

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE EDİLMİŞ PERLİT İLE ATIK SULARDAN
BOR GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ercan ZİNCİR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE EDİLMİŞ PERLİT İLE ATIK SULARDAN
BOR GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ercan ZİNCİR
(506091037)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091037 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ercan ZİNCİR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**MODİFİYE EDİLMİŞ PERLİT İLE ATIK SULARDAN BOR GİDERİMİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Yüksel AVCIBAŞI GÜVENİLİR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **11 Haziran 2013**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca desteğini, yardımlarını ve ilgisini benden hiçbir şekilde esirgemeyen, her zaman anlayışla yaklaşan, çok değerli hocam Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI'ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca çalışmamda beni yönlendiren, zamanını, emeğini ve kaynaklarını benden esirgemeyen, başta Ar. Gör. Pelin DEMİRÇİVİ olmak üzere, Kimya Mühendisi Yusuf YAĞMUR'a ve Ar. Gör. Dr. Nalan ERDÖL AYDIN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında desteğini hep yanımda hissettiğim arkadaşlarım, Nurdan AYDOĞDU, Dilan ALKOÇ'a teşekkür ederim.

Her türlü desteğinden ötürü, can kardeşim, yoldaşım, Kimya Yüksek Mühendisi Onur GÖKULU'ya teşekkür ederim.

Son olarak eğitimim ve tez çalışmam sırasında desteğini her zaman yanımda hissettiğim TMMOB Kimya Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi yönetici ve emekçilerine teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Mayıs 2013

Ercan ZİNCİR
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. BOR	3
2.1 Bor Elementi	3
2.2 Bor Mineralleri ve Bileşikleri	4
2.2.1 Boraks (tinkal).....	5
2.2.2 Kolemanit.....	6
2.2.3 Üleksit	6
2.2.4 Kernit (razorit)	7
2.2.5 Probertit.....	8
2.2.6 Sasolit (borik asit)	8
2.3 Dünyada ve Türkiye'de Bor.....	9
2.4 Borun Kullanım Alanları.....	12
2.4.1 Cam ve seramik endüstrisi	13
2.4.2 Sabun ve diğer temizleyiciler.....	14
2.4.3 Tarım.....	14
2.4.4 Emaye.....	15
2.4.5 Metalürji.....	15
2.4.6 Diğer kullanım alanları	15
2.5 Borun Suda Bulunma Şekilleri.....	16
2.6 Borun Sağlık ve Çevre Açısından Etkileri	17
2.7 Türkiye ve Dünyada Bor Mevzuatı	19
3. PERLİT.....	21
3.1 Tanım ve Sınıflandırma.....	21
3.1.1 Fiziksel özellikleri.....	22
3.1.2 Kimyasal özellikleri	22
3.1.3 Teknik özellikleri	23
3.1.3.1 Gözeneklilik	24
3.1.3.2 Isı ve ses yalıtıcılık.....	24
3.1.3.3 Kimyasal inertlik.....	24
3.1.3.4 Yanmazlık	24
3.2 Perlitin Kullanım Alanları	24
3.3 Dünyada ve Türkiye'de Durum	25
3.3.1 Dünyada durum.....	25
3.3.2 Türkiye'de durum	27

4. ATIK SULARDAN BOR GİDERMEDE YAYGIN OLARAK KULLANILAN YÖNTEMLER.....	29
4.1 Ters Osmoz.....	30
4.2 Elektrodializ	30
4.3 Hidrotermal Mineralizasyon.....	30
4.4 Adsorpsiyon.....	31
4.4.1 Adsorpsiyon izotermi.....	31
4.4.1.1 Langmuir izotermi.....	32
4.4.1.2 Freundlich izotermi	33
4.4.2 Adsorpsiyon kinetiği	33
4.4.3 Adsorpsiyon termodinamiği.....	35
4.5 Bor Giderimi Üzerine Ekonomik Yöntem Arayışları	36
5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	37
5.1 Deneyde Kullanılan Malzemeler ve Yöntem	37
5.1.1 Deneyde kullanılan ekipman ve cihazlar	38
5.1.2 Deneyde kullanılan kimyasallar	38
5.1.3 Bor analiz yöntemi	38
5.2 Deneysel Yöntem	38
5.2.1 Ön denemeler	38
5.2.2 Yapısal analiz	39
5.2.3 Katyon değişim kapasitesinin bulunması.....	39
5.2.4 Perlit yüzeyinin homoiyonik forma getirilmesi	39
5.2.5 Gallik asit sorpsiyonu.....	40
5.2.6 Uygun gallik asit konsantrasyonunun bulunması	40
5.2.7 Uygun temas süresinin bulunması.....	40
5.2.8 Uygun pH değerinin bulunması	40
5.2.9 İzoterm denemeleri.....	41
5.2.10 Sıcaklık denemeleri.....	41
6. DENEYSEL BULGULAR.....	43
6.1 Perlitin Yapısal Analizi	43
6.2 Perlit Yüzeyinin Homoiyonik Hale Getirilmesi	43
6.3 Katyon değişim kapasitesi.....	44
6.4 Gallik Asit Sorpsiyonu İzoterm Modellemesi	44
6.4.1 Langmuir modeli	46
6.4.2 Freundlich modeli	47
6.5 Uygun Gallik Asit Konsantrasyonu.....	48
6.6 Uygun Temas Süresi.....	49
6.7 Uygun pH Değeri	50
6.8 Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi.....	50
6.8.1 Langmuir modeli	51
6.8.2 Freundlich modeli	52
6.9 Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	54
6.9.1 Birinci derece reaksiyon hız modeli.....	54
6.9.2 Yalancı ikinci derece reaksiyon hız modeli	55
6.9.3 Partikül içi difüzyon reaksiyon hız modeli	55
6.9.4 Elovich reaksiyon hız modeli.....	56
6.9.5 En uygun hız modelinin saptanması.....	56
6.10 Adsorpsiyonun Termodinamik Modellemesi	57
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	67

KISALTMALAR

WHO	: World Health Organization
AB	: Avrupa Birliği
ppm	: parts per million
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
HP	: Ham Perlit
GP	: Genleştirilmiş Perlit
GA	: Gallik Asit
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
CEC	: Cation Exchange Capacity

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bor elementinin fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.2 : Başlıca bor mineralleri	5
Çizelge 2.3 : Bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı	9
Çizelge 2.4 : Ülkeler bazında dünya B ₂ O ₃ üretimi (bin ton)	10
Çizelge 2.5 : Mineral bazında türkiye bor rezervleri (brüt cevher, ton)	11
Çizelge 2.6 : Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı	11
Çizelge 2.7 : Nihai kullanım alanlarına göre dünya bor tüketimi (bin ton).....	12
Çizelge 3.1 : Perlitin fiziksel özellikleri	22
Çizelge 3.2 : Perlitin kimyasal bileşimi (%)	23
Çizelge 3.3 : Dünya perlit rezervleri (milyon ton)	25
Çizelge 3.4 : Toplam rezervler (milyon ton)	26
Çizelge 3.5 : Ülkelere göre üretim miktarları (bin ton)	26
Çizelge 3.6 : Türkiye perlit rezervleri (bin ton).....	27
Çizelge 3.7 : Türkiye perlit üretimi	28
Çizelge 6.1 : Genleştirilmiş perlitin yapısal analiz sonuçları	43
Çizelge 6.2 : Genleştirilmiş perlitin yüzeyindeki iyon miktarları	43
Çizelge 6.3 : Çözeltide kalan Na ⁺ miktarı	43
Çizelge 6.4 : HP için CEC iyon miktarları	44
Çizelge 6.5 : Perlit-Gallik Asit sorpsiyonu izoterm parametreleri	48
Çizelge 6.6 : Atık sudan bor adsorpsiyonu izoterm parametreleri	53
Çizelge 6.7 : Hız modellerinin karşılaştırılması	57
Çizelge 6.8 : Serbest enerji ve entropi değişim sonuçları.....	58

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bor'un kristal yapısı.	3
Şekil 2.2 : Boraks mineralinin kristal görünümü.	5
Şekil 2.3 : Kolemanit mineralinin kristal görünümü.	6
Şekil 2.4 : Üleksit mineralinin kristal görünümü.	7
Şekil 2.5 : Kernit mineralinin kristal görünümü.	7
Şekil 2.6 : Probertit mineralinin kristal görünümü.	8
Şekil 2.7 : Sasolit mineralinin kristal görünümü.	8
Şekil 2.8 : pH'a göre borun suda bulunma formları.	16
Şekil 3.1 : Genleştirilmiş perlit.	22
Şekil 5.1 : Modifiye edilmiş perlit ile atık sulardan bor giderimi blok diyagramı	37
Şekil 6.1 : Gallik asit-perlit sorpsiyonunun izoterm grafiği	44
Şekil 6.2 : Gallik asit konsantrasyonu ile perlit yüzeyine tutunma yüzdesi grafiği ..	45
Şekil 6.3 : Gallik asidin molekül yapısı.....	45
Şekil 6.4 : Gallik asit-perlit sorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli grafiği	46
Şekil 6.5 : Gallik asit-perlit sorpsiyonu Freundlich izoterm modeli grafiği.....	47
Şekil 6.6 : Uygun gallik asit konsantrasyonu grafiği.....	48
Şekil 6.7 : Temas süresi grafiği	49
Şekil 6.8 : pH grafiği	50
Şekil 6.9 : Perlit izoterm grafiği	51
Şekil 6.10 : Langmuir izoterm modeli grafiği	52
Şekil 6.11 : Freundlich izoterm modeli grafiği.....	53
Şekil 6.12 : Birinci derece reaksiyon hız modeli grafiği	54
Şekil 6.13 : İkinci derece reaksiyon hız modeli grafiği	55
Şekil 6.14 : Partikül içi difüzyon reaksiyon hız modeli grafiği	56
Şekil 6.15 : Elovich reaksiyon hız modeli grafiği	56

SEMBOL LİSTESİ

q_e	: Adsorbanın birim kütlesi üzerine adsorplanan madde miktarı (mgg^{-1})
Q^0	: Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti (mgg^{-1})
b	: Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (Lmg^{-1})
C_e	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mgL^{-1})
K_F	: Adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit
n	: Adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabiti
q_t	: Herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g)
k_1	: Birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1})
k_2	: İkinci dereceden hız sabiti ($\text{gmg}^{-1}\text{dak}^{-1}$)
k_{int}	: Partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mgg}^{-1}\text{dak}^{-1/2}$)
t	: Temas süresi (dak)
α	: Adsorpsiyonun başlangıç hızı ($\text{gmg}^{-1}\text{dak}^{-1}$)
β	: Desorpsiyon sabiti (gmg^{-1})
ΔH^0	: Entalpi değişimini (kJmol^{-1})
ΔG^0	: Gibbs serbest enerji değişimini (kJmol^{-1})
ΔS^0	: Entropi değişimini (kJmol^{-1})
R	: Gaz sabitini ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}$)
T	: Mutlak sıcaklık (K)
K	: Adsorpsiyon denge sabiti

MODİFİYE EDİLMİŞ PERLİT İLE ATIK SULARDAN BOR GİDERİMİ

ÖZET

Birçok endüstride yaygın olarak kullanılan borun bilinen 500'e yakın kullanım alanı bulunmaktadır. Son yıllarda önemi gittikçe artan borun tüketimi ve dolayısıyla üretimi de hızla artmaktadır. Ülkemiz dünya bor rezervi ve bor üretimi bakımından, dünyada ilk sıralarda yer alır.

Borun yaygın kullanım alanlarının bir sonucu da yarattığı çevresel etkilerdir. Bor bitkiler ve canlıların büyümesi veya gelişmesi için gerekli olmakla birlikte, bitkiler ve diğer canlılar tarafından fazla miktarda alınması zararlı olmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü içme sularındaki bor derişimini 0.3 mg/L, sulama sularında ise 0.5 mg/L ile sınırlamıştır.

Bu nedenlerle atık sulardan bor giderimi önemli bir hale gelmiş, konu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Ters ozmos, elektrodiyaliz, hidrotermal mineralizasyon, adsorpsiyon gibi birçok yöntem atık sulardan bor gideriminde kullanılan yaygın yöntemlerdir.

Kullanılan yöntemlerin ekonomik olmayışından hareketle, daha ekonomik ve etkin bir bor giderim yöntemi bulmak amacıyla yapılan bu çalışmada sentetik olarak hazırlanan bor çözeltisinden modifiye edilmiş perlit kullanılarak, adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi kesikli çalışarak araştırılmıştır.

Tüm deneylerde adsorpsiyon işlemi sonrasında süzüntüde kalan bor miktarını bulmak için curcumin metodu kullanılmış ve UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 540 nm dalga boyunda ölçüm yapılmıştır

Yapılan denemelerle, deney parametrelerinin adsorpsiyon verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon dengesinin modellenmesi amacıyla, Freundlich ve Langmuir izotermi ile deneysel veriler incelenmiştir. Bulunan yüksek korelasyon değerinden ötürü, atık sudan modifiye perlit ile bor giderimi işleminde Freundlich izoterm modelinin, Langmuir izoterm modeline göre daha uygun olduğu bulunmuştur.

Adsorpsiyon kinetiğinin modellenmesi için, birinci derece hız modeli, yalancı ikinci derece hız modeli, partikül içi difüzyon hız modeli ve Elovich hız modeli üzerinde modelleme yapılmıştır. Bu işlem için en uygun kinetik modelin, en yüksek korelasyon değerine (0.999) sahip model olan, "yalancı ikinci derece hız modeli" olduğu gözlemlenmiştir.

Denemelerden elde edilen sonuçlardan sistemin termodinamik modellemesi yapılmış ve entalpi ve entropi değişim değerleri hesaplanmıştır.

Yapılan denemelerin sonucunda pH değerinin 7-9 değerleri arasında, 15 saatlik temas süresinde, 0.05 mmol/L'lik gallik asit konsantrasyonunda, atık sudan bor giderimin en yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu koşullarda yaklaşık % 50 adsorpsiyon oranına ulaşılmıştır.

REMOVAL OF BORON FROM WASTEWATERS BY MODIFIED PERLITE

SUMMARY

Boron is a chemical element with atomic number 5 and the chemical symbol B. A trivalent metalloid element, boron occurs abundantly in the ore borax. Boron is never found free in nature.

Boron is appeared as $B(OH)_3$, and $B(OH)_4^-$ in aqueous solutions depending of the pH value of the solutions.

There are roughly 500 areas in many industries where Boron is widely used. In recent years the importance of boron has been rising and as a result both its consumption and production have been increasing rapidly.

Turkey is one of the world's leading producers of boron, and also holds some of the largest reserves in the world. Nowadays, colemanite ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) and tincal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) are the most widely used minerals in boron industry.

Boron has many usage areas such as glasses, ceramics, detergents, fertilizers, insecticides, corrosion inhibitors in anti-freeze formulations for motor vehicles and other cooling systems, buffers in pharmaceutical and dyestuff production.

The widespread use of boron in many fields has led to environmental effects. Although boron is necessary for the growth and development of plants and other organisms, excessive exposure can be harmful. Boron is one of important micronutrients for plant, animal and humans. At the same time, the acceptable daily intake is 0,16 mg boron/day of body weight, which is well above the normal exposure levels. According to the World Health Organization (WHO) the concentration of boron in drinking water must be limited to 0.3 mg/L, while in irrigation water it is 0.5 mg/L.

For these reasons the removal of boron from waste water has become an important matter, and many studies have been conducted on the subject. There are a lot of techniques for removing boron from wastewater such as hydrothermal mineralization, chemical precipitation, adsorption, electrodialysis, reverse osmosis and nanofiltration, extraction with organic solvents and thermal technics.

However, these methods are not the most economical and effective way of removing boron. In this study, which aims to find an effective method of removal of boron, a modified perlite made from synthetic boron solution was used and the removal of boron was investigated using a batch adsorption method.

All the experiments to find the remaining amount of boron in wastewater "curcumin" method was used and measurements were made at a wavelength of 540 nm using a UV-Vis spectrophotometer.

For this purpose, perlite clay mineral, which is abundant in our country, have been selected as the adsorbent. Boron adsorption from waste water were investigated with raw perlite, expanded raw perlite, and expanded perlite binded with NMDG at the preliminary experiments. These experiments of boron adsorption from waste waters with raw perlite and NMDG-perlite failed.

At the first phase of the experiments, structural analysis of perlite was examined to determine the amount of the ions. Amounts of ions were measured by atomic absorption spectrometry (AAS). The results of the structural analysis of perlite used for experiments and the structural analysis of perlite given in the literature were consistent.

After this stage, some experiment were performed to generate Na^+ -homoionic perlite. After these experiments, the analysis showed that the surface of perlite has been covered with a very high amount Na^+ ions.

Modification was performed to provide increase cation exchange capacity of perlite in order to achieve an increase exchangeable ions of surface and make the surface as positively charged. For this, firstly, the surface of perlite was obtained as homoionic surface by NaCl solution. Then gallic acid as an organic compound was sorbed to the surface of perlite.

Freundlich and Langmuir isotherm models were studied to model sorption equilibrium. It was found that the Freundlich isotherm model is more appropriate because of its higher correlation value.

The ammonium acetate method was applied to find the cation exchange capacity of the perlite used in experiments. The result was found to be 5.0493 meq/100.

During the trials conducted in this study, the effects of the experimental parameters on the yield of adsorption were investigated. These parameters were effect of pH value, concentration of gallic acid, contact time, and temperature.

As the results of experiments, the adsorption of boron from waste waters was the highest at pH values between 7 and 9, 15-hour contact period, and 0.05 mmol/L gallic acid concentration. Adsorption rate was reached about 50 % in these conditions.

Experimental data was investigated with the Freundlich and Langmuir isotherms in order to get the model of adsorption equilibrium.

According to the Langmuir isotherm model the surface, adsorption occurred, is homogeneous and has same energy. Freundlich model is more realistic approach than the Langmuir model because of its ideas on the content of the active binding centers in various centers of heterogeneous surfaces.

Due to a higher correlation value, Freundlich isotherm model was found to be more suitable than Langmuir isotherm at adsorption of boron from wastewater.

In order to modeling of adsorption kinetics, the first order rate model, pseudo-second-order rate model, the intra-particle diffusion model and the Elovich rate model were being modelled. Pseudo-second-order reaction rate model, which has the highest correlation value (0.999), was observed as the most appropriate kinetic model.

The results obtained from experiments, Thermodynamic modeling of the system was made and enthalpy and entropy changes were calculated. The value of enthalpy changes (ΔH) found 3,5963 kJ/mol as a result of the study of the thermodynamic modelling. This positive value of ΔH shows that the boron adsorption process is an endothermic process.

As the results of the experiments it was seen that clay minerals such as perlite can be used to remove of boron from waste waters by various modifications on them.

