#rezerv-Windows Internet Explorer
<http://www.boren.gov.tr/expin.htm#rezerv>, 18.04.2008.
- [10] **Kılıç, B.**, 2005. Borik Asit Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Y.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [11] BİGADİÇ Kaymakamlığı Resmi Web Sitesi- Windows Internet Explorer
<http://www.bigadic.gov.tr>, 21.04.2008.
- [12] TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi
<http://www.biltek.tubitak.gov.tr/merak ettikleriniz>, 21.04.2008.
- [13] **Penland J.G.**, 1994. Dietary boron, brain function and cognitive performance, *Environmental Health Perspect*, **102**, 65-72.
- [14] **Melvin H.W.**, 1993. Nutritional Supplements For Strength Trained Athletes, *SSE#47*, 6.
- [15] **Nielsen F.H., Hunt C.D. and Mullen L.M.**, 1987. Effect of dietary boron on mineral, estrogen and testosterone metabolism in postmenopausal women, *FASEB Journal*, **1**, 394-397.
- [16] Oral Chelation—Vibrant Life Home Page-Windows Internet Explorer
<http://www.oralchelatin.com>, 18.04.2008.
- [17] Luminet-Windows Internet Explorer
<http://www.Luminet.net/wenonah/hydro/b.htm>, 21.04.2008.
- [18] <http://www.heilpflanzen-welt-de/scien-ce/2001/11401245.htm>-Windows Internet Explorer
<http://www.heilpflanzen-welt-de/scien-ce/2001/11401245.htm>, 21.04.2008.
- [19] **Nielsen F.H.**, 1996. *Trace elements in present knowledge in Nutrition*, pp. 355-358, 7th Ed., Ziegler EE, Filer JrLj Eds., International Life Science Institute, Washington DC.
- [20] **Garrett D.**, 1998. Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use, San Diego Academic Pres., USA.
- [21] **Kang Y., Tsuji M., Kosuga H. and Khanh V.**, 2002. Evaluating boron behavior in soil and water as a step toward achieving sustainable agriculture, *17th WCSS*, Thailand, August 14-21.

- [22] **Rashid et. al.**, 2000. Genotypic variation in rice susceptibility to boron deficiency, Soil fertility and Plant Nutrition section, Land Resources Research Institute, National Agriculture Research Center Islamabad, Pakistan.
- [23] Elektronik Kütüphane-Windows Internet Explorer
<http://www.ekutup.dpt.gov.tr>, 25.04.2008.
- [24] TEMA, Türkiye Erozyonla Mücadele, Ağaçlandırma ve Doğal Varlıkları Koruma Vakfı-Windows Internet Explorer
<http://www.tema.org.tr>, 25.04.2008.
- [25] Fertijin-Windows Internet Explorer
<http://www.fertijin.com.tr/d/d.asp>, 26.04.2008.
- [26] **Polat, H., Vengosh, A., Pankratov, I. and Polat, M.**, 2003. A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash, *Desalination*, **164**, 173-188.
- [27] **Çengelöğlu, Y., Tor, A., Arslan, G., Ersöz, M. and Gezgin, S.**, 2006. Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud, *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 312-417.
- [28] **Ay, N.A., Zümreoğlu-Karan, B. and Temel, A.**, 2006. Boron removal by hydrotalcite-like, carbonate-free Mg-Al-NO₃-LDH and a rationale on the mechanism, *Microporous and Mesoporous Materials*, **98**, 1-5.
- [29] **Yılmaz, A.E., Boncukçuoğlu, R., Yılmaz, M. T. and Kocakerim, M. M.**, 2005. Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor, *Journal of Hazardous Materials*, **B117**, 221-226.
- [30] **Oren, Y., Linder, C., Daltrophe, N., Mirsky, Y., Skorka, J. and Kedem, O.**, 2006. Boron removal from desalinated seawater and brackish water by improved electrodialysis, *Desalination*, **199**, 52-54
- [31] **Itakura, T., Sasai, R. and Itoh, H.**, 2005. Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization, *Water Research*, **39**, 2543-2548.
- [32] **Edwards, J. D.**, 1995. Chemical Precipitation – Basics, *The WWEVL WasteWater Engineering Virtual Library*
<http://www.cleant2o.com/ww/chemppt.html>, 22.01.2007
- [33] http://www.epa.gov/OWM/mtb/chemical_precipitation.pdf

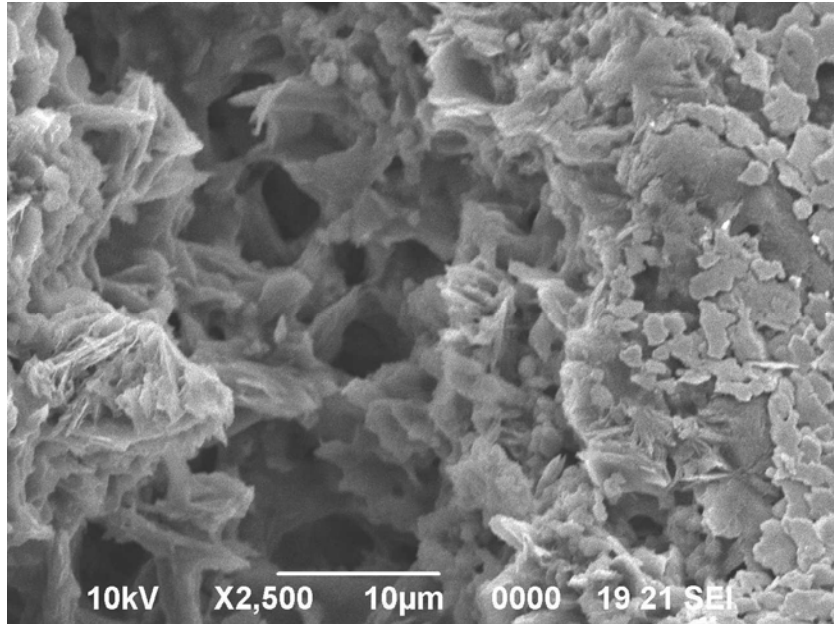
- [34] http://www.waterspecialist.biz/html/about_chemical_precipitation.html
- [35] **Dydo, P., Turek, M., Ciba, J., Trojanowska, J. and Kluczka, J.**, 2005. Boron removal from landfill leachate by means of nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination*, **185**, 131-137.
- [36] **Geffen, N., Semiat, R., Eisen, M. S., Balazs, Katz, I. and Dosoretz, C. G.**, 2006. Boron removal from water by complexation to polyol compounds, *Journal of Membrane Science*, **286**, 45-51.
- [37] **Kalafatoğlu, E., Örs, N., Sain, S., Yüzer H. and Erbil, A.Ç.**, 1997. Bor bileşikleri içeren atık suların arıtımı, TÜBİTAK-MAM, *Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü*, KM 294.
- [38] **Garcia-Soto, M. and Camacho, E.M.**, 2005. Boron removal by process of chemisorption, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **23**, 741-757.
- [39] **Simonnet, M.O., Castel, C., Nicolai, M., Rosin, C., Sordin, M. and Jauffret, H.**, 2000. Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is the treatment really selective, *Water Res.*, **34**, 109-116.
- [40] **Kuleyin, A.**, 2007. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 307-315.
- [41] **Wang, S., Gong, W., Liu, X., Gao, B. and Yue, Q.**, 2006. Removal of fulvic acids using the surfactant modified zeolite in a fixed-bed reactor, *Separation and Purification Technology*, **51**, 367-373.
- [42] **Wingenfelder, U., Furrer, G. and Schulin, R.**, 2006. Sorption of antimonate by HDTMA-modified zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **95**, 265-271.
- [43] **Ghiaci, M., Kia, R., Abbaspur, A. and Seyedeyn-Azad, F.**, 2004. Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve, *Separation and Purification Technology*, **40**, 285-295.
- [44] **Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, A.E., Kocakerim, M.M, Çopur, M.**, 2004. An empirical model for kinetics of boron removal from boron-containing wastewaters by ion exchange in a batch reactor, *Desalination*, **160**, 159-166.
- [45] **Han, R., Zou, W., Li, H., Li, Y. and Shi, J.**, 2006. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, 934-942.