1. GİRİŞ

Günümüzde karşılaştığımız en önemli sorunlardan biri de sanayi ve diğer atıklardan kaynaklanan çevre kirlenmesidir. Bu nedenle hızlı sanayileşmenin ve nüfus artışının sebep olduğu çevre kirlenmesine ekonomik ve etkili bir çözüm üretmek, çağımızın en önemli konularından biridir.

Bor, birçok alanda kullanılması ve dünyada en büyük bor rezervlerine sahip ülkelerden birinin Türkiye olmasının sonuçlarından biri de Bor kirliliğinin coğrafyamız için önemli bir sorun haline gelmesidir. Bor bitkilerin gelişmesi için gerekli bir elementtir. Fakat suda fazla bulunması halinde bitki gelişmesi için zararlı olur, hatta bitkiyi öldürür. Sulama suyunda borun 2 mg/L'den fazla bulunması bitkileri öldürür. İçme sularında ise borun 0.1mg/L'nin altında bulunması insan sağlığı için zararsız kabul edilir [1-3].

Türkiye'de en çok bulunan bor cevherleri kolemanit, üleksit ve tinkaldir. Borik asit, boraks ve sodyum perborat bu cevherlerden üretilir. Bu üretim sırasında açık alanlara boşaltılan atık sudaki bor bileşikleri yağmur suları ile çözünür ve toprak kirliliğine neden olur. Bu bileşikler ağır metallerle kompleks oluşturarak, toprağa ve yüzey sularına geçerler ve çeşitli sağlık problemleri ve çevresel problemlere neden olurlar [4].

Ülkemizde içme sularında ve sulama sularında bulunacak bor konsantrasyonları Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) ile düzenlenmiştir. Ancak uygulamada sorunlar devam etmektedir.

Sulardan ve atık sulardan bor giderimi için basit bir yöntem yoktur [5]. Adsorpsiyon son zamanlarda çok yönlü ve yaygın olarak kullanılan arıtım yöntemlerinden biridir [6]. Ancak bilinen adsorbanlarla arıtımın yapılmaya çalışılması atık su arıtım maliyetlerinin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle birçok araştırmacı, çalışmalarını ucuz ve bol bulunan adsorbanlara yöneltmiştir.

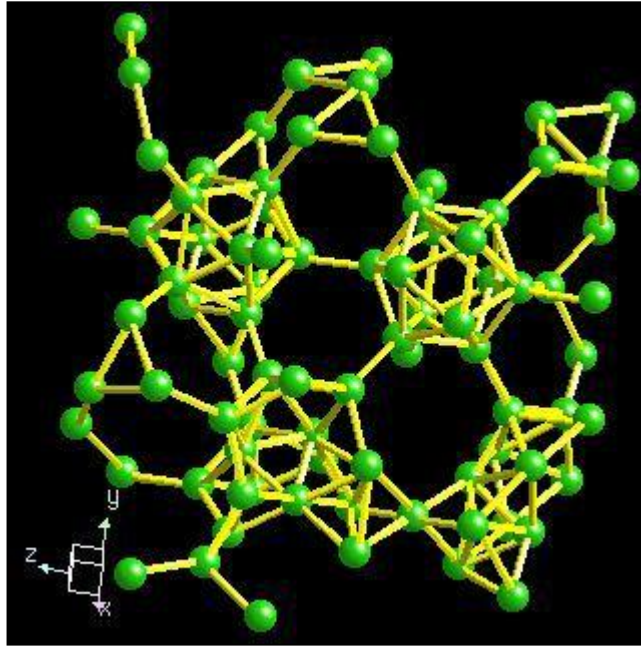
Perlit Türkiye'de önemli yataklar halinde bulunan camsı bir kayaç türüdür. Bünyesinde % 2-6 arasında su bulunan perlitin, 800-1150 °C arasında ısıtılması sonucu hacmindeki 4-20 kat arasında büyümeyle elde edilen düşük yoğunluktaki malzemeye "genleştirilmiş perlit" denir. Yapılan bor giderim çalışmalarında, etkin adsorban oldukları görülen, ancak maliyet açısından pahalı olan reçinelere benzer kimyasal bileşimi olan genleştirilmiş perlitin, sahip olduğu yüzey alanının büyüklüğü, kimyasal olarak inertliği ve bor giderimi dışındaki giderim çalışmalarında kullanılabilir olduğunun görülmesi, halen inşaat, tarım ve tekstil sektörlerinde kullanılmakta olan perlitin, atık sulardan bor gideriminde adsorban olarak da kullanılabileceğini göstermiştir.

Bu çalışmada genleştirilmiş ve yapısında bulunan değişebilir katyon miktarını artırmak için modifiye edilen perlitin sentetik olarak hazırlanmış bor çözeltisinden boru adsorbe etme yeteneği kesikli olarak adsorpsiyon yöntemi ile kontrol edilmiştir. Ayrıca bu adsorpsiyon mekanizmasını etkileyebilecek, deneysel parametrelerin etkisi incelenmiştir. Denemelerden elde edilen verilerden, adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik modelleme çalışmaları yapılmıştır.

2. BOR

2.1 Bor Elementi

Atom numarası 5 olan Bor elementi, periyodik sistemin 3A grubunun ilk elementi olup, kütle numarası 10 ve 11 olan iki kararlı izotopa sahiptir. Atom ağırlığı 10.81 g/mol, erime noktası 2200 °C, kaynama noktası 2500 °C ve yoğunluğu 2.33 g/cm³'tür. Görünümü Şekil 2.1'de verilen kristal yapılı elementel bor, fiziksel görünüm ve optik özellikleri bakımından elmasa benzer ve hemen hemen elmas kadar serttir [7].



Şekil 2.1 : Bor'un kristal yapısı.

Elementel bor yapay olarak amorf ve kristal formda elde edilebilir. Amorf bor siyah ve kahve renkli toz şeklinde, kristal yapılı bor ise siyah, sert ve kırılgan parçalar halinde bulunur. Bor elementinin kimyasal özellikleri kristal yapısına ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron düzeyindeki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristal yapılı bor kolayca reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit (H_3BO_3) ve diğer ürünleri oluşturur [7].

Bor madeni ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklı, doğada serbest bir element olarak değil tuz bileşikleri halinde bulunmaktadır. Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunur. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm, deniz suyunun 0.5-9.6 ppm, tatlı suların ise 0.001-1.5 ppm aralığındadır. Çizelge 1.1.'de bor elementinin fiziksel özellikleri verilmiştir [8].

Çizelge 2.1 : Bor elementinin fiziksel özellikleri.

Kolon A	Kolon B
Atom ağırlığı	10.811+0.003
Ergime noktası	2190+20 °C
Kaynama noktası	3660 °C
Isıl genleşme katsayısı (25-1050 °C arası, 1 °C için)	5x10 ⁻⁶ -7x10 ⁻⁶
Knoop sertliği	2100-2580 HK
Mohs sertliği (elmas-15)	11
Vickers sertliği	5000 HV

2.2 Bor Mineralleri ve Bileşikleri

Bor mineralleri çeşitli endüstriyel ürünlerin üretiminde kullanılan malzemelerdir. Bor bileşikleri içinde en çok kullanılan ve ticari öneme sahip olanları boratlardır. Tüketimdeki hızlı artış, yeni kullanım alanlarının günden güne artışı ve borun yakın gelecekte enerji üretim kaynağı olarak kullanılabilme olasılığı, bu hammaddeye büyük bir yönelim ve önem kazandırmaktadır [9].

Bor mineralleri çok çeşitli olmasına rağmen bunlardan bir kısmı ticari öneme sahip sahiptir ve uluslararası pazarlarda işlem görür. Ticari olarak en çok öneme sahip bor mineralleri; boraks(tinkal), tinkalkonit, kernit, kolemanit, üleksit, borik asit (sasolit) ve probertit sayılabilir.

Bir borat anyonu, metalik bir katyon veya hidrojenle birleşerek bu mineralleri oluşturur ve mineraller birleştikleri katyonun adıyla anılırlar (sodyum borat, kalsiyum borat gibi). İnorganik olan bu mineraller uluslar arası pazarlarda B₂O₃ içerikleri göz önüne alınarak pazarlanırlar [10-11].

Başlıca bor mineralleri ve kimyasal formülleri Çizelge 2.2'de verilmiştir [9].

Çizelge 2.2 : Başlıca bor mineralleri.

Mineral Adı	Kimyasal Formülü
Boraks(Tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Borik Asit(Sasolit)	H_3BO_3
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

2.2.1 Boraks (tinkal)

Kimyasal bileşimi $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ olan boraks % 36.5 oranında B_2O_3 içerir [24]. Genellikle renksiz ve saydamdır. Kristal haldeki sertliği; 2-2,5, özgül ağırlığı $1,7 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Boraks mineralinin kristal görünümü Şekil 2.2'de gösterilmiştir [26].



Şekil 2.2 : Boraks mineralinin kristal görünümü.

Boraks suyunu kolayca kaybederek tinkalkonite dönüşür, suda kolayca çözünür ve çözünürlüğü çözelti sıcaklığının artması ile artar.

Dünyanın en büyük boraks yatakları, Türkiye (Eskişehir) ve Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunur [9, 12].

2.2.2 Kolemanit

Formülü $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olan kolemanitin bor içeriği % 15.7, bor oksit içeriği % 50.8'dir. Doğada renksiz ve saydamdır. Sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı 2.42 g/cm^3 'tür [24].

Kolemanit mineralinin kristal görünümü Şekil 2.3'de gösterilmiştir [26].



Şekil 2.3 : Kolemanit mineralinin kristal görünümü.

Kolemanit suda yavaş, hidroklorik asitte (HCl) hızlı çözünür. Bor mineralleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Kütahya (Emet), Balıkesir (Bigadiç), Eskişehir (Kırka), Bursa (Mustafa Kemal Paşa) ve A.B.D'de bulunur [12].

2.2.3 Üleksit

Kimyasal bileşimi $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ olan üleksit, % 43 oranında bor oksit içerir [24]. Sertliği 1, özgül ağırlığı 1.65 g/cm^3 'tür. Tek ve büyük kristaller şeklinde bulunmaz. Daha çok ipek gibi ince, kılcal iğnecik kümelerinden oluşmuş beyaz yumurtalar şeklinde bulunur. Bu görünümünden dolayı "pamuk yumağı" olarak da adlandırılır. Genellikle kolemanit, probertit ve hidroborositle oluşur. Türkiye'de Kütahya (Emet), Balıkesir (Bigadiç) ve Eskişehir (Kırka) yörelerinde ve Arjantin'de bulunur [9, 12]. Tüm dünya ülkeleri çok yaygın kullanımı olan üleksit mineralleri bakımından Türkiye'ye bağımlıdır.

Üleksit mineralinin kristal görünümü Şekil 2.4'te gösterilmiştir [26].



Şekil 2.4 : Üleksit mineralinin kristal görünümü.

2.2.4 Kernit (razorit)

Formülü; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ olup % 51 oranında bor oksit içerir. Doğada renksiz, saydam ve iğne şeklinde kristal kümeler halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1.95 g/cm^3 'tür. Soğuk suda zorlukla çözülür. Türkiye'de; Eskişehir(Kırka), dünyada Arjantin ve A.B.D'de bulunur [12].

Kernit mineralinin kristal görünümü Şekil 2.5'de gösterilmiştir [26].



Şekil 2.5 : Kernit mineralinin kristal görünümü.

2.2.5 Probertit

Formülü; $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'dur. % 49.6 oranında bor oksit içerir [24]. Doğada kirli, beyaz ve açık sarı renklerde olup lifsi görünüme sahiptir. Kristalleri 5 mm'den, 5 cm'ye kadar uzayabilir. Türkiye'de Bursa (Mustafa Kemal Paşa) ve Köstelek köyü çevresindeki üleksit yataklarında bulunur. Ayrıca Emet, Doğanlar ve İğdeköy'de kalın tabakalar halinde bulunur. Dünyada sadece ABD'de önemli ölçüde bulunur [12].

Probertit mineralinin kristal görünümü Şekil 2.6'da gösterilmiştir [26].



Şekil 2.6 : Probertit mineralinin kristal görünümü.

2.2.6 Sasolit (borik asit)

Kimyasal bileşimi H_3BO_3 olan sasolit'in sertliği 1, özgül ağırlığı 1.48 g/cm^3 'tür. Bor oksit içeriği % 56.4'tür [24]. Küçük öz biçimli, beyaz ve yağlı parlak görünümlü kristaller şeklinde, doğal olarak amonyum tuzları ve kükürtle birlikte volkan bacalarında ve sıcak su kaynakları civarında bulunur. Borik asit, lewis asidi vazifesi yapan ve bir hidroksil iyonu olan çok zayıf bir mono bazik asittir [13].

Şekil 2.7'de sasolit kristal görünümü verilmiştir [26].



Şekil 2.7 : Sasolit mineralinin kristal görünümü.

2.3 Dünyada ve Türkiye'de Bor

Dünya borat yatakları Türkiye, ABD, Rusya ve Çin olmak üzere dört ana ülke üzerinde dağılmıştır. Çizelge 2.3'te 2010 yılı dünya bor rezervleri gösterilmiştir [24].

Çizelge 2.3 : Bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı.

Ülke	Toplam Rezerv (bin ton B ₂ O ₃)	Toplam Rezerv (% B ₂ O ₃)
Türkiye	885.000	71.3
A.B.D.	80.000	6.5
Rusya	35.000	2.8
Çin	47.000	3.8
Arjantin	9.000	0.7
Bolivya	19.000	1.5
Şili	41.000	3.3
Peru	22.000	1.8
Kazakistan	102.000	8.2
İran	1.000	0.1
Toplam	1.241.000	100

Çizelge 2.3'ten de görüleceği üzere, Türkiye,dünya bor rezervi sıralamasında % 71.3 ile ilk sırada yer alırken, Kazakistan % 8.2 ve ABD % 6.5 ile Türkiye'yi takip etmektedir. Uydu görüntülerinin analizi ve sondaj çalışmaları sonucunda Türkiye'nin bor rezervlerinin, dünya rezervleri içindeki payının % 90'na çıkabileceği öngörülmektedir.Türkiye'nin bor madenlerinin rezerv ömrü 412 yıl iken, ABD'nin bor rezervleri 76 yıllık ömre sahiptir. [25].

Çizelge 2.4'te yıllara göre dünya B₂O₃ üretimi sıralaması gösterilmiştir. Dünya bor üretiminde Türkiye, ABD, Şili ve Çin üst sıraları paylaşmaktadır [24].

Son yıllarda dünyadaki bor üretim artışının en önemli etkisi, Türkiye bor üretimlerinin artışından kaynaklanmıştır. 2002 yılında B₂O₃ bazında dünya bor üretiminin % 33'ü Türkiye'ye, % 33'ü ABD'ye aitken; 2004 yılında Türkiye'nin dünya bor üretimindeki payı % 40'a yükselmiştir. Bor tüketim alanlarının hızla

genişlemesi ve bora olan talebin artması, önümüzdeki yıllarda bor üretimindeki artışı hızlandıracaktır [24].

Çizelge 2.4 : Ülkeler bazında dünya B₂O₃ üretimi (bin ton).

Yıllar	Arjantin	Sili	Çin	Rusya	Türkiye	ABD	Diğer	Toplam
1980	55	1	27	130	320	710	7	1.250
1981	44	1	27	130	333	671	6	1.212
1982	43		27	130	306	551	5	1.062
1983	40		27	130	260	578	4	1.039
1984	50	1	27	130	331	605	4	1.148
1985	55	2	27	130	259	577	4	1.054
1986	67	2	27	130	349	571	8	1.154
1987	65	5	95	130	374	625	5	1.299
1988	95	11	95	130	473	578	5	1.387
1989	91	46	74	130	447	562	14	1.364
1990	50	46	75	120	476	608	10	1.385
1991	41	34	93	107	460	626	15	1.376
1992	44	71	127	95	402	554	16	1.320
1993	51	32	155	71	410	574	18	1.319
1994	75	30	188	75	433	550	16	1.374
1995	86	74	140	101	435	728	17	1.586
1996	120	52	157	102	494	581	16	1.526
1997	123	60	140	86	475	604	17	1.509
1998	47	60	140	73	434	587	16	1.438
1999	52	70	110	100	421	618	15	1.457
2000	87	119	145	86	491	546	20	1.536
2001	107	115	150	86	505	536	16	1.520
2002	86	152	145	86	522	518	18	1.558
2003	92	141	130	86	578	560	44	1.636
2004	95	141	135	43	671	562	44	1.696

Türkiye’deki bilinen borat yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/ Kütahya’da bulunmaktadır. Söz konusu sahalarda; 2001 yılında, brüt bazda 2 071 853 997 ton ve B₂O₃ bazında 562 577 259 ton olan Türkiye bor rezervi, Eti Maden İşletmeleri tarafından yürütülen Bor Master Arama Projesi kapsamında yapılan rezerv çalışmaları neticesinde B₂O₃ bazında % 51.26 oranında artarak 850 938 893 ton ve brüt bazda % 47.90 oranında artarak 3 063 635 210 tona ulaşmıştır. Türkiye’nin dünya toplam bor rezervi içindeki payı B₂O₃ bazında 2001 yılı itibariyle % 64 iken 2004 yılında % 72.2’ye yükselmiştir. Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal (Na₂O. 2B₂O₃. 10H₂O) ve kolemanit (2CaO.3B₂O₃.5H₂O)’tir. Türkiye’de önemli tinkal yatakları Kırka’da, kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilave olarak, Bigadiç’te az miktarda üleksit rezervleri mevcut olup Kestelek gibi işletmelerde de zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Çizelge 2.5 ve Çizelge 2.6’da Türkiye bor rezervi mineral türüne ve bulundukları yerelere göre gösterilmiştir [24].

Çizelge 2.5 : Mineral bazında Türkiye bor rezervleri (brüt cevher, ton).

Mineral Tipi	Toplam Rezerv	Mineral Tipinin Toplam Rezerv İçindeki Payı (%)
Kolemanit	2 264 621 057	73.92
Boraks (Tinkal)	750 620 373	24.5
Üleksit	48 393 780	1.58
TOPLAM REZERV	3 063 635 210	100

Çizelge 2.6 : Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı.

Maden Sahası	Tabii Borat	Toplam Rezerv (Bin Ton)
Bigadiç, Balıkesir	Kolemanit, Üleksit	623 459
Emet, Kütahya	Kolemanit	1 682 562
Kestelek, Bursa	Kolemanit	6 995
Kırka, Eskişehir	Tinkam	750 620

Eti Maden Türkiye’deki tek bor üreticisi ve pazarlayıcısı durumundadır. Eti Maden’e ait beş İşletme Müdürlüğünde bor cevherleri işletilmekte ve üretilmektedir. Bunlar; Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü, Emet Bor İşletme Müdürlüğü, Kırka Bor İşletme Müdürlüğü, Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü ve Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü’dür [24].