- [46] **Vijayaraghavon, K., Jegan, J., Palanivelu, K. and Velon, M.,** 2004. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column, *Journal of Hazardous Materials*, **B113**, 223-230.
- [47] **Sanghamitra Kundu, S. and Gupta, A.K.,** 2007. As (III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): Experimental and modeling studies, *Chemical Engineering Journal*, **129**, 123-131.

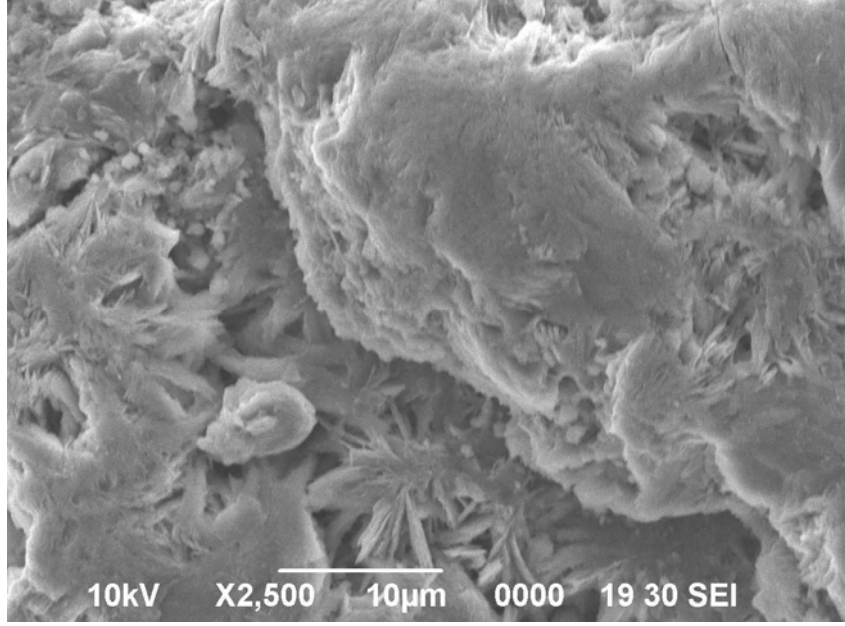
**EK A. DOĞAL ZEOLİT, Na-ZEOLİT VE HDTMA-ZEOLİT
ÖRNEKLERİNİN SEM GÖRÜNTÜLERİ VE X-IŞINLARI
DİFRAKTOMETRESİ ANALİZİ**



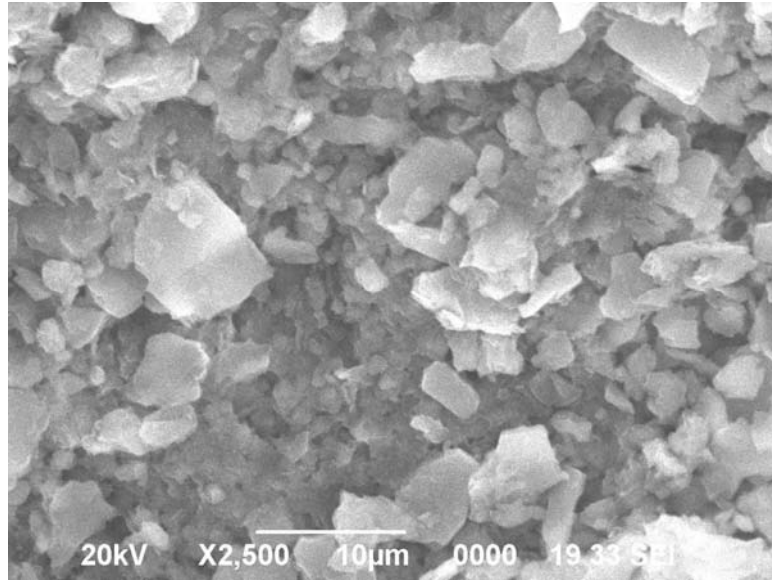
Şekil A.1: Doğal Zeolitin SEM Görüntüsü



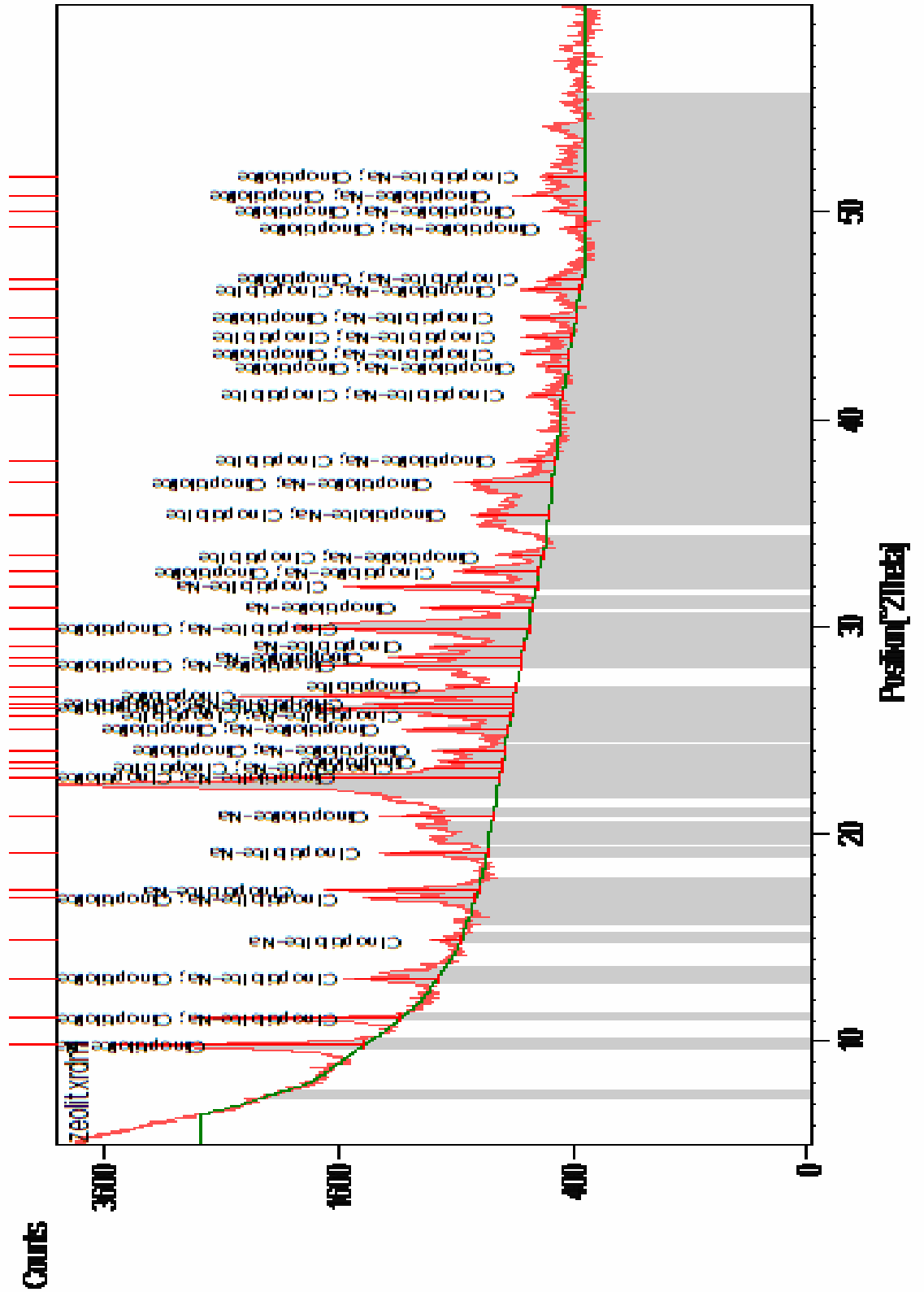