2.4 Borun Kullanım Alanları

Bor ürünlerinin 500’e yakın kullanım alanı bulunmaktadır [24]. Birçok endüstride yaygın kullanım alanı olan bor ürünlerinin önemi gittikçe artmaktadır. Bir bor ürünü bazı durumlarda başka bir bor ürününün yerini tutabilmesine rağmen, bugün için bor bileşiklerinin görevini aynı kalite ve ucuzlukta görebilecek başka bir ürün yoktur. Bu da bor ürünlerinin kullanımını artıran en önemli unsurlardan biridir [10].

Bor ürünlerinin kullanım şekline ve miktarına göre aynı kullanım alanında karşıt etkiler sağlanabilir. Örneğin patlayıcı maddelerin yapımında kullanıldığı gibi, yanmayı önleyici bir madde olarak da kullanılabilir. Bir başka örnek de tarım alanından verilebilir. Bu alanda da bir yandan gübre olarak kullanılabilirken, diğer yandan tarım ilaçlarına yabancı otları kurutucu olarak katılabilir [9].

Çizelge 2.7 : Nihai kullanım alanlarına göre dünya bor tüketimi (bin ton).

	Kuzey Amerika	Güney Amerika	Batı Avrupa	Doğu Avrupa	Asya/ Pasifik	Afrika/ Orta Doğu	TOPLAM
Yalıtım cam elyafı	168	16	97	8	13		302
Tekstil cam elyafı	67	39	7	16	31	1	161
Borosilikat cam	51	32	55	16	25		179
Seramik	13	37	69	12	30	1	162
Tarım	17	14	14	2	11		58
Deterjan	21	5	242	8	4		280
Diğer	84	37	208	18	30		377
TOPLAM	421	177	692	78	141	2	1,511

2.4.1 Cam ve seramik endüstrisi

Bazı cam ürünlerinin üretimi sırasında, cam hamuruna % 0.5-23 oranında B_2O_3 eklenerek borosilikatların oluşması sağlanır ve istenilen özelliklerde özel camlar elde edilir. Borun katılmasıyla camsın ısı genleşme katsayısı düşer ve cam ısıya dayanıklı hale gelir. Bor işlem sırasında erimeyi ve camlaşmayı kolaylaştırdığı gibi katılaşmış camda rengi iyileştirir ve çizilmeye karşı dayanımı artırır. Camı asitlere karşı dirençli hale getirir.

Endüstriyel amaçlarla iki tip borosilikat cam üretilir:

- 1) Saydam camlar; çamaşır makinelerinin, mutfak fırınlarının ön camları, mutfak eşyaları, laboratuvar malzemeleri (deney tüpleri, erlen, beher vb.) yapımında kullanılır.
- 2) Opak borosilikat camları; daha çok opak ve mutfak eşyaları yapımında kullanılır.

Cam lifi yapımında % 5-7 oranında normal cama katılan B_2O_3 çoğunlukla kolemanit bileşimindedir. Cam lifinin hafifliği ve geniş yüzey alanına sahip olması nedeniyle yanmaya karşı dayanıklılık için ve ısıya karşı koruyucu olarak kullanılır. Cam lifi üretiminde borun kullanılmasının nedeni, cam liflerinin bozulmasına neden olan diğer kimyasal maddelerin hava ve su ile çözünüp taşıyıcı olmasını önleyici olmasındandır. Son yıllarda enerji bunalımı nedeniyle enerji sakınımına yardımcı olması amacıyla yalıtım maddesi olarak cam liflerinin kullanılması önem kazanmıştır.

Cam lifinin tüketildiği bir diğer alan da; plastiklerin, endüstriyel dokumaların, çeşitli lastiklerin ve endüstride kullanılan kalın kağıtların dayanımını artırmak için katkı olarak kullanılmasıdır. Bu amaçla kullanılan cam lifinin bozunmaya daha fazla dayanıklı olması için kullanılan bor miktarı daha da fazladır (% 8-9 B_2O_3). Bu alanda tüketim diğer alanlarınkinden daha da fazla artmaktadır [9].

Boraks, seramik malzemelerin sırlanmasında günden güne artan bir önemle kullanılmaktadır. Boraks başta silis olmak üzere katıldığı diğer maddelerin kolay erimesini ve eridikten sonra seramik yüzeyinde çabuk yayılmasını sağlar. Kullanılan boraks miktarı yansımayı etkilediği için seramiğin renk tonunu da katıldığı miktara bağlı olarak değiştirir. Sır için kullanılan karışımda silis miktarı azaltılır, boraks miktarı artırılırsa; sır, daha sert, daha dayanıklı ve daha parlak bir renk kazanır.

Sırlamada kullanılan boraks miktarı istenilen amaca göre % 20 ile % 40 arasında değiştirilir [9].

2.4.2 Sabun ve diğer temizleyiciler

Perboratların çamaşır tozlarında temizleyici olarak kullanılması soğuk ve sıcak yıkamanın yaygınlığına bağlıdır. Perboratlar ancak 55 °C sıcaklık üzerinde aktif duruma geçer. Bugün dünyanın birçok ülkesinde sıcak yıkama yaygın olmasına karşılık, Kuzey Amerika'da soğuk yıkama benimsenmiştir. Soğuk yıkama için daha çok klorlu temizleyiciler kullanılır. Yalnız sodyum perborat aktif oksijen kaynağı olması nedeniyle, yıkama öncesi kullanılan temizleyicilerin üretiminde önemli yer tutar.

Sodyum perborat veya boraks, bakteri öldürücü özellikleri nedeniyle suların temizlenmesinde kullanıldığı gibi, sıcak suda ani çözünmeleri ve geniş yüzey alanı oluşturmaları nedeniyle, sabun ve benzeri temizleyicilerde aranılan bir hammaddedir [11].

2.4.3 Tarım

Bütün bitkilerin büyümeleri için bir miktar bora ihtiyaçları vardır. Fakat diğer yandan fazla miktarda bor, bitkiler üzerinde öldürücü etki yaparlar. Bu nedenle bor hem gübre hem de tarım ilaçlarının yapımında kullanılır. Borca fakir topraklara bor çeşitli yollarla katılabilir. En uygun bileşikler, kuru boraks veya boraks dekahidratıdır. Diğer yandan çözünürlüğü fazla olan sodyum pentaborat ve disodyum oktaborat tetrahidrat bitkilere doğrudan püskürtülerek uygulanabilir. Uzun süre etkili olması istenilen gübrelemelerde ise katı veya yavaş çözünen borosilikatların uygulanması istenir. Bu uygulama yavaş çözünen borun zehirleyici etki yapmamasında önemli bir etkidir.

Fazla kullanılan borun bitkilerde zehirleyici etki yapması nedeniyle, bitki büyümesi istenmeyen alanların ilaçlanmasında başta boraks olmak üzere bor bileşikleri önemli miktarlarda kullanılır. Örneğin hava alanları, askeri alanlar, demiryolları vb alanlar borlu ilaçlarla ilaçlandığı zaman uzun süre otların büyümesi engellenir.

Borun tarım alanında kullanılmasının en önemli nedeni herhangi bir elementin borun yerini alabilmesinin şimdilik söz konusu olmamasıdır. Bu nedenle de bu alandaki kullanım nüfus artışı ve tarım ürünlerinin artışı ile paralel olarak artacaktır.

2.4.4 Emaye

Bor bileşikleri seramik malzemelerin sırlanmasında olduğu kadar, diğer başka malzemelerin de sırlanmasında kullanılır. Örneğin banyo küvetleri, buzdolabı, çamaşır makinesi, fırın ve sobalar bor bileşikleri kullanılarak sırlanır. Bu alandaki tüketim yaklaşık % 4 oranında yıllık artış göstermektedir. Ancak gelişmekte olan ülkelerin kalkınmalarına paralel olarak yakın gelecekte bu tüketimin artması beklenmektedir [9].

2.4.5 Metalürji

Bor ve bileşikleri çelik sanayinde cüruf yapıcı alaşım elementi ve yüzey sertleştirici olarak kullanılmaktadır. Borla yüzeyi sertleştirilmiş çelik grubu malzemeler, borlu tabakanın çok sert, aşınmaya dayanıklı ve sürtünme katsayısının çok düşük olması nedeniyle endüstride birçok kullanım alanı bulmuşlardır [15].

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu, temiz ve çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde, koruyucu bir cüruf oluşturuucu ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri; elektrolitik kaplama sanayinde, banyo bileşiminde kullanılmaktadır. Borik asit; nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise kalay, kurşun, bakır, nikel ve demir dışı metal, banyo bileşiminde kullanılmaktadır. Alaşımlarda özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmakta olup son zamanlarda borun demirle bileştiği olan ferrobor önem kazanmıştır.

Çelik yapımında, çeliğe 50 ppm gibi küçük bir oranda katılması, diğer sertleştirici maddelerin etkisini artırır, yani çeliğin sertleşebilme yeteneğini geliştirir. Borlu çelikler enerji tasarrufu sağlar. Yeni geliştirilen bazı borlu çelikler soğuk çekme, inşaat, tarım makineleri, vinçler, yağlar ve greyder bıçakları gibi yerlerde tercih edilen çelik türleridir [9].

2.4.6 Diğer kullanım alanları

Az miktarda borun kullanıldığı alanlar sayılamayacak kadar çoktur. Ayrıca yapılan araştırmalarla her gün yeni bir kullanım alanı daha çıkmaktadır. Bir element olarak karbona benzediği için, karbon gibi çok değişik bileşikler yapmaya uygundur. Bu nedenle de değişik bileşiklerin değişik kullanım alanları doğmaktadır. Bor ürünleri özel durumlarda; örneğin uzay araçlarında yakıt olarak kullanıldığı gibi diğer

araçlarda kullanılan yakıtların yanmasını daha etkin kılmak için katkı olarak da kullanılır.

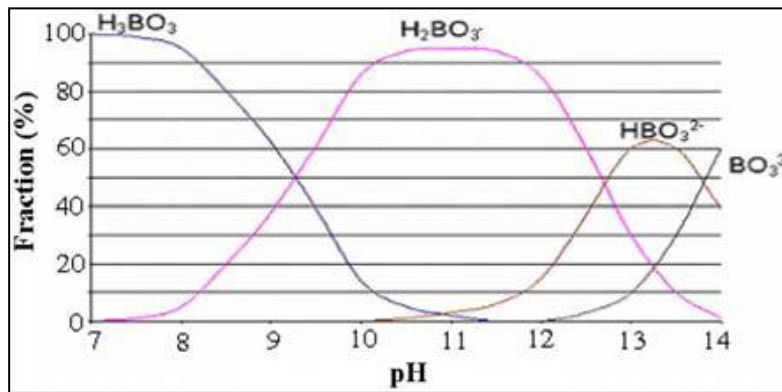
Bor üzerinde yapılan araştırmalar, özellikle savaş ve uzay endüstrisi açısından önem kazanmaktadır. Örneğin bor karbür (B_4C), $2450\text{ }^{\circ}C$ 'de eriyen, kimyasal tepkimelere ve radyasyona karşı duyarsız, oldukça sert bir bileşiktir. Özgül ağırlığının 2.4 g/cm^3 olmasının yanında, elmas ve bor nitrürden sonra bilinen en sert ve en dayanıklı madde olması nedeniyle de uçak ve diğer askeri araç ve gereçlerin yapımında vazgeçilemez bir maddedir. Yine bor karbür nükleer enerji santrallerinde, nötron emici özelliği nedeniyle, denetim çubukları yapımında da önemli bir yer tutar.

Bor karbürden daha sert olan bor nitrür (beyaz grafit), hekzagonal ve kübik olmak üzere iki şekilde kristallenir. Beyaz grafit erimiş metallerin kimyasal tepkimelerine karşı duyarsız olması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda elektriksel yalıtkan-ısı iletkeni olarak kullanılır. Kübik, yapısı beyaz grafitin yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta katalizörlerle uzun süre tutulması ile elde edilir ve endüstriyel elmasın kullanıldığı her alanda kullanılır.

Bor bileşiklerinin düşük özgül ağırlığı ve çok dayanıklı olmaları nedeniyle, bu bileşiklerden elde edilen liflerle desteklenmiş plastik ve metallerin bazı endüstri dallarında kullanımları hızla artmaktadır. Örneğin uçak kanatları, helikopter pervaneleri, dar temel üzerine oturtulmuş yüksek binalar, asma köprüler vb. yapılar, bu tip bor lifleri ile desteklenmiş plastik ve metallerden yararlanarak yapılabilmektedir [9].

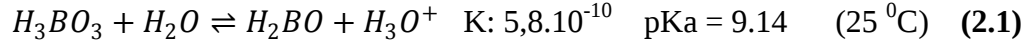
2.5 Borun Suda Bulunma Şekilleri

Bor, sulu çözeltilerde, çözeltinin pH'ına bağlı olarak borik asit, $B(OH)_3$, veya borat anyonu, $B(OH)_4^-$, halinde bulunur [16].



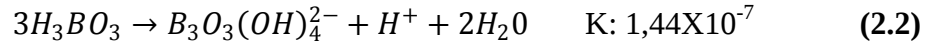
Şekil 2.8 : pH'a göre borun suda bulunma formları.

Borik asit çok zayıf ve özel yapıya sahip bir monobazik bir asit olup, sulu çözeltide proton vermez fakat elektron alır (Lewis asidi) ve OH⁻ iyonlarını tutar.

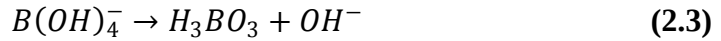


Borik asidin konsantrasyon sabiti (K), konsantrasyonun artması ile büyür. Sulu çözeltide toplam bor konsantrasyonu 0.025 M'dan az ise (% 0.1 B₂O₃ veya 270 mgB/L) ortamda sadece H₃BO₃ ve B(OH)₄⁻ iyonunun bulunduğu bilinmektedir. Bor konsantrasyonu 0.025 ile 0.6 M arasında ve ortam pH'ı da nötral veya alkali (6.0-11.0) ise ortamda B₃O₃(OH)₄⁻, B₅O₆(OH)₄⁻, B₂O₃(OH)₆⁻, B₃O₃(OH)₄²⁻ ve B₄O₅(OH)₄²⁻ gibi polianyonik türler bulunur.

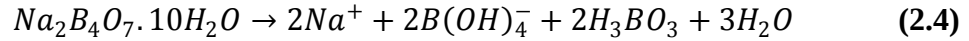
0.025 M'dan büyük bor konsantrasyonlarında birbirini tutan polimerik türlerin oluşmasıyla çözeltinin pH değeri de artmaktadır.



Borik asit, çok zayıf bir asit olduğundan borat iyonları protonlarla benzerlik gösterirler. Borat tuzu çözeltileri birçok iyonik tür içerdiği halde B(OH)₄⁻ iyonları genellikle hakimdir. Çözeltiler alkali olup, serbest borik asit içerirler.



Boratlar suda çözündükleri zaman, ortamda borik asit ile birlikte diğer polimerik türler de bulunur. Örneğin boraksın sudaki çözeltisinde aşağıdaki türler bulunur:



Borik asit ve boratların sudaki çözünürlükleri sıcaklıkla artmaktadır. Borik asit 25 °C'de 1 L suda 55 gram çözüldüğü halde, 100 °C'de 287 gram çözünür. Bu değer kolemanit için; 25 °C'de 2.5-3.0 gram, 100 °C'de 38 gram kadar olmaktadır. Boraks için ise bu değerler; 25 °C'de 30 gram, 100 °C'de 250 gram civarında değişmektedir [17].

2.6 Borun Sağlık ve Çevre Açısından Etkileri

Bor, bitkilerin büyümesi için gerekli bir elementtir. Fakat suda fazla bulunması halinde bitki gelişmesi için zararlıdır [18-20].

Bor bitki kökleri tarafından, boraks iyonları halinde alınır. Bitkilerin bor alımını etkileyen etmenler; bitki, toprak ve çevre etmenleri olmak üzere gruplandırılabilir. Genelde ortam pH'ı 6.3-6.5 arasında olduğu zaman en yüksek seviyeye ulaşan bor alımı daha sonra büyük bir hızla azalır. Bitkiler kil içeriği yüksek olan topraklara göre, kumlu topraklardan daha fazla bor alır. Bunun nedeni borun, kil mineralleri

tarafından adsorbe edilmesidir. Kil mineralleri içerisinde illit tarafından bor adsorpsiyonu en yüksek olup, bunu montmorillonit izler. En az bor adsorpsiyonu ise kaolin kil mineralinde görülür.

Organik maddeler, özellikle asidik topraklarda borun temel kaynağını oluşturur. Mikrobiyolojik parçalanma sonucu organik maddelerden açığa çıkan bor bitki tarafından kolayca alınır. Toprak organik maddesinin hidroksi bileşikler aracılığıyla, kompleks oluşturmak yoluyla boru tuttuğuna inanılmıştır. Organik materyalin fazla miktarda uygulandığı topraklarda bor alımının arttığı ve bitkilerde zaman zaman toksik etkilerin görüldüğü belirlenmiştir [21].

Köklerin gelişmesi için kalsiyumun yanında bor da gereklidir. Borun fazlası yapraklara taşınır ve buharlaşma sonucu yaprak kenarlarında birikir. Bunun sonucu olarak bor derişimi, bitki dokularına zarar verecek seviyeye ulaşır. Sonuç olarak olgun yapraklarda yarılmalar, olgunlaşmamış yapraklarda ise dökülmeler başlar.

Bor toksitesi, topraktaki doğal yüksek bor içeriğine bağlı olan farklı koşullar altında oluşabilir ve bunlar aşırı gübreleme ve bor derişimi yüksek olan sulama sularının kullanılmasından ileri gelir [17].

Bitkilerde bor miktarı yerel spesifik faktörler tarafından etkilenir. Bor alabilme kapasitesini belirleyen etmenler yerel etmenlerdir. Bunlar iklim ve toprak karakteristikleridir.(bileşim, doku, pH, organik madde içeriği, nem ve adsorpsiyon kapasitesi).

Böylece uzun dönemli sulama projeleri için kirleticilerin toksitesinden ileri gelen bitki tahribatının incelenmesi sulama suyundaki kirletici derişiminden ziyade genellikle topraktaki kirletici birikimiyle ilgilidir [22].

Bütün sulama sularında bor bulunmaktadır. Sulama suyunda borun 2 mg/L'den fazlası belirli bitkileri yok eder ve bazı bitkiler 1 mg/L'den gibi düşük bor derişimlerinden olumsuz etkilenebilir. İçme suları nadir olarak 1 mg/L'den daha çok bor içerir ve genellikle 0.1 mg/L'den daha düşük derişimler insan tüketimi için zararsız kabul edilebilir. Bor bazı sularda doğal olarak bulunabilir ya da alıcı ortamlara endüstriyel atıksu temizleyici bileşenlerin karışmasıyla gelebilir. Deniz suyunda yaklaşık 5 mg/L bor bulunur ve bu element diğer deniz suyu tuzları ile birlikte tuzlu körfezlerde bulunur [23].