Şekil A.2: Na-Zeolitin SEM Görüntüsü



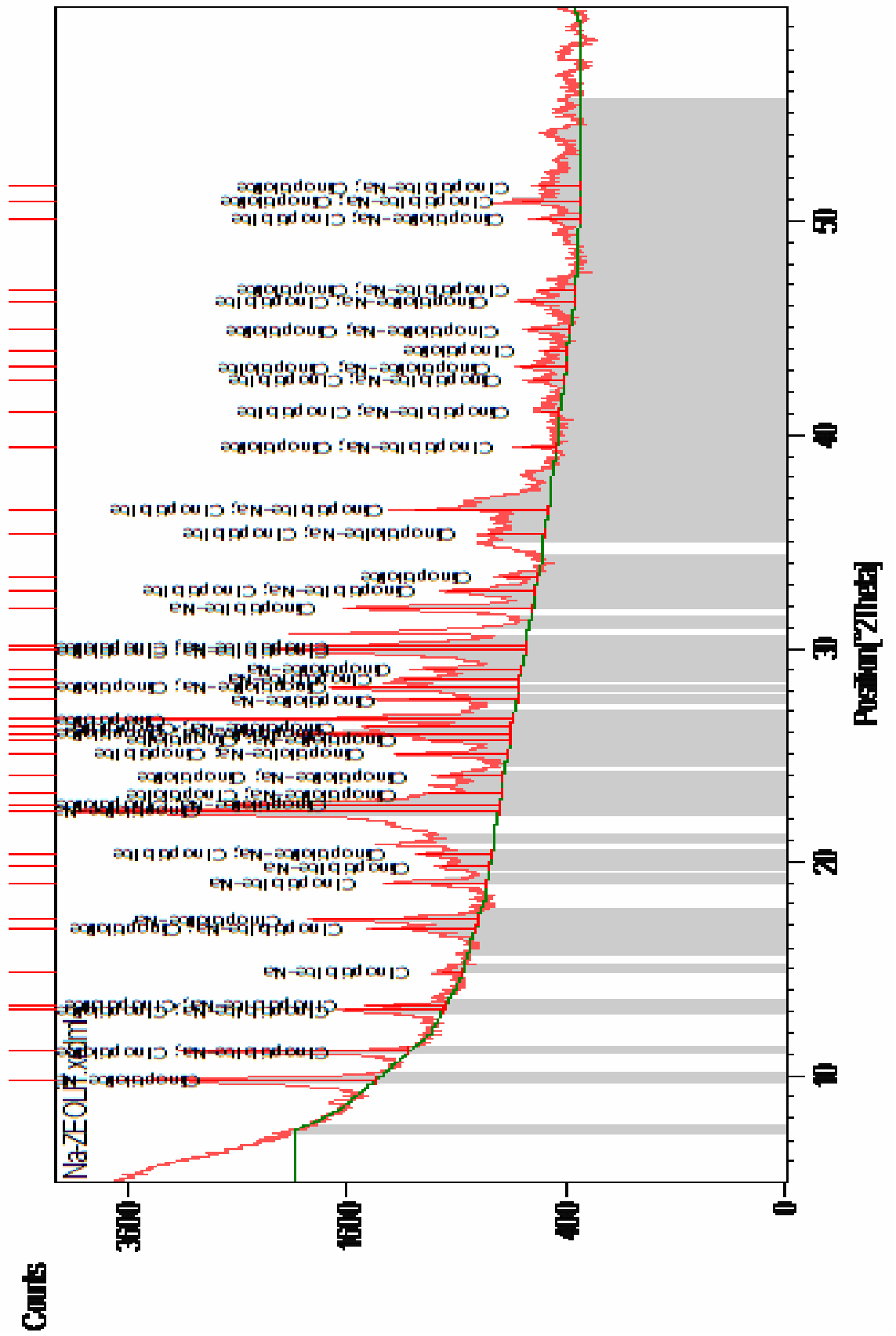
Şekil A.3: HDTMA-Zeolitin SEM Görüntüsü



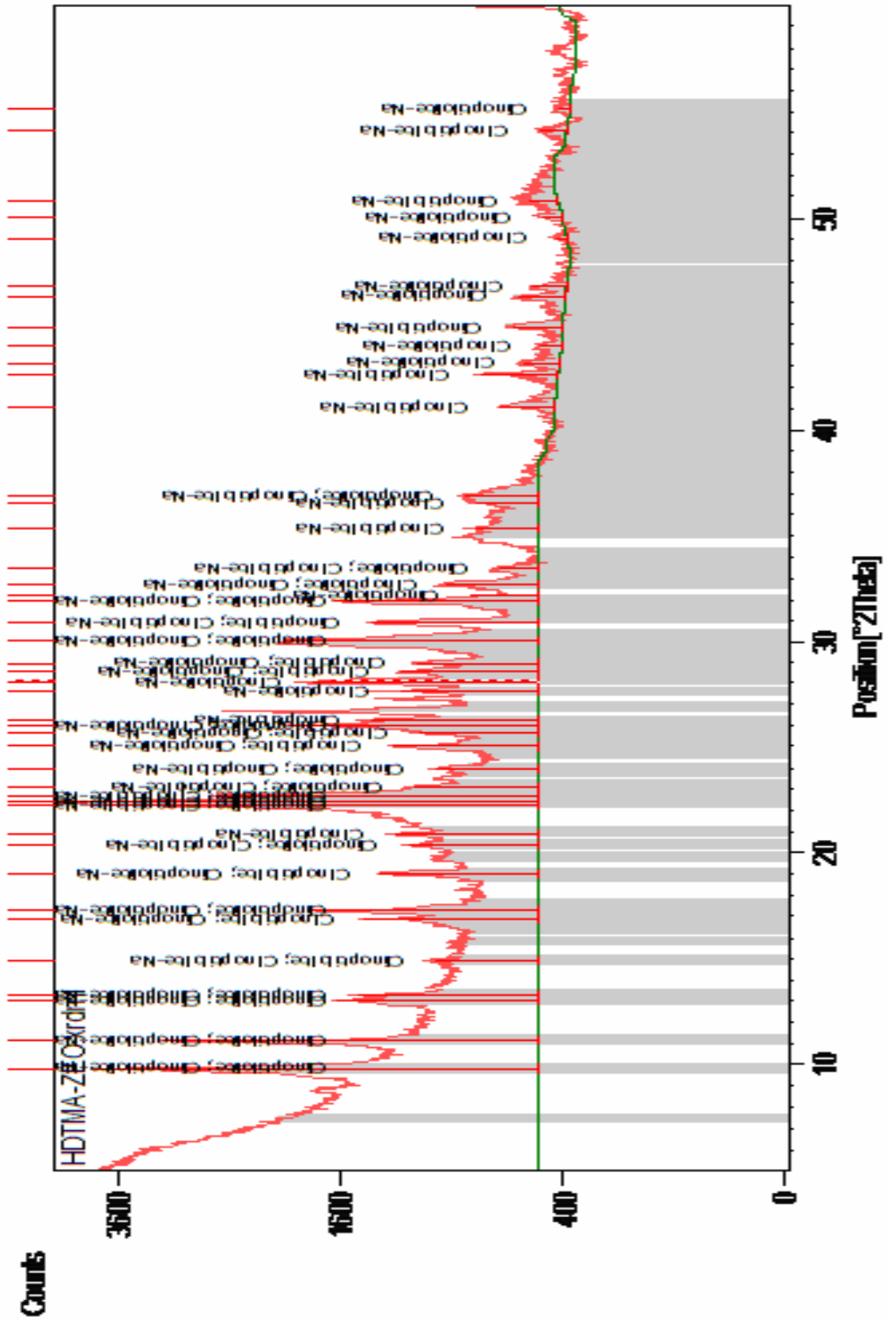
Şekil A.4: Adsorbsiyon İşleminde Sonra HDTMA-Zeolitin SEM Görüntüsü