Bor, doğal sular ve toprakta oldukça düşük derişimde olduğu halde, bitkilerin bu elemente karşı hassas olmaları ve toprakta biriken borun yıkanmasının da kolay olamaması nedeniyle tarımsal ürünlere oldukça fazla zarar vermektedir.

Hayvanlar için borik asidin öldürücü dozajı değişik türlere vücudun kg'ı başına 1-2 ile 4-5 mg arasında değişmektedir. Balıkların çok yüksek bor derişimlerine bile dayandıklarına dair incelemeler de yapılmıştır [17].

İnsanlarda ise büyük miktarlara borun yutulması merkezi sinir sistemini etkileyebilir. Uzun süreli yutma borizm olarak bilinen klinik sendromla sonuçlanabilir [23].

Sulama suyunun kalitesi, bitki-toprak açısından da değerlendirilmelidir. Kullanma kalitesi iyi olan bir su, sulama için uygun olmayabilir. Örneğin sulama suyunda nispeten yüksek oranda kalsiyum ve magnezyum bulunur, halbuki kullanma suyunun yumuşak olması (sertliğinin giderilmiş olması) tercih edilir. Sulama suyundaki bor derişiminin litrede 1-2 ppm'i geçmemesi gerektiği halde, kullanma sularında bu değer önemli değildir. Yine silisyum ve flor, kullanma sularında istenmeyen elementler olduğu halde bunlar, sulama sularında zararlı değildirler.

Bütün sularda tuz miktarının da belirli bir seviyenin altında olması istenir. Tuz çoğu defa bitkilerde, görülebilen zararlar ortaya çıkarır. Bu zarar bitkinin mavi, yeşil ve siyah renkler almasıyla belli olur. Özellikle çekirdekli bitkiler, yüksek derişimdeki sodyum ve klora karşı hassastırlar [17].

2.7 Türkiye ve Dünyada Bor Mevzuatı

ABD standartlarına göre sulama suyundaki borun derişimi 0.7 ppm'den fazla olması halinde, su bitkilere zararlı olmaya başlamaktadır [28].

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) borun insan sağlığına ve üremeye etkileri olduğunu ifade ederek içme sularındaki bor seviyesinin 1 mg B/L den 0.3 mg B/L düşürülmesi yönünde 1991 yılında başlattığı çalışmalarını 1993'de yayınlamıştır. Bu kararı gerekçe gösteren Avrupa Birliği (AB)'de, deterjanda kullanılan borun azaltılması ve giderek yasaklanması hususunda üyelerine, bağlayıcı bir yönetmelik çıkarma çalışmalarını başlatmıştır [29].

31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde, suların kalitelerine göre sınıflandırılmasında; I, II ve III. kalite sınıflarındaki suların en fazla 1000 µg B/L içereceği, bu miktarın üzerinde bor içeren suların ise IV. Sınıfa girdiği belirtilir. Ayrıca burada bora karşı hassas olan bitkilerin sulanmasında kullanılacak suyun bor içeriğinin 300 µg B/L olması gerektiği bildirilir [27].

3. PERLİT

3.1 Tanım ve Sınıflandırma

Perlit asidik bir volkanik camdır. Perlit ismi bazı perlit tiplerinin kırıldığı zaman inci parlaklığında küçük küreler elde edilmesi nedeni ile inci anlamına gelen perle kelimesinden türetilmiştir [30].

Perlit, ısıyla genleşme özelliği olan, genişletildiğinde çok hafif ve gözenekli bir hale geçen bir kayadır. Çeşitli perlit kayalarının renkleri ve yapıları birbirinden çok farklı olabilir. Bu bakımdan perlit göze tanımak oldukça zordur. Ham perlitin rengi saydam açık griden parlak siyaha kadar değişmekte olup, genişlediğinde renk tamamen beyazlaşır. Perlitte en önemli özellik % 2 ile 6 oranında değişen içeriğindeki sudur ve bu su perlitin kararlılığını sağlamaktadır [31].

Perlit kelimesi hem ham perlit ve hem de bunun genişletilmesiyle elde edilen ürün için kullanılmaktadır [5].

Çeşitli perlit kayaları renk ve yapı itibarıyla birbirinden farklılık gösterebilmektedir. Ham perlitin rengi saydam açık griden parlak siyaha kadar değişebilmektedir. Genleştiğinde renk tamamen beyazlaşır. Perlitte en önemli özellik, hidrasyona uğramış camsı silika yapısındaki % 2.5 arasında bileşik halinde içerdiği sudur ve bu su perlitin kararlılığını sağlamaktadır [31].

Genleşmiş perlit mükemmel bir termal ve akustik yalıtıcı, ateşe karşı dirençli ve çok düşük ağırlıkta bir materyaldir. Çoğu perlit genellikle % 70'den daha fazla silika içeriğine ve adsorban özelliğine sahiptir [30].

Perlit 750-1200 °C arasında ani olarak ısıtıldığında bünyesinden çıkan buharın etkisiyle genişterek camsı tanelerden oluşan bir köpük agregasına dönüşür. İlk hacminin 20 katına kadar genişleyebilir. Bu ürüne **genleştirilmiş perlit** denir. Genleştirilmiş perlit, Şekil 3.1'de gösterilmiştir [5].



Şekil 3.1 : Genleştirilmiş perlit.

3.1.1 Fiziksel özellikleri

Perlitin fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir [31].

Çizelge 3.1 : Perlitin fiziksel özellikleri.

Özellik	
Renk	Beyaz, gri ve tonları, genişince tümüyle beyaz.
Yumuşama Noktası	871-1093 °C
Ergime Noktası	1260-1343 °C
pH	6.5-8.0
Özgöl Isı	0.2 cal/g °C
Özgöl Ağırlık	2200-2400 kg/m ³
Refraktif İndeks	1.5
Serbest Nem (%)	Maksimum 0.5
Ağırlık Kaybı	İstenildiği kadar
Gevsek Yoğunluk (Genleşmiş)	32-400 kg/m ³
Isı İletkenliği (Genleşme)	0.04 W/Mk
Asitte Erime	Konsantre sıcak alkali ve hidroklorik asitte erir. Konsantre mineral asitlerinde az erir (% 2). Seyreltik mineral veya konsantre zayıf asitlerde çok az erir (% 0.1).

3.1.2 Kimyasal özellikleri

Perlit özel dokulu, içyapısında belli oranda su içeren, asit bileşimli esas itibariyle volkanik camdır. Fibrik yapılı değildir. Nitrat, sülfat, fosfor, ağır metal, radyo aktif

element ve organik madde içermez. Dolayısıyla kimyasal olarak oldukça saftır [30].
Tipik bir perlitin kimyasal analizi Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 : Perlitin kimyasal bileşimi (%).

Tür	Oran
SiO ₂	71.0-75.0
Al ₂ O ₃	12.5-18.0
Na ₂ O	2.9-4.0
K ₂ O	0.5-5.0
CaO	0.5-2.0
Fe ₂ O ₃	0.1-1.5
MgO	0.02-0.5
TiO ₂	0.03-0.2
H ₂ O	2.0-5.0
MnO ₂	0-0.1
SO ₃	0-0.2
FeO	0-0.1
Cr	0-0.1
Ba	0-0.05
PbO	0-0.03
NiO	Eser
Cu	Eser
B	Eser
Be	Eser
Serbest Silis	0,0-0,2
Toplam Klorürler	Eser-0,2
Toplam Sülfatlar	Hiç yok
SiO ₂	71.0-75.0

3.1.3 Teknik özellikleri

Bazı uygulama alanlarında, perlitin yalnız bir özelliği önem kazanmakla beraber, uygulama alanlarının çoğunda birden fazla özelliğinin etkili olduğu bilinmektedir. geliştirilmiş perlit, çeşitli uygulama alanlarında istenen şu özelliklere sahiptir.

3.1.3.1 Gözeneklilik

Gözeneklilik, perlite emicilik ve yüzeyde adsorpsiyon özelliği verir. Bu özellik, perlit taneciklerindeki boşluk hacminin toplam tanecik hacmine oranının ortalaması olarak tanımlanır.

3.1.3.2 Isı ve ses yalıtıcılık

Isı ve ses yalıtıcılık özelliği, hafiflik gibi gözenekli yapının sonucu olarak belirir ve kendi başına perlit kullanımını özendiren en önemli faktörlerdendir.

3.1.3.3 Kimyasal inertlik

Perlit kararlı kimyasal yapısı ile kimyasal reaksiyonlara girmeyen ve suda çözünmeyen bir maddedir. Bu özelliğinden dolayı perlit çeşitli kimyasal maddelerle birlikte, onları etkilemeden kullanılabilmekte, ayrıca fiziksel özellikleriyle de katkıda bulunmaktadır.

3.1.3.4 Yanmazlık

Anorganik bir yapıya sahip perlit, özellikle hafiflik ve yalıtıcılıkta kendisine rekabet edebilecek organik kökenli yapay malzemelere oranla yanmazlık üstünlüğüne sahiptir. Yanmazlık özelliği yanında, yüksek sıcaklıklara uzun süre bozulmadan dayanabilme ve ısı yalıtıcılık özellikleri bulunduğundan, yangında zarar görmesi istenmeyen önemli yapı elemanlarının korunmasında kullanılır

3.2 Perlitin Kullanım Alanları

Genleşmiş perlite ticari değer kazandıran en önemli özellik; az hacimdeki düşük yoğunluğu, fiziksel esnekliği, kimyasal sabitliği, düşük ses geçirgenliği, ateşe karşı dayanıklılığıdır [31].

Ham perlitin uygulama alanı çok az ve sınırlı olmasına rağmen genleşmiş perlitin uygulama alanı çok ve çeşitlidir ve esas olarak perlitin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Üretilen perlitin yarısından fazlası yapı endüstrisinde, özellikle yalıtım döşemeleri, sıvaları ve betonlarında, agregat olarak kullanılmaktadır. Kriyojenik uygulamalarda (çok düşük sıcaklıklarda) sıvılaştırılmış gaz için kullanılacak kapları izole etmede perlit kullanılmaktadır. Perlitin tarım sektöründe de birçok kullanımı bulunmaktadır. Bitkilerin köklendirme ortamı olarak, böcek

öldürücü ve kimyasal gübreler için taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Tam olarak boyutlandırılmış perlit gıda endüstrisinde su ve diğer sıvılar için süzme yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Perlit genellikle % 70'den fazla silika içerdiğinden, adsorpsiyon özelliği gösterir; kimyasal açıdan birçok ortamda inert olduğu için birçok proseste mükemmel bir süzme yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır. Genleşmiş perlit boyada, parlatıcı boyada, cilalamada, plastiklerde, reçinelerde ve kauçuklarda dolgu maddesi olarak ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır [33].

3.3 Dünyada ve Türkiye'de Durum

3.3.1 Dünyada durum

Dünyada nemli perlit rezervleri Tersiyer-Erken orta Kuvaterner yaşlı volkanik bölgelerde yoğunlaşmıştır. Ülkeler ve bölgeler için perlit rezervleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. ABD, Ermenistan, Japonya, İtalya, Türkiye, Yunanistan perlit kaynakları bakımından zengin ülkelerdir [31].

Çizelge 3.3 : Dünya perlit rezervleri (milyon ton).

ÜLKELER	GÖRÜNÜR REZERVLER
ABD	50
Diğer	5
Kuzey Amerika Toplamı	55
Türkiye	30
Yunanistan	50
Diğer	490
Avrupa Toplamı	570
Japonya	10
Filipinler	10
Diğer	30
Asya Toplamı	80
Afrika ve Okyanusya	25
Dünya Toplamı	700

Dünya toplam perlit rezerv miktarı (görünür ve muhtemel rezerv toplam miktarı) Çizelge 3.4'te gösterilmiştir [30].

Çizelge 3.4 : Toplam rezervler (milyon ton).

ÜLKELER	Toplam Rezervler
ABD	200
Türkiye	5700
Yunanistan	300
Diğer	1500
Dünya Toplamı	7700

Mevcut durumda ham perlit ve işlenmemiş perlit ürünlerini en çok üreten ve tüketen ülke ABD'dir. Perlit yatakları ülkenin batı eyaletlerinde bulunmaktadır. Bu eyaletler özellikle New Mexico, Arizona, Kaliforniya, Kolorado, Nevada, Oregon ve Utah eyaletleridir. Bunlardan New Mexico toplam tonajın büyük bir kısmını karşılamaktadır. Genleştirme tesisleri ise tüketim alanlarına yakın olan doğu eyaletlerinde bulunmaktadır. ABD'de 62 adet firma faal durumdadır. Bunlardan 7 tanesi üretimin % 85 'ini karşılamaktadır. Bunlardan her birinin üretimi 25.000 ton/yıl dan fazladır. Üretimde söz sahibi diğer ülkeler ise Çin, Yunanistan, Japonya, Türkiye, Slovakya, İtalya, Macaristan ve Fransa'dır [31].

Çizelge 3.5 : Ülkelere göre üretim miktarları (bin ton).

ÜLKE	1994	1995	1996	1997	1998
ABD	644	700	684	706	685
Yunanistan	372	431	418	425	425
Japonya	200	200	200	200	200
Türkiye	165	171	175	175	150
Macaristan	85	151	150	150	150
İtalya	65	60	60	60	60
Slovakya	50	50	50	50	50
Diğerleri	69	77	73	74	100
Toplam	1650	1840	1810	1840	1820

3.3.2 Türkiye’de durum

Türkiye, dünyanın en zengin perlit rezervlerine sahip ülkelerinden birisidir. Ancak, bugüne kadar söz konusu perlit varlığının değerlendirilmesi konusunda çok fazla gelişme sağlanamamıştır. Türkiye’nin bir deprem ülkesi olduğu ve birçok bölgesinde yoğun kış ikliminin hüküm sürdüğü dikkate alındığında, hafiflik, dayanıklılık ve ısı yalıtımı açısından önemli üstünlükleri olan perlit inşaat sektöründe değerlendirilmesinin ülke ekonomisine önemli katkılar sağlayacağı değerlendirilmektedir. Bu kapsamda, 9. Kalkınma Planı döneminde ülkede, perlit esaslı hafif yapı elemanları üretecek tesislerin kurulması önerilmektedir [35].

Çizelge 3.6 : Türkiye perlit rezervleri (bin ton).

Bölge	Rezerv (mümkün)
Ankara- Çamlıdere	8000
Ankara-Çubuk	32000
Ankara- Kızılcaham	34200
Balıkesir-Evrindi	25000
Balıkesir- Savaştepe-Sındırğa	47000
Bitlis-Adilcevaz-Tatvan-(Van-Erciş)	1400000
Çankırı-Orta	30000
Çanakkale-Biga	3400
Eskişehir-Seyitgazi	20000
Erzincan-Merkez	27000
Erzurum-Pasinler	100000
İzmir-Bergama	16500
İzmir-Dikili	8000
İzmir-Foça	16500
İzmir-Menderes (Cuma Ovası)	60000
Kars –Sarıkamış	1500000
Manisa-Demirci-Soma	18600
Manisa-Saruhanlı	18000
Nevşehir-Acıgöl	862000
Nevşehir-Derinkuyu (Nİğde-Gölcük)	350000
Toplam	4576200

Türkiye perlit rezervi 4,5 milyar ton düzeylerindedir. Bu rakam tahmini dünya rezervlerinin önemli bir bölümünü oluşturur. Türkiye perlit rezervinin dağılımı Çizelge 3.6’da verilmiştir [31].

Ülkemiz perlit bakımından zengin kaynak ve kapasiteye sahip olmasına rağmen yurtiçi talep çok sınırlı kalmaktadır. Çok iyi bir izolasyon maddesi olan perlit iç tüketimdeki gerekli ivmeyi bir türlü kazanamamıştır. Türkiye’deki perlit tüketiminin % 60’ı inşaat, % 20’si sanayi, % 17’si tarım ve % 3’ü diğer kullanım alanlarına ait olduğu, bu miktarlarında yıllık genişmiş perlitin üçte biri civarında olduğu görülmektedir [31].

Ortalama yıllık üretimin 150000 ton civarında seyrettiği Çizelge 3.7'deki verilerden anlaşılmaktadır [31].

Çizelge 3.7 : Türkiye perlit üretimi.

Yıllar	Üretim Miktarı (Ton)
1994	164 582
1995	171 058
1996	157 580
1997	103 416
1998	124 312
1999	142 061

4. ATIK SULARDAN BOR GİDERMEDE YAYGIN OLARAK KULLANILAN YÖNTEMLER

Bor canlı yaşamında eksikliği ya da fazlalığıyla önemli rol oynayan bir elementtir. Eksikliği durumunda bitkilerde yetiştirme sorunu ortaya çıkarırken, fazlalığı durumunda bitkilerin ölmesine sebep olabilir. İçme suyundaki bor konsantrasyonunun yüksek olması insanlara da zarar verebilmektedir. Laboratuvar hayvanlarında yapılan denemelerde, erkeklerin üreme sistemlerinde etkilenmeler gözlenmiştir [34]. Pek çok ülkede, özellikle Akdeniz'e kıyısı olan ve kurak/yarı kurak alanlara sahip olan ülkelerde yer altı ve yer üstü su kaynaklarındaki bor kirlenmesi, bu suların gerek insanlar gerekse sulama suyu olarak kullanılamamasından dolayı büyük sorundur. Daha da önemlisi, kullanım sularının pH aralıklarında genelde katyonik bileşikler halinde bulunan ağır metal iyonlarına karşı oldukça başarılı olan içme veya atık suyu arıtma yöntemlerinin, bu pH aralıklarında bir oksijen-iyon olarak bulunan borun uzaklaştırılmasında başarılı olunamamasıdır [35]. Ülkemizin her zaman gururla bahsettiğimiz çok yüksek bor rezervlerinin ve jeotermal enerji kaynaklarımızın, pek öne çıkarılmayan yan etkisi, neden oldukları bor kirlenmesidir. Çözünen bir tuz şeklinde yataklanması nedeniyle, zengin bor yataklarına sahip olan ülkemizin doğal sularında bor seviyeleri 7 mg/L seviyelerine ulaşabilmektedir [36]. Jeotermal sularda bor seviyeleri ise yaklaşık 30 mg/L değerlerine ulaşabilmektedir [35]. Borun uzaklaştırılmasına yönelik olarak bugün en başarılı yöntem olarak, iyon spesifik reçineler gösterilmektedir. Bu reçinelerle, seyreltik çözeltilerden bor kazanımı başarılı bir şekilde yapılabilmektedir [3]. Ancak, yüksek oranda bor içeren sistemler için ya da çok miktarlarda su arıtımı için (örneğin doğal su kaynakları) bu reçinelerin kullanımı son derece pahalı bir yöntem olmaktadır. Dolayısıyla dünya çapında devam eden projelerde, hala borun uzaklaştırılmasında etkili ve ekonomik bir yöntem aranmaktadır. Böyle bir yöntemin geliştirilmesinden en çok kar edecek ülkelerden biri de, evsel atık sularında ve doğal su kaynaklarında yüksek oranlarda bor bulunan Türkiye'dir [35].