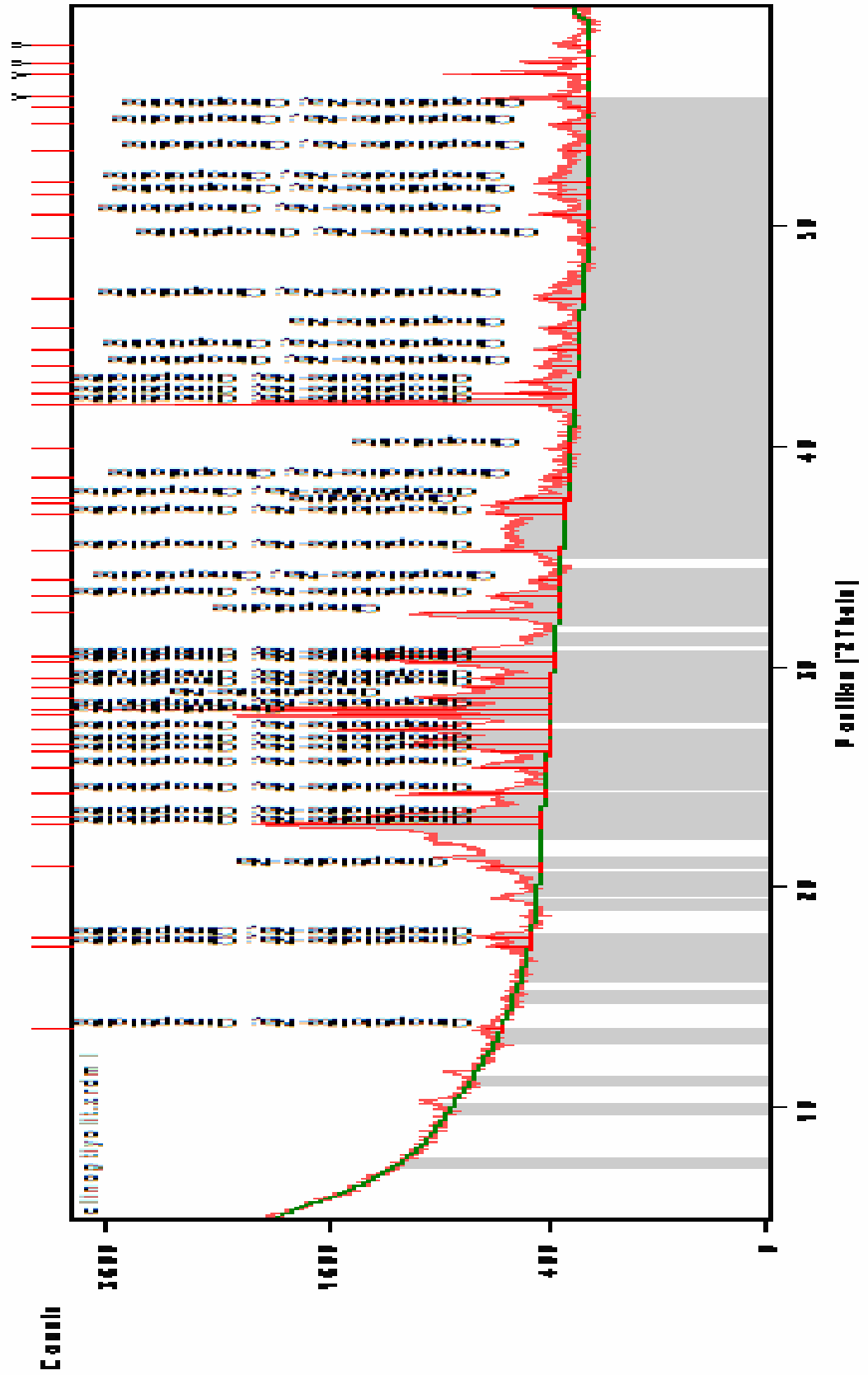
Şekil A.4: Doğal Zeolit X-Işınları Difraktometresi Analizi



Şekil A.5: Na-Zeolit X-Işınları Difraktometresi Analizi



Şekil A.6: HDTMA-Zeolit X-Işınları Difraktometresi Analizi



Şekil A.7: Adsorbsiyon İşleminde Sonraki HDTMA-Zeolitinin X-Işınları Difraktometresi Analizi

ÖZGEÇMİŞ

20 Eylül 1983’de İstanbul’da doğan Pelin DEMİRÇİVİ, 2001 senesinde Bahçeşehir Atatürk Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi’nden mezun olmuştur. Aynı yıl Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü’nde başladığı lisans öğrenimini 2005 yılında tamamlamıştır. Eylül 2005’de İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitime başlamıştır. Aynı zamanda Aralık 2006’dan bu yana aynı bölümde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.