Atık sulardan bor gidermede birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; ters osmoz, elektrodializ, hidrotermal mineralizasyon ve adsorpsiyondur. Bu yöntemler tek tek kullanıldığı gibi, diğer yöntemlerle de birlikte kullanılabilir.

4.1 Ters Osmoz

İyon seçici membranlar kullanılarak, yüksek basınçlar uygulanması vasıtasıyla suyun içerdiği iyonlardan arındırılmasında kullanılan yatırım ve işletme maliyetleri yüksek bir yöntemdir. Ancak bu yöntemle ulaşılan ayırma verimleri % 43 ile % 78 arasında değişmektedir [37].

Dydo ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise, ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri beraber kullanılmış ve bu çalışmada bor gideriminde etkili olan parametrelerin pH ve membran tipi olduğu görülmüştür. En etkin bor gideriminin besleme suyunun pH'ı ters osmoz membranlarıyla çalışmada mümkün olan en yüksek pH değeri 11'e ayarlandığında gerçekleştiği gözlenmiştir [38].

4.2 Elektrodializ

Çözelti içinde bulunan iyonlara hareketlilik kazandırmak amacıyla elektrik alan etkisinin kullanıldığı bir çalışmada 4.5 mg/L'den fazla bor içeren bir su kaynağına uygulanan elektrodializ yönteminde, bor seviyesinin 0.5 mg/L'den daha fazla azaltılamadığı görülmüştür. Yöntem yatırım ve işletme maliyetleri yüksek bir yöntemdir [39].

4.3 Hidrotermal Mineralizasyon

Itakura ve arkadaşlarının kullandığı bir teknikte, boru çöktürmek için yeni bir hidrotermal muamele işlemi uygulanmıştır. Borun, kalsiyum borat ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) olarak çökmesini sağlamak amacıyla mineralizer olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmış ve borun sulu ortamda, uygun termal koşullarda % 99'dan fazlasının çöktüğü görülmüştür [40].

4.4 Adsorpsiyon

Son yıllarda eski metotların ekonomik olmaması üzerine araştırmacılar yeni metotlar geliştirmeye çalışmışlardır. Bu amaçla yönelinen yöntemlerden biri de uygulama kolaylığı nedeniyle adsorpsiyon olmuştur. Kullanılan adsorbanların da doğada kolay ve bol bulunabilirliği ve dolayısıyla ekonomik olması nedeniyle, doğada mevcut mineraller olmuştur.

Bu amaçla Kehal ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada mikron mertebesinde doğal vermikülit fiziksel, kimyasal ve termal işlemler sonucu bor tutma kapasitesi artırılarak, borun adsorpsiyonunda kullanılmış ve % 75 oranında başarı sağlanmıştır [46].

Borun uzaklaştırılmasına yönelik olarak bugün en başarılı yöntem olarak, iyon spesifik reçineler gösterilmektedir. Bu reçinelerle, seyreltik çözeltilerden bor kazanımı başarılı bir şekilde yapılabilmektedir [3, 43, 44, 45]. Ancak, yüksek oranda bor içeren sistemler için ya da çok miktarlarda su arıtımı için (örneğin doğal su kaynakları) bu reçinelerin kullanımı son derece pahalı bir yöntem olmaktadır. Dolayısıyla dünya çapında devam eden projelerde, hala borun uzaklaştırılmasında etkili ve ekonomik bir yöntem aranmaktadır. Böyle bir yöntemin geliştirilmesinden en çok kar edecek ülkelerden biri de, evsel atık sularında ve doğal su kaynaklarında yüksek oranlarda bor bulunan Türkiye'dir [35].

Boncukoğlu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada suni olarak hazırlanmış bor içeren atık su örneklerinden, özel bor reçinesi olan Amberlit IRA 743 kullanılarak kesikli bir reaktörde bor giderimi araştırılmıştır. Reçine/bor çözeltisi, bor konsantrasyonu, karıştırma hızı ve sıcaklık deney parametreleri olarak seçilmiş, sonuç olarak uygun şartlarda borun yaklaşık % 99'unun giderildiği görülmüştür [42].

4.4.1 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır [47].

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder.

Adsorpsiyon izotermi, adsorbant üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar. Adsorpsiyon izotermi, deney sonuçlarının açıklanması için iki veya üç parametrelili modeller geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları Langmuir ve Freundlich modelleridir. Langmuir modeli tamamen homojen bir adsorpsiyon yüzeyi üzerinde elde edilmişken, Freundlich modeli heterojen ortamlar için geçerlidir [48].

4.4.1.1 Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı karakteristik kabullere dayanmaktadır. Bu kabuller aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
2. Adsorpsiyon lokalizedir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
3. Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
4. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
5. Yüzey homojendir, gaz molekülleri için yüzeyin her noktasının etkinliği aynıdır.
6. Gaz fazı molekülleri yüzeyde adsorpsiyon merkezleri diye adlandırılan farklı noktalarda adsorplanmıştır. Her bir yer sadece tek bir maddenin adsorplanması için uygundur [49].

Langmuir modeli Eşitlik 4.1 ile ifade edilmektedir [50].

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.1)$$

Burada;

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Adsorbanın birim kütlesi üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Q^0 : Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti (mg/g).

b : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg).

4.4.1.2 Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon için tanımlanan bilinen en eski bağıntılardan biridir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından teşkil edilmiştir. Bu deneysel bağıntı, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilmektedir.

Freundlich izotermi, heterojen yüzeydeki adsorpsiyona işaret eder. Çok tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği durumlarda da Freundlich izotermine uygunluk görülebilir. Ayrıca yüzeyde adsorbatın rastgele adsorplandığına işaret eder. Yani belli homojenliğin olmadığı durum söz konusudur.

Freundlich izotermi Eşitlik 4.2 ile açıklanabilir [49].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.2)$$

Burada;

q_e : Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_F : Adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit,

n : Adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabitidir.

4.4.2 Adsorpsiyon kinetiği

Gözenekli adsorbanlarda adsorpsiyon, üç aşamada meydana gelmektedir. İlk aşama, çözelti içindeki toplu geçiş ki, bu karıştırma nedeni ile hızlıdır, ikinci aşama, adsorbatın varsayılan bir film tabakasından difüzyonunu içeren film geçiştir ve sonuncu aşama ise adsorbat molekülleri adsorbanın gözeneklerinde difüzyon yoluyla gözenek hacmine girer ve gözenekli yüzey boyunca aktif adsorpsiyon bölgesine dağılırlar. Adsorbatın çözelti içindeki geçişi genellikle çok hızlıdır, bu nedenle genel

adsorpsiyon hızına etkisi yok denecek kadar küçüktür. Film ve partikül difüzyonu çözeltilerin adsorpsiyon hızını kontrol eden faktörlerdir. Yavaş aşama, hızı belirleyen aşamadır. Film difüzyonu ile kontrol edilen reaksiyonlarda diğer şartları değiştirmemek kaydıyla, reaksiyon hızı konsantrasyonla doğrusal olarak artar. Partikül difüzyonu adsorpsiyon hızını etkilediği zaman, hız konsantrasyondan bağımsızdır.

Farklı kinetik eşitlikler mevcut olmakla birlikte deneysel verilerle kinetik modeller arasındaki uygunluk korelasyon çarpanlarının (R^2) 1'e yakın ya da eşit olup olmaması ile değerlendirilir. Nispeten yüksek değerler (R^2) modelin adsorpsiyon kinetiğini başarılı bir şekilde temsil ettiğini gösterir [51].

Adsorpsiyon işlemlerinde en çok kullanılan kinetik modeller yalancı birinci dereceden kinetik model (Lagergren modeli), yalancı ikinci dereceden kinetik model, partikül içi difüzyon kinetik modeli ve Elovich hız modelidir.

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilen Eşitlik 4.3 ile açıklanmaktadır.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4.3)$$

Burada;

q_e : Denge anında adsorbanın gramı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

q_t : Herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

k_1 : Birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1}),

t : Temas süresidir(dak).

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Eşitlik 4.4 ile açıklanmaktadır:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4'te;

q_e : Denge anında adsorbanın gramı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

q_t : Herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

k_2 : İkinci dereceden hız sabiti ($\text{gmg}^{-1}\text{dak}^{-1}$),

t : Temas süresidir(dak).

Partikül içi difüzyon hız modeli ise Eşitlik 4.5 ile açıklanmaktadır:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + c \quad (4.5)$$

Burada;

q_e : Denge anında adsorbanın gramı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

q_t : Herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

k_{int} : Partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mgg}^{-1}\text{dak}^{-1/2}$),

t : Temas süresidir (dak).

Elovich hız modeli ise Eşitlik 4.6 ile açıklanmaktadır:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (4.6)$$

Bu eşitlikte;

q_t : Herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

α : Adsorpsiyonun başlangıç hızı (g/mgdak),

β : Desorpsiyon sabiti (g/mg).

t : Temas süresidir(dak).

4.4.3 Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonun doğası hakkında bilgi almak için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimlerinin incelenmesi gerekir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0) değerinin negatif olması; adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini, Entalpi değişimi (ΔH^0) değerinin negatif olması; adsorpsiyon işleminin ekzotermik işlem olduğunu, Entropi değişimi (ΔS^0) değerinin negatif olması ise katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin azaldığı anlamına gelmektedir [52].

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), Entalpi değişimi (ΔH^0) ve Entropi değişimi (ΔS^0) değerleri Eşitlik 4.7, 4.8 ve 4.9 ile hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (4.7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (4.8)$$

$$\ln \left(\frac{C_{e2}}{C_{e1}} \right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.9)$$

Burada;

ΔH^0 : Entalpi değişimini(kJ/mol),

ΔG^0 : Gibbs serbest enerji değişimini(kJ/mol),

ΔS^0 : Entropi değişimini(kJ/mol),

C_e : Madde miktarını (mg/L),

R : Gaz sabitini (8,314 J/mol),

T : Mutlak sıcaklık (K)

K : Adsorpsiyon denge sabitini göstermektedir.

4.5 Bor Giderimi Üzerine Ekonomik Yöntem Arayışları

Yukarıdaki maliyeti yüksek metotlar, borun sudan uzaklaştırılmasında, daha ekonomik yöntemlerin araştırılmasını mecburi kılmaktadır. Bu nedenle, en azından, bir ön arıtma görevi yapacak ekonomik ve teknolojik olarak uygulanabilir yöntemler araştırılmaktadır. Bu nedenle, ucuz adsorban malzemeler bulunmasına yönelik araştırmalar yapılmaktadır. Bu malzemelerden üzerinde en çok çalışılmalardan biri killerdir [54-56].

Bu çalışmalarda borun, zeolitte de gözlendiği gibi killer (kil tipine bağlı olarak) tarafından bir miktar adsorplandığı gözlenmiştir fakat hiçbir zaman endüstri düzeyinde denenebilecek başarılar elde edilememiştir.

Sonuç olarak tüm tekniklerin boru, Avrupa içme suyu seviyesi olarak belirlenen 1 mg/L 'ye kadar indiremediği görülmektedir. Sadece bor için özel reçineler etkilidir ancak bu da çok pahalıdır.

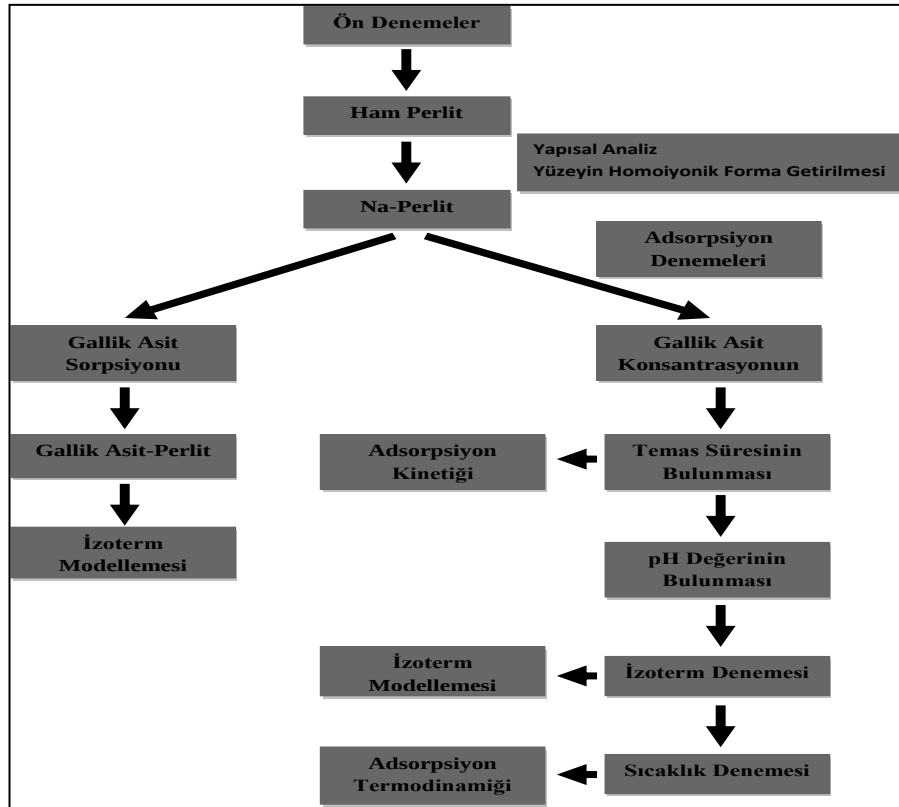
Yukarıda da belirtildiği gibi, mevcut yöntemlerin pahalı ya da yetersiz olması nedeniyle, borun evsel ve endüstriyel atık sulardan ya da doğal su kaynaklardan uzaklaştırılması için teknolojik olarak uygun ve ucuz bir yöntem geliştirilmesi son derece önemlidir. Daha önce, uçucu kül ile yapılan ön denemeler esnasında, bu küllerin % 99'a varan oranlarda, sudaki boru adsorbe ettiği sürprizi ile karşılaşmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Deneyde Kullanılan Malzemeler ve Yöntem

Denemelerde Genper Genleştirilmiş Perlit San. Tic. Ltd. Şti.'nden alınan genleştirilmiş perlit kullanılmıştır. Kullanılan perlit örneklerinin tane boyutu 30-50 μm 'dir.

Perlit, değişebilir katyonlar olan Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ gibi katyonlara sahip bir kil minerali türüdür. Perlit yüzeyi aynı iyonik forma getirildikten sonra gallik asit sorpsiyonu denemeleri yapılmıştır. Daha sonra, bor adsorpsiyonu denemelerine geçilmiş ve uygun gallik asit konsantrasyonu, temas süresi, pH, izoterm eldesi ve izoterm modellemesi çalışılmıştır. Ayrıca elde edilen verilerden adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 : Modifiye edilmiş perlit ile atık sulardan bor giderimi blok diyagramı.

5.1.1 Deneyde kullanılan ekipman ve cihazlar

UV-Vis Spektrofotometre

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Çalkalayıcı

Hassas Terazî

Sıcak Su Banyosu

Elektronik pH-metre

5.1.2 Deneyde kullanılan kimyasallar

Hidroklorik Asit (HCl)

Nitrik Asit (HNO₃)

Sodyum Hidroksit (NaOH)

Sodyum Klorür (NaCl)

Etil Alkol (CH₃CH₂OH)

Gallik Asit

Borik Asit (H₃BO₃)

5.1.3 Bor analiz yöntemi

Adsorpsiyon işlemi sonrasında süzüntüde kalan bor miktarını bulmak için curcumin metodu kullanılmış ve UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 540 nm dalga boyunda ölçüm yapılmıştır [58].

5.2 Deneysel Yöntem

5.2.1 Ön denemeler

Hiçbir işleme tabî tutulmamış genleştirilmemiş ham perlitin sudan boru adsorbe edebilme yeteneği incelenmiştir. Bunun için sıcaklık; 25 ve 50 °C, pH; 2-11, temas süresi; 2, 4, 12, 24 saat olarak ayarlanmış ancak giderim gözlemlenmemiştir.

Bu aşamada genişletilmiş ham perlitin sudan boru adsorbe edebilme yeteneği incelenmiştir. Bunun için sıcaklık; 25 ve 50 °C, pH; 2-11, temas süresi; 2, 4, 12 ve 24 saat olarak ayarlanmış ancak giderim gözlemlenmemiştir.

Kehal ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada modifiye edilmiş vermikülit minerali bor gidermede adsorban olarak kullanılmış ve başarılı olduğu görülmüştür. Bu çalışmada genişletilmiş vermikülit, organik bir bileşik olan N-metil-D-glukamin (NMDG) ile modifiye edilmiştir. Vermikülit, kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri bakımından perlit mineraline benzemektedir [46].

Bu nedenle genişletilmiş ve NMDG bağlanmış perlit ile bor adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu denemelerde NMDG-perlitin atık sudan bor gideriminde kayda değer bir giderim gözlemlenmemiştir.

5.2.2 Yapısal analiz

Perlitin yapısal analizini yapmak için derişik nitrik asit çözeltisi kullanılmıştır. Bu amaçla 0,5 g ağırlığında tartılmış olan genişletilmiş perlit 5 mL derişik nitrik asidi ile kuruyuncaya kadar buharlaştırılır. Bu işlem üç kez tekrarlanarak çözeltide bulunan Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ iyonlarının miktarları atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçülmüştür [61].

5.2.3 Katyon değişim kapasitesinin bulunması

HP katyon değişim kapasitesi amonyum asetat metoduna göre bulunmuştur [62]. Bu metoda göre, 0.5 g HP üzerine 50 mL 1M'lik NH_4OAc çözeltisi eklenerek 2 saat çalkalanmıştır. Süzüntüdeki Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ iyonlarının miktarları ölçülmüştür.

5.2.4 Perlit yüzeyinin homoiyonik forma getirilmesi

Perlit yüzeyini homoiyonik hale getirmek ve gallik asidi perlit yüzeyine daha kolay bağlamak amacıyla, 50 g genişletilmiş perlit 50 mL % 10'luk HCl ile 30 dakika çalkalanmıştır. Hidrojen iyonu ile doyurulmuş perlit süzölmüş ve süzöntü yıkanmıştır. Daha sonra Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ iyonlarının miktarları ölçülmüştür.

Hidrojen iyonu ile doyurulmuş perlit, Na^+ homoiyonik perlit (Na-Perlit) elde etmek için, 50 mL 1M $NaCl$ çözeltisi ile 30 dakika çalkalanmıştır. Bu işlem iki defa tekrar

edilmiş, işlem sonrası süzöntüde kalması muhtemel NaCl fazlasını gidermek amacıyla süzöntü yıkanmıştır. Daha sonra süzöntüdeki Na⁺ miktarı ölçülmüştür [59].

5.2.5 Gallik asit sorpsiyonu

Perlit mineralinin adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla Gallik Asit-Perlit oluşturmak için, 0.05 g Na-Perlit 20 mL, 2.5-100 mmol/L konsantrasyonlardaki gallik asit çözeltileri 24 saat çalkalanmıştır. Bu süre sonunda çözeltiler süzölmüştür. Daha sonra çözeltiler içinde kalan ve perlit üzerine sorplanan gallik asit miktarı analiz edilmiştir.

5.2.6 Uygun gallik asit konsantrasyonunun bulunması

Adsorpsiyonda Gallik Asit konsantrasyonunun etkisini gözlemlemek için 2.5-100 mmol/L konsantrasyonlarında hazırlanan 20 mL Gallik Asit çözeltisi, 20 mL 450 ppm Bor çözeltisi ve 0,05 gram Na-Perlit, 250 mL'lik erlende, pH 7.5-9 arasında ayarlanarak 24 saat süreyle çalkalanmıştır. Çözeltiler, 24 saatlik süre sonunda süzülerek içeriğinde kalan bor miktarı curcumin yöntemiyle, 540 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir.

5.2.7 Uygun temas süresinin bulunması

Atık su içerisinden borun adsorpsiyon yöntemi ile giderilebilmesi için en uygun temas süresinin bulunması amacıyla 20 mL, 450 ppm Bor çözeltisi, 20 mL 5 mmol/L Gallik Asit çözeltisi ve 0,05 gram Na-Perlit, 250 mL'lik erlen içinde 2, 4, 8, 15 ve 24 saat süre ile pH 7.5-9 aralığında ayarlanarak çalkalayıcıda çalkalanmış ve belirtilen süreler sonunda çözelti süzülerek içeriğinde kalan bor miktarı curcumin yöntemiyle, 540 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir.

5.2.8 Uygun pH değerinin bulunması

Adsorpsiyonun en verimli şekilde giderileceği, en uygun pH değerinin bulunması amacıyla bir dizi deneme gerçekleştirilmiştir. Denemelerde; 20 mL, 5 ppm Bor çözeltisi, 20 mL 5 mmol/L Gallik Asit çözeltisi, 0.05 gram Na-Perlit, 250 mL'lik erlende, pH 2-12 arasında olmak üzere NaOH ve HCl çözeltileriyle ayarlanarak 15 saat süreyle çalkalanmıştır. Belirtilen pH'larda ayarlanan çözeltiler, 15 saatlik süre sonunda süzülerek içeriğinde kalan bor miktarı curcumin yöntemiyle, 540 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir.

5.2.9 İzoterm denemeleri

Adsorpsiyon izoterm denemelerinde 50-8000 ppm arasındaki konsantrasyonlarda ayarlanmış 20 mL Bor çözeltisi, 20 mL 5 mmol/L Gallik Asit çözeltisi, 0.05 gram Na-Perlit, 250 mL'lik erlende, pH 7.5-9 arasında olmak üzere NaOH ve HCl çözeltileriyle ayarlanarak 15 saat süreyle çalkalanmıştır. Belirtilen pH'larda ayarlanan çözeltiler, 15 saatlik süre sonunda süzülerek içeriğinde kalan bor miktarı, 540 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir.

5.2.10 Sıcaklık denemeleri

Adsorpsiyon işlem sıcaklığının adsorpsiyon üzerine etkisini gözlemlemek amacıyla, 20 mL 5 mmol/L Gallik Asit çözeltisi, 20 mL 450 ppm Bor çözeltisi ve 0.05 g Na-perlit 250 mL'lik erlende, pH 7.5-9 arasında ayarlanarak, 15 saat süreyle, 25 ve 60 °C sıcaklığına getirilmiş sıcak su banyosunda çalkalanmıştır. Çözeltiler, 15 saatlik süre sonunda süzülerek içeriğinde kalan bor miktarı, 540 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir.

6. DENEYSEL BULGULAR

6.1 Perlitin Yapısal Analizi

Yöntemi Bölüm 5.2.2’de anlatıldığı üzere perlitin yapısal analiz ölçüm sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Genleştirilmiş perlitin yapısal analiz sonuçları (%).

Kil	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃
Perlit	71,34	15,01	3,50	4,47	0,28	0,50	1,53

Çizelge 6.1’de verilen sonuçlara göre, genleştirilmiş perlitin yapısal analiz sonuçları literatürde verilen perlit yapısal analiz sonuçları ile uygunluk göstermektedir [30].

6.2 Perlit Yüzeyinin Homoiyonik Hale Getirilmesi

Bölüm 5.2.4’te anlatılan yöntemle elde edilen perlit yüzeyindeki iyon miktarları ölçüm sonuçları Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2 : Genleştirilmiş perlit yüzeyindeki iyon miktarları (mmol).

Kil	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
Perlit	0,0250	0,01224	0,0030	0,0314

Na⁺ homoiyonik perlit oluşturmak için yapılan denemeler sonucunda, çözeltide kalan Na⁺ iyonu miktarı Çizelge 6.3’te verilmiştir.

Çizelge 6.3 : Çözeltide kalan Na⁺ iyonu miktarı (mmol).

Kil	Na ⁺
Perlit	0,14739*10 ⁻³

Çizelge 6.3’ten de görüleceği üzere çözeltide kalan Na⁺ iyonu miktarı 1.47x10⁻⁴ gibi oldukça küçük bir değer olarak bulunmuştur. Bu, ham perlit yüzeyinin Na⁺ ile yeterince doyurulduğu anlamına gelmektedir.

6.3 Katyon değişim kapasitesi

HP'in katyon değişim kapasitesi amonyum asetat metoduna Bۆlüm 5.2.3'te belirtildiği gibi bulunmuştur. Bu metoda gۆre, sۆzۆntۆdeki Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ iyonlarının miktarları izelge 6.4'te belirtilmiştir.

Çizelge 6.4 : HP için CEC iyon miktarları.

Kil	$\text{Na}^+(\text{meq}/100 \text{ g})$	$\text{Ca}^{2+}(\text{meq}/100\text{g})$	$\text{Mg}^{2+}(\text{meq}/100\text{g})$	$\text{K}^+(\text{meq}/100\text{g})$
Perlit	2,7644	1,3908	0,2318	0,6623

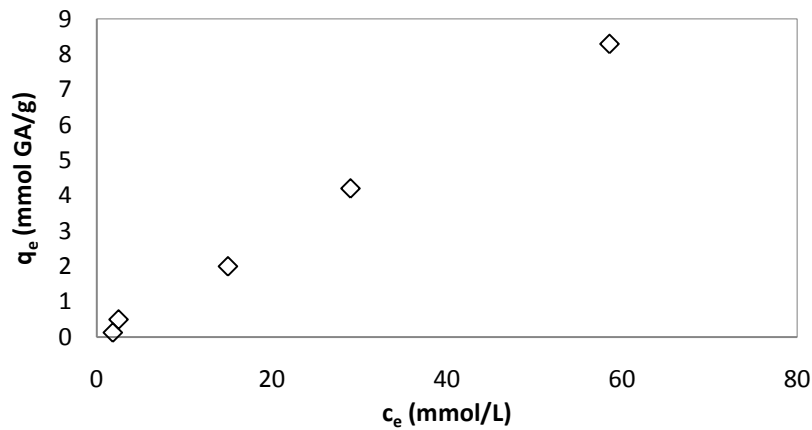
Bunun sonucunda, HP'in toplam katyon değişim kapasitesi 5,0493 meq/100g olarak bulunmuştur.

6.4 Gallik Asit Sorpsiyonu İzoterm Modellemesi

Organik bileşikler ile kil mineralleri arasında oluşan bağlar zayıf olup, tersinirdir. Bu bağlar, kil minerali yapısında bulunan Na^+ , Ca^{2+} ve K^+ gibi katyonların yerine, organik bileşiğin bağlanması ile oluşur. Kil minerali ۆzerinde gerçekleştirilen bu modifikasyon işlemi, kil mineralinin adsorpsiyon kapasitesinin artmasını sağlar [59].

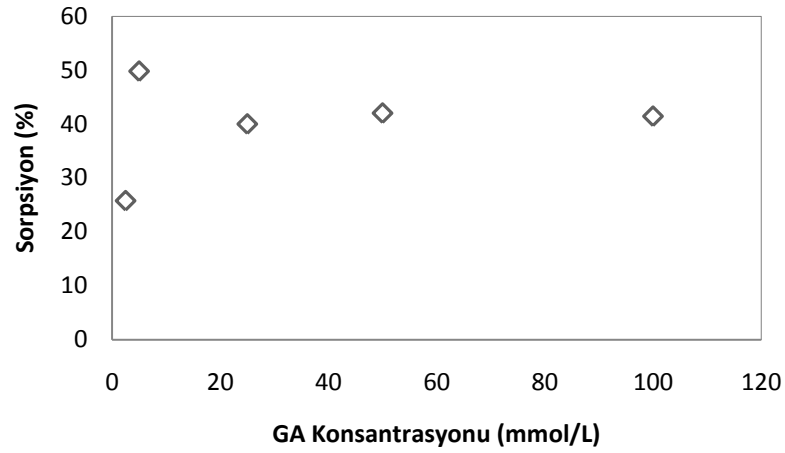
Suda bulunan perlit mineralinin yapısından H^+ iyonlarının ayrılması ile negatif yۆklۆ hale geçer [33]. Bor suda anyon halinde, $\text{B}(\text{OH})^{4-}$, bulunduğu için, perlit yۆzeyine adsorbe olabilmesi için Perlit mineralinin yۆzey yۆkۆ borat anyonları ile zıt yۆklۆ olmalıdır.

Bۆlüm 5.2.5'te anlatıldığı ۆzere elde edilen veriler şekil 6.1'de C_e 'ye karşı q_e grafiği ile gۆsterilmiřtir.



şekil 6.1 : Gallik asit-perlit sorpsiyonunun izoterm grafiği.

Şekil 6.2’de ise genişletilmiş perlit üzerine gallik asidin tutunma yüzdesi grafiği verilmiştir.

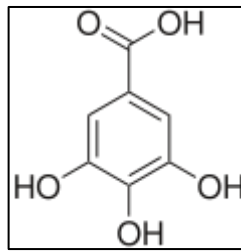


Şekil 6.2 : Gallik asit konsantrasyonu ile perlit yüzeyine tutunma yüzdesi grafiği.

Şekil 6.1 ve 6.2’den de görüleceği üzere, gallik asit konsantrasyonu arttıkça, birim miktar perlit üzerine sorplanan gallik asit miktarı da artmıştır. Negatif yüzey yüküne sahip perlit kili Na^+ iyonu ile homoiyonik forma getirilerek negatif yüklü GA elektrostatik etkileşim ile perlit yüzeyine tutunmaktadır.

Perlitin adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla değişebilir iyonlarında artış sağlamak ve yüzey yükünü pozitif yüklü hale getirmek için modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Bunun için öncelikle perlit yüzeyi homoiyonik hale getirilmiş ve organik bir bileşik olan gallik asidin perlit yüzeyine sorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.3’te gallik asit molekül yapısı gösterilmiştir.



Şekil 6.3 : Gallik asidin molekül yapısı.

Asidik ortamda H_3BO_3 formunda bulunan bor, kil yüzeyinde bulunan SOH grupları ile adsorpsiyonunun gerçekleştiği düşünülmektedir. pH’ın artması ile $\text{B}(\text{OH})_4^-$ iyonu oluşmakta ve bu şekilde GA yapısında bulunan -OH gruplarına bağlanmakta ve bu şekilde bazik alanda bor adsorpsiyonunun gerçekleştiği düşünülmektedir.

6.4.1 Langmuir modeli

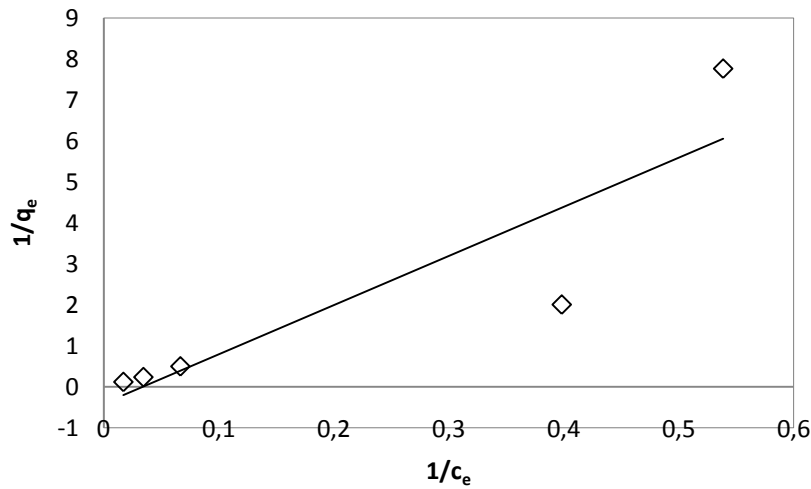
Langmuir modeline göre, adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezi vardır ve bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Adsorplanan bileşenler adsorban yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler. Langmuir modeli Eşitlik 6.1 ile ifade edilmektedir [57].

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (6.1)$$

Eşitlik 6.1'in doğrusallaştırılması ile Eşitlik 6.2 elde edilir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{b Q^0} \times \frac{1}{C_e} \quad (6.2)$$

Deneyisel veriler, $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ grafiği çizildiğinde Şekil 6.4'teki gibi bir grafik elde edilir.



Şekil 6.4 : Gallik asit-perlit sorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli grafiği.

Şekil 6.4'teki $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ grafiğinin y eksenini kesim noktası ($1/Q^0$), eğimi ($1/Q^0 b$)'yi verir. Burada Q^0 2.475, b ise 0,034 çıkmaktadır. Q^0 ve b'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder.

6.4.2 Freundlich modeli

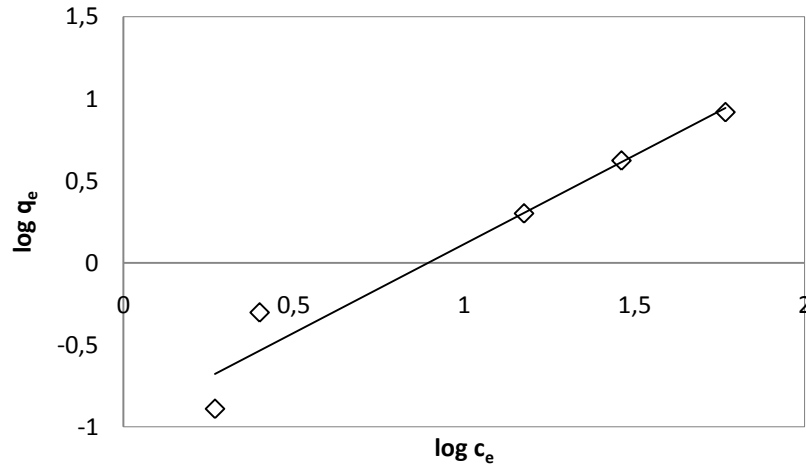
Adsorpsiyon ısına bağılı olarak değışen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (b), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değıştiğı özel bir durumu ifade eder ve Eşitlik 6.4 ile tanımlanır:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6.4)$$

Eşitlik 6.4'ün doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 6.5 ile verilir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6.5)$$

Deneyssel veriler, $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiğı çizildiğinde Şekil 6.5'deki gibi bir grafik elde edilir.



Şekil 6.5 : Gallik asit-perlit sorpsiyonu Freundlich izoterm modeli grafiğı.

Şekil 6.5'deki $\log c_e$ 'ye karşı $\log q_e$ grafiğinin y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi, eğimi (1/n)'yi verir. Buradan K_F 0.9677, n ise 0.9244 çıkmaktadır. $\log K_F$ ve n değıerlerinin büyük olması, sorbentin sorpsiyona eğilimi ve sorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden sorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında sorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değışik merkezlerde aktif bağlanma merkezlerindeki içeriğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modeline göre daha gerçekçi bir yaklaşımdır [57].

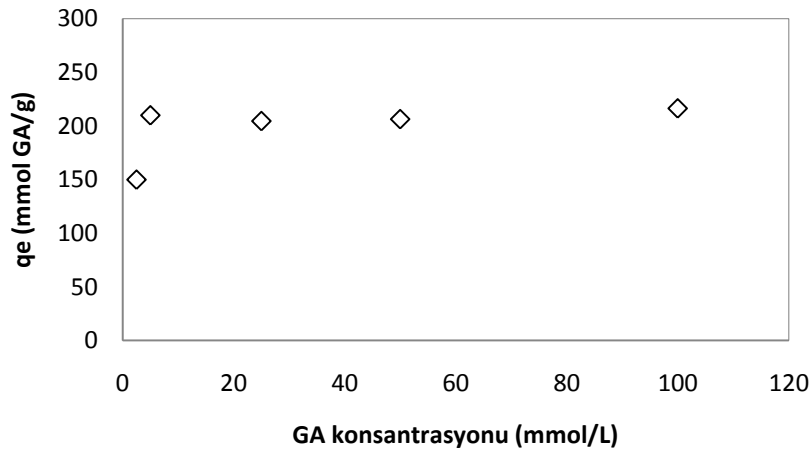
Çizelge 6.5 : Perlit-Gallik Asit sorpsiyonu izoterm parametreleri.

	Q^0	b	R^2
Langmuir İzotermi	2.475	0,034	0,7936
	K_F	n	R^2
Freundlich İzotermi	0.9677	0.9244	0,9528

Çizelge 6.5’te verilen izoterm verilerinde, Freundlich izoterm modeli korelasyon değerinin, Langmuir izoterm modeli korelasyon değerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu da, gallik asidin Na-perlit sorpsiyonunda Freundlich izoterm modelinin daha uygun olduğunu göstermektedir.

6.5 Uygun Gallik Asit Konsantrasyonu

Gallik asit konsantrasyonunun bor adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yapılan denemelerde elde edilen veriler Şekil 6.6’da gösterilmiştir.

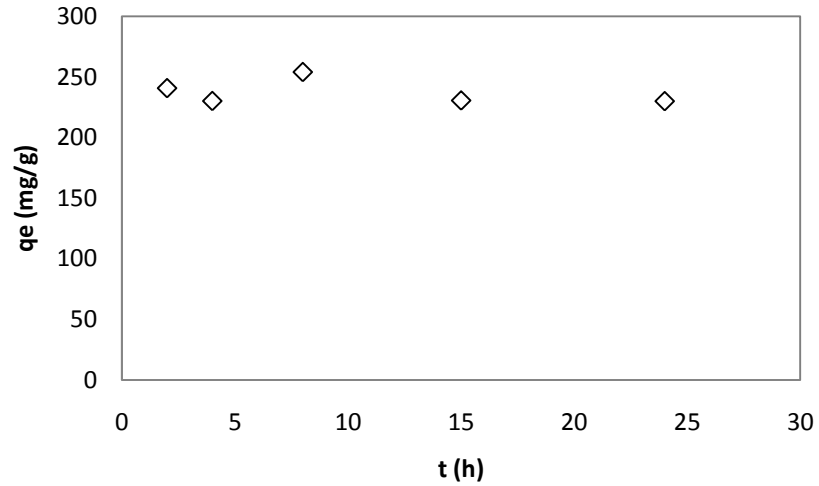


Şekil 6.6 : Uygun gallik asit konsantrasyonu grafiği.

Şekil 6.6'ya göre gallik asit konsantrasyonunda 5 mmol/L değerine kadar olan değerlerde, adsorpsiyonda artış olduğu bu değerden sonra önemli bir değişiklik olmadığı görülmüş ve 5 mmol/L gallik asit konsantrasyon değeri, diğer denemelerde kullanılmak üzere en uygun olarak kabul edilmiştir. Bir karboksilik asit türevi olan gallik asit bazik ortamda yapısındaki bir hidrojeni ortama vererek negatif yüklü olarak ortamda bulunmaktadır. gallik asidin negatif yüklü kısmı Na-P yüzeyinde bulunan pozitif yüklü Na^+ iyonlarına elektrostatik etkileşim ile bağlanmaktadır. Bazik alanda, borun gallik asidin hidroksil uçlarından tutunarak ortamdan uzaklaştığı düşünülmektedir.

6.6 Uygun Temas Süresi

Adsorpsiyon uygun temas süresinin bulunması için 2, 4, 8, 15 ve 24 saatlik sürelerde denemeler yapılmış ve denemeler sonucunda çözelti içinde kalan bor miktarı analiz edilmiştir. Analizler sonucu deneylerden elde edilen veriler Şekil 6.7'de gösterilmiştir.

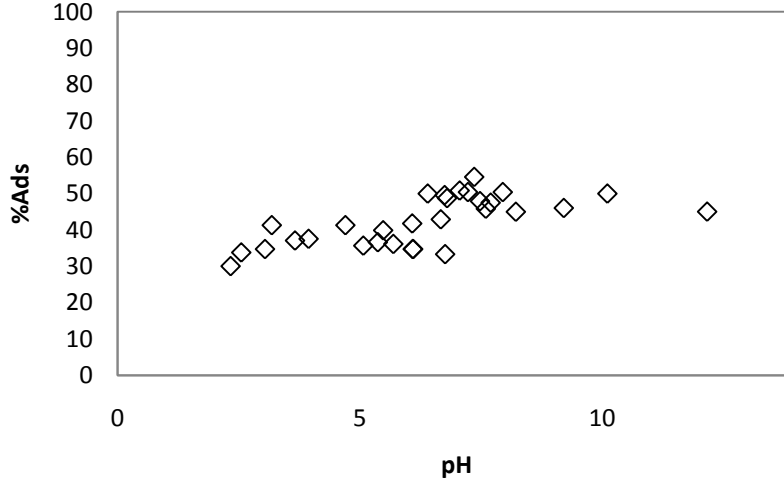


Şekil 6.7 : Temas süresi grafiği.

Uygun temas süresini bulurken adsorbanın, adsorbata doyduğu nokta esas alınır. Şekil 6.7'den de görüleceği üzere 15 saatlik süreden itibaren borun adsorpsiyonunda fazla bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu nedenle 15 saatlik süre, denemeler için en uygun temas süresi olarak kabul edilmiştir.

6.7 Uygun pH Değeri

En uygun deneme pH değerinin bulunması amacıyla yapılan denemelerde elde edilen veriler Şekil 6.8'deki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 6.8 : pH grafiği.

Şekil 6.8'e göre pH 7-9 arasındaki değerlerde bor adsorpsiyonunda artış olduğu görülmüş ve denemeler için bu değer en uygun pH değeri olarak kabul edilmiştir.

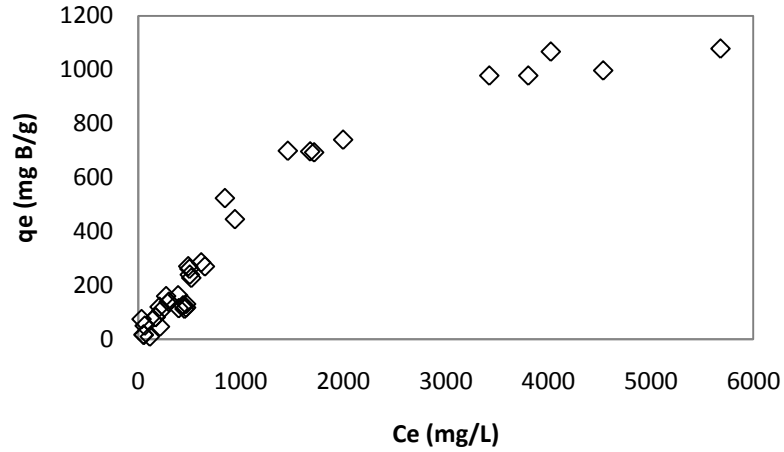
Asidik ortamda H_3BO_3 formunda bulunan bor, kil yüzeyinde bulunan SOH grupları ile adsorpsiyonunun gerçekleştiği düşünülmektedir. pH'ın artması ile $B(OH)_4^-$ iyonu oluşmakta ve bu şekilde GA yapısında bulunan -OH gruplarına bağlanmakta ve bu şekilde bazik alanda bor adsorpsiyonunun gerçekleştiği düşünülmektedir.

6.8 Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasal miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi temsil eder. Genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder.

Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir [57].

Borun sudan, genleştirilmiş perlit ile adsorpsiyonu denemelerinde, izoterm verilerini elde etmek için 50-8000 ppm konsantrasyon değerleri arasında ayarlanmış 20 mL bor çözeltisi, 20 mL 5 mmol/L Gallik Asit çözeltisi ve 0.05 gram Na-perlit kullanılmıştır. Denemeler sonucunda elde edilen veriler Şekil 6.9’da, C_e ’ye karşı q_e grafiği ile gösterilmiştir.



Şekil 6.9 : Perlit izoterm grafiği.

Şekil 6.9’da görüleceği üzere, çözeltinin düşük başlangıç konsantrasyonlarında birim miktar adsorbanın adsorpladığı bor miktarı düşükken, başlangıç konsantrasyonu arttıkça, birim miktar adsorban tarafından adsorplanan bor miktarı plato noktası olarak belirtilen noktaya kadar artar; bu noktadan sonra kayda değer bir değişim gözlenmez. Bu nokta adsorbanın bor doygunluğuna ulaştığı noktadır.

6.8.1 Langmuir modeli

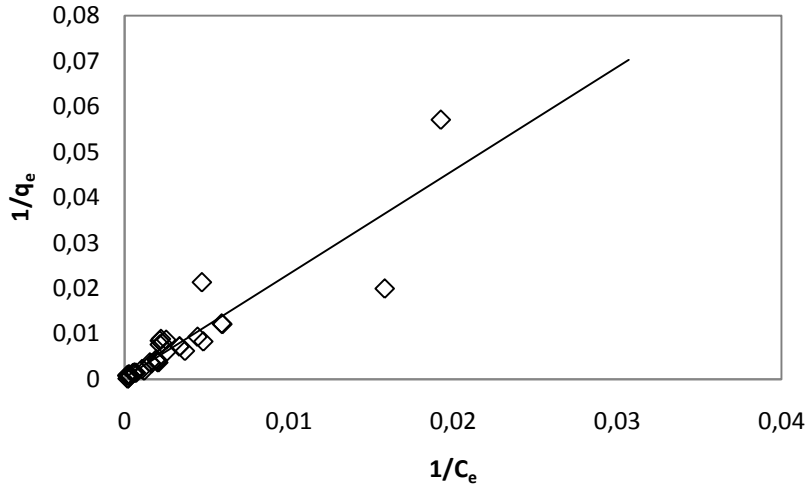
Langmuir modeline göre, adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezi vardır ve bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Adsorplanan bileşenler adsorban yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler. Langmuir modeli Eşitlik 6.6 ile ifade edilmektedir [57].

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (6.6)$$

Eşitlik 6.6’nın doğrusallaştırılması ile Eşitlik 6.7 elde edilir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{b Q^0} \times \frac{1}{C_e} \quad (6.7)$$

Deneyisel veriler, $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ grafiği çizildiğinde Şekil 6.10'daki gibi bir grafik elde edilir.



Şekil 6.10 : Langmuir izoterm modeli grafiği

Şekil 6.10'daki $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ grafiğinin y eksenini kesim noktası ($1/Q^0$), eğimi ($1/Q^0b$)'yi verir. Burada Q^0 2500, b ise 0,17572 çıkmaktadır. Q^0 ve b'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder.

6.8.2 Freundlich modeli

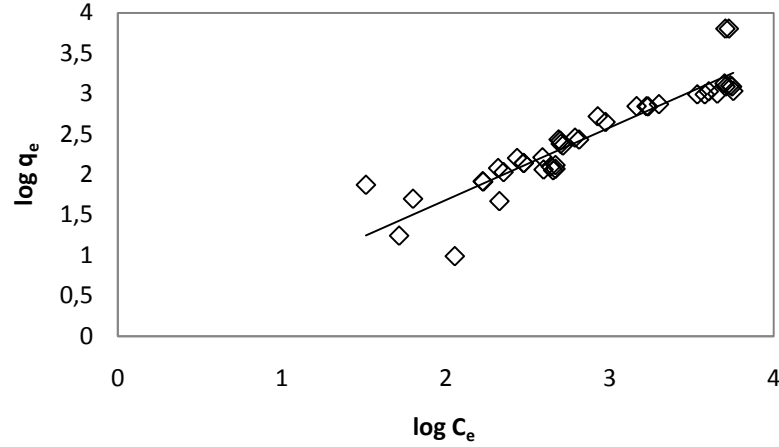
Adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (K_F), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder ve Eşitlik 6.8 ile tanımlanır:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6.8)$$

Eşitlik 6.8'in doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 6.9 ile verilir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6.9)$$

Deneyisel veriler, $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiği çizildiğinde Şekil 6.11'deki gibi bir grafik elde edilir.



Şekil 6.11 : Freundlich izoterm modeli grafiği.

Şekil 6.11'deki $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ grafiğinin y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi, eğimi $(1/n)$ 'yi verir. Buradan K_F 0.8963, n ise 1.1154 çıkmaktadır. $\log K_F$ ve n değerlerinin büyük olması, sorbentin, adsorpsiyona eğilimi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik merkezlerde aktif bağlanma merkezlerindeki içeriğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modeline göre daha gerçekçi bir yaklaşımdır [57].

Çizelge 6.6 : Atık sudan bor adsorpsiyonu izoterm parametreleri.

	Q^0	b	R^2
Langmuir İzotermi	2500	0,17572	0,8298
	K_F	n	R^2
Freundlich İzotermi	0.8963	1.1154	0,845

Çizelge 6.6’da verilen izoterm verilerinde, Freundlich izoterm modelinin korelasyon değerinin Langmuir izoterm modeli korelasyon değerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu da, gallik asidin Na-perlit adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modelinin, Langmuir izoterm modeline göre daha uygun olduğunu göstermektedir.

6.9 Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

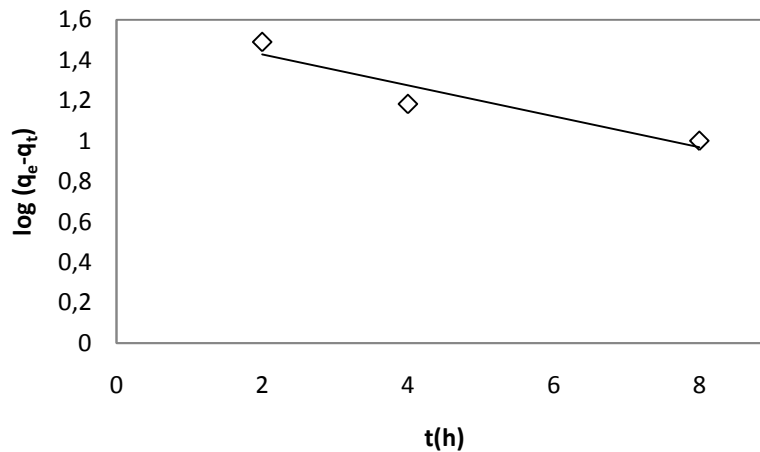
Genleştirilmiş perlit üzerine bor adsorpsiyonunun kinetiğinin incelenmesi amacıyla 2, 4 ve 8 saatlik adsorpsiyon denemeleri yapılmış ve elde edilen verilerin en çok kullanılan reaksiyon kinetik modellerine uygunluğu üzerine çalışılmıştır.

6.9.1 Birinci derece reaksiyon hız modeli

Adsorpsiyon işleminin birinci derecen reaksiyon hız modeline uygunluğu Eşitlik 6.4’te verilen Lagergren Eşitliği ile denetlenmiştir. Eşitlik 6.10 yardımıyla zamana (t) karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiği çizilerek, birinci dereceden reaksiyon deneysel hız katsayısı bulunmuştur.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6.10)$$

Eşitlik 6.10’da denemelerden elde edilen veriler yerine konulduğunda Şekil 6.12’deki gibi bir grafik elde edilmektedir.



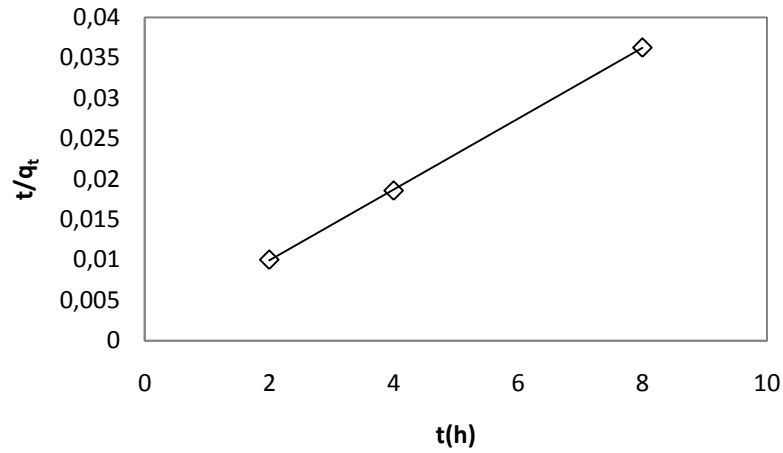
Şekil 6.12 : Birinci derece reaksiyon hız modeli grafiği.

6.9.2 Yalancı ikinci derece reaksiyon hız modeli

Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız modeline uygunluğu Eşitlik 6.11'te verilen eşitlik ile denetlenmiştir. Bu eşitlik yardımıyla zamana(t) karşı t/q_t grafiği çizilerek, ikinci dereceden reaksiyon deneysel hız katsayısı bulunmuştur.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6.11)$$

Eşitlik 6.11'de denemelerden elde edilen veriler yerine konulduğunda Şekil 6.13'deki gibi bir grafik elde edilmektedir.



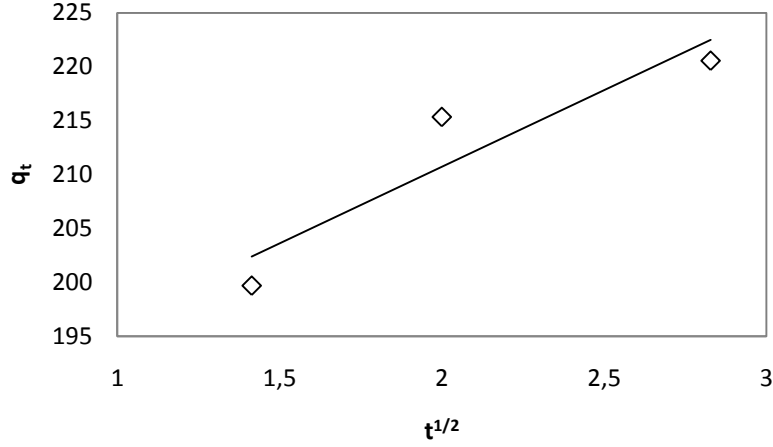
Şekil 6.13 : İkinci derece reaksiyon hız modeli grafiği.

6.9.3 Partikül içi difüzyon reaksiyon hız modeli

Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız modeline uygunluğu Eşitlik 6.12'de verilen eşitlik ile denetlenmiştir

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + c \quad (6.12)$$

Eşitlik 6.12'de denemelerden elde edilen veriler yerine konulduğunda Şekil 6.14'teki gibi bir grafik elde edilmektedir.



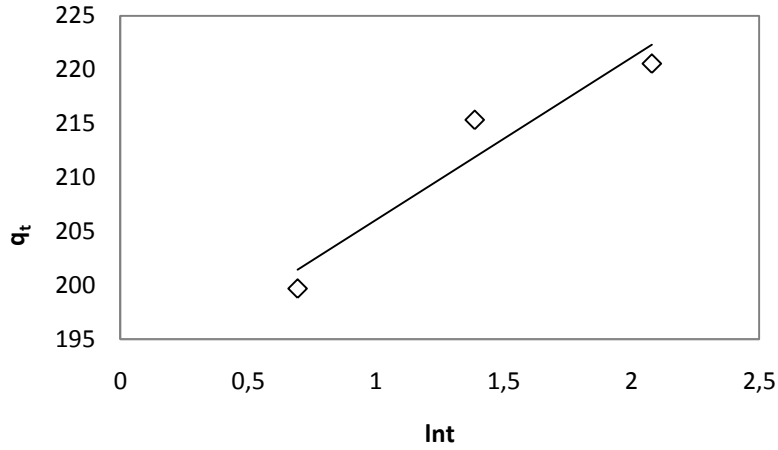
Şekil 6.14 : Partikül içi difüzyon reaksiyon hız modeli grafiği.

6.9.4 Elovich reaksiyon hız modeli

Adsorpsiyon işleminin yalancı Elovich reaksiyon hız modeline uygunluğu Eşitlik 6.13'de verilen eşitlik ile denetlenmiştir.

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (6.13)$$

Eşitlik 6.13'de elde edilen veriler yerine konulduğunda Şekil 6.15'deki gibi bir grafik elde edilmektedir.



Şekil 6.15 : Elovich reaksiyon hız modeli grafiği.

6.9.5 En uygun hız modelinin saptanması

Genleştirilmiş perlite borun adsorpsiyonu üzerine reaksiyon kinetik modellerinden elde edilen korelasyon değerleri Çizelge 6.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.7 : Hız modellerinin karşılaştırılması.

	Korelasyon değeri (R ²)
Birinci Derece Reaksiyon Hız Modeli	0,891
İkinci Derece Reaksiyon Hız Modeli	0,999
Partikül İçi Difüzyon Reaksiyon Hız Modeli	0,862
Elovich Reaksiyon Hız Modeli	0,923

Çizelge 6.7''ye göre ikinci derece reaksiyon kinetik modelinde en yüksek korelasyon değeri sağlamıştır. Bu sonuç sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun artış göstermesi yanısıra birinci derece reaksiyon hız sabiti olan k_1 ve ikinci derece reaksiyon hız sabiti olan k_2 'de hafif düşüş tespiti ile bor çözünürlüğünün artmasıyla kimyasal sorpsiyon olabileceğini göstermiştir.

6.10 Adsorpsiyonun Termodinamik Modellemesi

Denemelerde değişik sıcaklıklarda adsorpsiyon davranışının incelenmesi, adsorpsiyon entalpi ve entropi değişim değerlerinin incelenmesi amacıyla 25 ve 60 °C sıcaklıklarında denemeler yapılmıştır. Adsorpsiyonun termodinamik modellemesini çıkarmak için 25 ve 60 °C sıcaklıklar seçilmiştir. Elde edilen veriler Eşitlik 6.14'te verilen Van't Hoff eşitliğinde yerine konmuştur.

$$\ln\left(\frac{C_{e2}}{C_{e1}}\right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (6.14)$$

Eşitlik 6.14'te ΔH ; entalpi değişimini, C_e değerleri; madde miktarını, R değeri ise, gaz sabitini göstermektedir. Eşitlik yardımıyla ΔH değeri 3,5953 kJ/mol olarak bulunmuştur. Pozitif ΔH değeri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir.

Sistemin Gibbs serbest enerji değişimi ve entropi değişim değerleri Eşitlik 6.15 ve 6.16 yardımıyla hesaplanmıştır

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (6.15)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6.16)$$

Eşitlik 6.15 ve 6.16'da, ΔG^0 Gibbs serbest enerji değişimini, ΔS^0 entropi değişimini, T Kelvin cinsinden sıcaklığı ve K adsorpsiyon denge sabitini göstermektedir. Bu eşitlikler yardımıyla bulunan sonuçlar Çizelge 6.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.8 : Serbest enerji ve entropi değişim sonuçları.

	K	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol)
298 K	0.9863	0.2713	11.1544
333 K	0.3358	3.0212	1.7241

Çizelge 6.8'de verilen sonuçlara göre her iki sıcaklık değerinde de ΔS^0 değerinin pozitif olması sistemin düzensizliğinin ve katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Teknolojinin gelişmesi ve bilimsel çalışmaların artmasıyla son yıllarda bor ve bor ürünlerin kullanım miktarlarında artma olmuş ve kullanım alanı çeşitliliği artmıştır. Buna bağlı olarak bor üretiminde yıllara göre artış gözlemlenmiştir. Bu da bordan kaynaklı su kirliliğine yol açmıştır.

Bor canlıların büyüme ve gelişmesi için gerekli olmakla birlikte, belli miktarların üzerindeki alımlarda canlılara zarar verebilmektedir.

Ülkemiz dünya bor rezervi sırasında % 72.2 ile ilk sırada yer almaktadır. Dünya ülkeleri arasında bor üretiminde ise yaklaşık % 40'lık bir paya sahiptir.

Görünen odur ki, borun kullanım alanlarında artış, bor üretiminde ve dolayısıyla bordan kaynaklı kirlenmede artışa neden olacaktır. Bu anlamda bordan kaynaklı çevre kirlenmesini önlemek veya kirlenmeyi temizlemek birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların amacı, boru en efektif şekilde gidermektir. Ancak özellikle sudan bor gidermede kullanılan ve etkili bir şekilde giderme sağlayan yöntemler genelde ekonomik olarak pahalı yöntemlerdir. Bu nedenle bu yöntemlerin sanayide uygulanması zordur. Bu amaçlarla, özellikle son dönemlerde bor üretimindeki artışa paralel olarak sudan bor gidermede daha etkili ve ekonomik yöntem arayışları başlamıştır.

Bu amaçla ülkemizde çok fazla oranda bulunan perlit minerali adsorban olarak seçilmiştir. Yapılan ön denemelerde geliştirilmiş ham perlit ve NMDG bağlanmış perlit ile bor adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu denemelerde ham perlitin ve NMDG-perlitin bor adsorpsiyonunda verim alınamamıştır.

Denemelerin ilk aşamasında perlitin iyon miktarlarını belirleyebilmek için yapısal analiz yapılmıştır. Denemelerde kullanılan perlitin yapısal analiz sonucunun literatürde verilen perlit yapısal analizi ile örtüştüğü görülmüştür.

Bu aşamadan sonra Na^+ homoiyonik perlit oluşturabilmek için denemeler yapılmış ve denemeler sonucu yapılan analizle perlit yüzeyinin Na^+ iyonu ile çok yüksek miktarda kaplandığı görülmüştür.

Perlitin katyon değişim kapasitesi amonyum asetat metoduna göre yapılmış ve 5,0493 meq/100 olarak bulunmuştur.

Perlit yüzeyinin gallik asit ile modifikasyonu işleminde Freundlich ve Lanmuir sorpsiyon izotermi ile modelleme çalışmaları yapılmış ve Freundlich izoterm modelinin Langmuir izoterm modeline göre daha uygun olduğu görölmüştür.

Denemelerin sonraki aşamasında, atık sudan modifiye perlit ile adsorpsiyon işleminin en uygun koşullarını belirlemek için seri denemelerin yapılması olmuştur. Bu denemeler ile adsorpsiyonun gerçekleştiği en uygun gallik asit konsantrasyonu, temas süresi, pH değeri bulunmuştur. Yapılan denemelerin sonucunda pH değerinin 7-9 değerleri arasında, 15 saatlik temas süresinde, 0.05 mmol/L'lik gallik asit konsantrasyonunda, sudan bor giderimin en yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu koşullarda yaklaşık % 50 adsorpsiyon oranına ulaşılmıştır.

Denemelerin son aşamasında atık sudan modifiye perlit ile bor giderme işleminin termodinamik, kinetik ve adsorpsiyon denge modellerini çıkarmak için denemeler yapılmıştır.

Adsorpsiyon termodinamiğinin modellemesi çalışmasında ΔH değeri 3.5953 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bulunan pozitif ΔH değeri perlit ile bor adsorpsiyonu işleminin endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Ayrıca denemelerin yapıldığı her iki sıcaklık değerinde entropi değişim değerleri pozitif çıkmıştır. Bu sonuç sistemin düzensizliğinin ve katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir.

Perlit ile bor adsorpsiyonu işleminde, en çok kullanılan dört farklı kinetik model üzerine çalışılmış ve bu işlem için en uygun kinetik modelin, en yüksek korelasyon değerine (0.999) sahip model olan, "yalancı ikinci derece reaksiyon hız modeli" olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon izoterm modelini çıkarmak için yapılan çalışmalarda, kesikli adsorpsiyon işlemlerinde en uygun izoterm modelleri olan Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri üzerine çalışılmıştır. Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeyi homojen ve eř enerjili olarak kabul eder. Heterojen yüzeylerdeki değişik merkezlerde aktif bağlanma merkezlerindeki içeriğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modeline göre daha gerçekçi bir yaklaşımdır. Bulunan yüksek korelasyon değerinden ötürü Freundlich izoterm modelinin, Langmuir izoterm modeline göre daha uygun olduğu bulunmuştur.

Yapılan denemeler ve ortaya çıkan sonuçlar itibariyle, perlit gibi kil minerallerinin çeşitli modifikasyon işlemleri ile sudan boru gidermede kullanılabileceği görülmüştür. Bu nedenle bor ürünleri tüketiminin ve dolayısıyla üretimin hızla arttığı günümüzde, atık sulardan bor gidermede ekonomik yöntem arayış çalışmalarında perlit kullanılabilir. Bu malzememin bor adsorpsiyon kapasitesinin daha da artırılması halinde, endüstride uygulanmakta olan pahalı yöntemlerin yerini alabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Peak, D., Luther, G. W., and Sparks, D. L.**, 2003: ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2551-2560.
- [2] **Toner, C.V. and Sparks, L. D.**, 1995: Chemical relaxation and double layer model analysis of boron adsorption on alumina, *Soil Science Society of American Journal*, 59, 395-404.
- [3] **Badruk, M., Kabay, N., Demircioğlu, M., Mordogan, and Ipekoglu, U.**, 1999: Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins. I. Batch Sorption Elution Studies, *Separation Science and Technology*, 34(13), 2553-2569.
- [4] **Boncukoğlu, R., Kocakerim, M. M., Kocadağistan, E., and Yilmaz, M. T.**, 2003: Recovery of boron of sieve reject in the production of borax, *Resources Conservation & Recycling*, 37, 147-157.
- [5] **Öztürk, N., and Kavak, D.**, 2004 a: Boron removal from aqueous solutions by adsorption on wastesepiolite and activated waste sepiolite using full factorial design, *Adsorption*, 10, 245-257.
- [6] **Öztürk, N., and Kavak, D.**, 2004 b: Adsorption of boron from aqueous solutions by sepiolite using full factorial design: I. Batch studies, *Proceeding of the 2nd International Boron Symposium*, (Eds: H. Özdağ, H. Akdaş, V. Bozkurt, M. İphar) Osmangazi Ü. Müh. Mim. Fak. Maden Müh. Bölümü, Eskişehir, 477-485
- [7] **Yılmaz, O.**, 2006: Balıkesir-Bigadic bor atıklarının flotasyon yöntemiyle zenginleştirilmesi çalışmaları, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi
- [8] **Guler, B.**, 2007: İyon değiştirici membranlar kullanılarak sulu ortamdan bor'un uzaklaştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
- [9] **Sarıöz, K. ve Nuhoglu, İ.**, 1992: Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği, Anadolu Ü., Eskişehir, 452 s.
- [10] **Polat, M.**, 1987: Türkiye'de ve dünyada bor ve bor teknolojisi uygulamalarının araştırılması, Dokuz Eylül Ü. Fen Bil. Ens., İzmir, 1-6 s.
- [11] **Bayar, D.**, Sulu çözeltilerden adsorpsiyonla bor giderimi ve deney tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Ü., Kimya Mühendisliği Bölümü Eskişehir, 99.s
- [12] **Önem, Y.**, 2000: Sanayi Madenleri, Ankara, 104-105
- [13] **Eden, B.**, 2008: Borlu atıksuların farklı doğal malzemelerle arıtılmasının araştırılması, Sakarya Ü. Çevre Müh., Sakarya, 10.s

- [14] **Şener, S. and Özkara M.**, 1988: The boron pollution of Simav Creek waters and its effects on the soils and agricultural crops of Balıkesir Region, Plant, Soil and Water Research Institute, İzmir, 411-420
- [15] **Bozkurt, N.**, 1984: Bor yayınımla çeliklerde yüzey sertleştirme, Doktora Tezi, İTÜ Kimya-Metalurji Fak., İstanbul, 104 s.
- [16] **Mnif, A., Hamrouni, B., Dhahbi, M.**, 2009: Boron removal by membrane processes, Desalination and Water Treatment, 5 (2009) 119-123
- [17] **Balkı, N.**, 1982: Simav Çayı'nın bor kirliliği yönünden incelenmesi ve kirliliğe neden olan atık suların adsorpsiyon ile arıtılma yöntemlerinin araştırılması, Doktora Tezi, Uludağ Ü. Fen Bil. Ens, 61.s (Yayımlanmamış)
- [18] **Toner, C. V. And Sparks L. D.**, 1995: Chemical relaxation and double layer model analysis of boron adsorption on alumina, Soil Society of American Journal Vol. 59, 395-404.
- [19] **Hatcher T. J. And Bower.**, 1958: Equilibria and dynamics of boron adsorption by soils, Soil Science, Vol 85, No.6, USA, 319-323
- [20] **Goldberg, S.**, 1997: Reactions of boron with soils, Plant and Soil, USA, 35-48.
- [21] **Kacar, B., Katkat, A. V.**, 1998: Bitki besleme, Uludağ Ü. Geliştirme Vakfı, Yayın No: 127, Vipaş Yayınları:3, 436 s
- [22] **Aucejo, A., Ferrer, J., Gabaldon, C., Marzal, P., and Seco, A.**, 1996: Diagnosis of boron, fluorine, lead, nickel and zinc toxicity in citrus plantations in Villareal, Water-Air and Soil Pollution, Vol.94, No:3-4, 349-360.
- [23] Standart Methods For The Examination Water and Wastewater, 1967: 12th edition, APHA INC. 1740 Broadway, Newyork N. Y. 10019, 770 p.
- [24] Kimya Sanayi Özel İhtisas Grubu Bor Özel Çalışma Grubu Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), 2006
- [25] **Haydar, A., Büber, H.**, 2003: Türkiye'de bor madeninin ekonomik analizi, Standart, Türk Standartları Enstitüsü, 501, 71- 76.
- [26] **Yiğitbaşıoğlu, H.**, 2004: Türkiye için önemli bir maden: bor, *Ankara Üniversitesi, Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi, Coğrafya Bölümü*
- [27] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği-2004
- [28] **Beker, Ü.**, 1986: Kızıldere jeotermal atıksularında iyon değiştiriciler ile bor giderilmesinde rejenerasyon koşulları, İTÜ Fen Bil. Ens. Yüksek Lisans Tezi, 66 1.(yayımlanmamış)
- [29] **Demirtaş, A.**, 2010: Bor'un İnsan Beslenmesi ve Sağlığı Açısından Önemi, Journal of Agricultural Faculty of Atatürk University, 41 (1), 75-80.
- [30] **Talip, Z.**, 2007: Toryumun sulu çözeltilerden perlit üzerine adsorpsiyonu, Yüksek lisans Tezi, Ege Üni., Fen Bilimleri Enst.
- [31] **Devlet Planlama Teşkilatı**, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001, Ankara

- [32] **Chesterman**, 1975: C. W., Perlite, Industrial Minerals And Rocks, Fourth Edition; AIME and Pet, New York, 927-934
- [34] **Murray, F.J.**, 1996: Issues in boron risk assessment:pivotal study, uncertainty factors and ADIs, Journal of trace elements in experimental medicine 9, 231-243.
- [35] **Polat, H., Polat, M.**, 2008: Uçucu Kül ve Doğal Zeolitin Beraber Kullanılarak Borun Atık Sulardan Uzaklaştırılması, Tübitak Projesi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
- [36] **Okay, O., Guclu, H., Soner, E., Balkas, T.**, 1985: Boron pollution in the Simav river, Turkey and various method for boron removal. Water research 19(7), 857-862.
- [37] **Magara, Y., Tabata, A., Kohki, M., Kawasaki, M., Hirose, M.**, 1998: Development of boron reduction system for sea water desalination. Desalination, 118, 25-34.
- [38] **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.
- [39] **Melnik, L., Vysotskaja, O., Kornilovich, B.**, 1999: Boron behavior during desalination of sea and underground water by electro dialysis, Desalination, 124, 125-130.
- [40] **Itakura, T., Sasai, R., Itoh, H.**, 2005: Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization, *Water Research*, **39**, 2543-2548.
- [41] **Kabay, N., Yilmaz, S., Yamaç, S.**, 2004: Removal and recovery of boron goethermal wastewater by selective ion-exchange resins –I.Lab tests Reactive&Functional Polymers 60, 163-170
- [42] **Boncukoğlu, R., Yilmaz, 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, pp.159-166
- [43] **Na, J.W. ve Lee, K.J.** 1993: Characteristic of boron adsorption on strong-base and ion exchange resin. Ann. Nucl. Energy, Vol.20, No.7, 455-462.
- [44] **Nadav, N.**, 1999: Boron removal from seawater reverse osmosis permeates utilizing selective ion exchangeresin, Desalination, 124, 131-135.
- [45] **Simonnot, M-O., Castel, C., Nicola, M., Rosin, C., Sardin, M., Jauffret, H.**, 2000: Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is the treatment really selective? Water research, 34, 109-116.
- [46] **Kahal, M., Reinert, L., Maurin, D., Bontignies, J. L., Ohashi, F., Mennour, A. and Daclaux, L.**, 2008: The trapping of B from water by exfoliated andfunctionalized vermiculite, *Clays and Clay Minerals*, **56 (4)**, 453-460.
- [47] **Ho, Y. S., McKay, G.**, 1999: Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem., 34:451-465.
- [48] **Çevik, T., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., Bilgili, M.S., Demir, A., Varank, G., Akkaya, E.**, 2008: Nikelin Bentonitle Adsorpsiyonunun İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Analizi, Üniversite Öğrencileri III. Çevre Sorunları Kongresi, İstanbul, pp. 156-162.

- [49] **Dağdelen, S.**, 2012: Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması, Kilis 7 Aralık Üni., Yüksek Lisans Tezi.
- [50] **Demirci, P., Nasun-Saygılı, G.**, 2009: Removal of Boron from Waste Waters Using HDTMA-Modified Zeolites, 11th International Conference on Environmental Science and Technology in Chania, Crete, Greece, 3-5 September.
- [51] **Karacanlı, S., Göde, F.**, 2011: Haşhaş sapı ile bazı ağır metallerin uzaklaştırılması Süleyman Demirel Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Anabilim Dalı.
- [52] **Chen, F., Zhou, C., Li, G., Peng, F.**, 2012: Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301, Arabian Journal of Chemistry.
- [54] **Hingston, F.J.**, 1964: Reactions between boron and clays. Aust. J. Soil Res. 2:83-95.
- [55] **Sims, J.R., and Bingham, F. T.**, 1968: Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials: II. Sesquioxides. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 32: 364-369.
- [56] **Keren, R. ve Mezuman, U.**, 1981: Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation. Clays clay miner. 29: 198-204.
- [57] **Erkut, E.**, 2008: Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Ü., Fen Bilimleri Enst.
- [58] **Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Trussel, R.R., Franson, M.A.H.**, 1992: Standart methods for the examination of water and waste water. American Public Health Association, 18th Edition.
- [59] **Abate, G., Santos, L. B. O., Colombo, S. B., Masini, J. C.**, 2006: Removal of fulvic acid from aqueous media by adsorption onto modified vermiculite, Applied Clay Science, 32, 261-270.
- [60] **Kehal, M., Reinert, L., and Daclaux, L.**, 2010: Characterization and boron adsorption capacity of vermiculite modified by thermal shock or H₂O₂ reaction and/or sonication, *Clays and Clay Minerals*, 48, 561-568.
- [61] Epa method 3050B, Acid digestion of sediments, sludges and soils. <http://www.epa.gov/oswhazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>
- [62] Protokol_Soil_Exchangeable_Bases_CEC_20081127.doc-Windows Internet ExplorerProtokol_Soil_Exchangeable_Bases_CEC_20081127.doc, 17.12.2012.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ercan ZİNCİR

Doğum Yeri ve Tarihi: Sivas – 19.02.1987

Adres: Sancaktepe / İstanbul

E-Posta: ercan.zincir@gmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi

Yayın Listesi:

- Zincir, E., Güneş S., 2013: 1. Ulusal Laboratuvar Akreditasyonu ve Güvenliği Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası yayınları. ISBN 978-605-01-0490-5, 1. *Ulusal Laboratuvar Akreditasyonu ve Güvenliği Sempozyumu ve Sergisi*, Mayıs 16-18, 2013 İstanbul, Türkiye.