

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK SULARDAN BOR GİDERİMİNDE MODİFİYE DOĞAL KİL
MİNERALLERİNİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Pelin BARAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK SULARDAN BOR GİDERİMİNDE MODİFİYE DOĞAL KİL
MİNERALLERİNİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

**Pelin BARAN
(506082003)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI

TEMMUZ 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506082003 numaralı Doktora Öğrencisi **Pelin BARAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ATIK SULARDAN BOR GİDERİMİNDE MODİFİYE DOĞAL KİL MİNERALLERİNİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Filiz KARAOSMANOĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO
Namık Kemal Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Jülide HIZAL YÜCESOY
Yalova Üniversitesi

Teslim Tarihi : 29.05.2014
Savunma Tarihi : 08.07.2014

Aileme,

ÖNSÖZ

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

Yalova Üniversitesi'nde birlikte çalışma fırsatı bulduğum, hayatın her alanındaki değerli bilgilerini ve fikirlerini benden esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Jülide HIZAL YÜCESOY'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Doktora dönemim boyunca bana destek olan Araş. Gör. Dr. Nalan ERDÖL AYDIN ve Araş. Gör. TUBA BAŞARGAN ÖZSAĞIROĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca yanımda olan, benimle birlikte üzülen ve benimle birlikte sevinen, fikirleriyle, tavsiyeleriyle hep daha fazla ilerlememi sağlayan, maddi-manevi desteğini ve fedakarlığını esirgemeyen çok değerli annem Saime ÇETİN, canım ablam Ergül DEMİRÇİVİ BÖR ve sevgili eşim Deniz BARAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, her daim ruhuma huzur veren ve gülümsememi sağlayan canım yeğenim Ada Eylül BÖR'e teşekkür ederim.

Temmuz 2014

Pelin BARAN
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1 Bor.....	5
2.2 Türkiye ve Dünyadaki Bor Rezervleri	7
2.3 Bor'un Kullanım Alanları	8
2.3.1 Cam endüstrisi.....	9
2.3.2 Seramik endüstrisi.....	9
2.3.3 Temizleme ve beyazlatma endüstrisi.....	9
2.3.4 Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler.....	9
2.3.5 Gübre endüstrisi.....	10
2.3.6 Metalurji endüstrisi.....	10
2.3.7 Nükleer endüstrisi.....	10
2.4 Perlit.....	11
2.4.1 Perlit rezervleri.....	12
2.4.2 Perlit kullanım alanları.....	14
2.5 Vermikülit.....	14
2.5.1 Vermikülit rezervleri.....	16
2.5.2 Vermikülit kullanım alanları.....	17
2.6 Atık Sulardan Bor Giderimi.....	18
2.6.1 Elektrodializ.....	18
2.6.2 Membran yöntemi.....	19
2.6.3 Ekstrasyon yöntemi.....	20
2.6.4 Termal yöntemler.....	20
2.6.5 Adsorpsiyon.....	20
2.6.5.1 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	21
2.6.5.2 Adsorpsiyon izotermi.....	22
2.6.5.3 Adsorpsiyon kinetiği.....	28
2.6.5.4 Adsorpsiyon termodinamiği.....	29
2.6.5.5 Bor adsorpsiyonu çalışmaları.....	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	33
3.1 Materyal ve Yöntem.....	33
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	35
3.1.2 Kullanılan çözeltiler.....	36
3.2 Sentetik Atıksu Adsorpsiyon Deneyleri.....	37

3.2.1 Vermikülit denemeleri	37
3.2.1.1 Yapısal analiz	37
3.2.1.2 Yüzeyin homoiyonik forma getirilmesi	37
3.2.1.3 Katyon değişim kapasitesinin bulunması.....	38
3.2.1.4 HDTMA sorpsiyonu.....	38
3.2.1.5 HDTMA konsantrasyonu etkisi.....	38
3.2.1.6 HDTMA-V temas süresi etkisi.....	38
3.2.1.7 HDTMA-V pH etkisi.....	39
3.2.1.8 HDTMA-V izoterm denemesi.....	39
3.2.1.9 HDTMA-V inert elektrolit etkisi.....	39
3.2.1.10 HDTMA-V sıcaklık etkisi.....	39
3.2.1.11 GA sorpsiyonu.....	40
3.2.1.12 GA konsantrasyonu etkisi.....	40
3.2.1.13 GA-V temas süresi etkisi.....	40
3.2.1.14 GA-V pH etkisi.....	41
3.2.1.15 GA-V izoterm denemesi.....	41
3.2.1.16 GA-V inert elektrolit etkisi.....	41
3.2.1.17 GA-V sıcaklık etkisi.....	41
3.2.2 Perlit denemeleri.....	42
3.2.2.1 Yapısal analiz.....	42
3.2.2.2 Yüzeyin homoiyonik forma getirilmesi.....	42
3.2.2.3 Katyon değişim kapasitesinin bulunması.....	42
3.2.2.4 HDTMA sorpsiyonu.....	42
3.2.2.5 HDTMA konsantrasyonu etkisi.....	42
3.2.2.6 HDTMA-P temas süresi etkisi.....	43
3.2.2.7 HDTMA-P pH etkisi.....	43
3.2.2.8 HDTMA-P izoterm denemesi.....	43
3.2.2.9 HDTMA- P inert elektrolit etkisi.....	43
3.2.2.10 HDTMA-P sıcaklık etkisi.....	44
3.2.2.11 GA sorpsiyonu.....	44
3.2.2.12 GA konsantrasyonu etkisi.....	44
3.2.2.13 GA-P temas süresi etkisi.....	45
3.2.2.14 GA-P pH etkisi.....	45
3.2.2.15 GA-P izoterm denemesi.....	45
3.2.2.16 GA-P inert elektrolit etkisi.....	45
3.2.2.17 GA-P sıcaklık etkisi.....	46
3.3 Endüstriyel Atıksu Adsorpsiyon Deneyleri.....	46
3.3.1 HDTMA-V atıksu denemesi.....	46
3.3.2 GA-V atıksu denemesi.....	46
3.3.3 HDTMA-P atıksu denemesi.....	46
3.3.4 GA-P atıksu denemesi.....	47
3.4 Adsorpsiyon Deneyleri Ön Ekonomik Analizi.....	47
3.5 Ölçümler ve Cihazlar	47
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	49
4.1 Sentetik Atıksu Adsorpsiyon Deneyleri Sonuçları.....	49
4.1.1 Vermikülit Denemeleri Sonuçları.....	49
4.1.1.1 Yapısal analiz.....	49
4.1.1.2 Yüzeyin homoiyonik forma getirilmesi.....	49
4.1.1.3 Katyon değişim kapasitesi.....	50
4.1.1.4 HDTMA sorpsiyonu.....	50

4.1.1.5 HDTMA-V sorpsiyonu izoterm modelleri.....	53
4.1.1.6 HDTMA konsantrasyonu etkisi.....	56
4.1.1.7 HDTMA-V temas süresi etkisi	59
4.1.1.8 HDTMA-V pH etkisi.....	60
4.1.1.9 HDTMA-V izoterm denemesi.....	62
4.1.1.10 HDTMA-V izoterm modelleri.....	64
4.1.1.11 HDTMA-V inert elektrolit etkisi.....	67
4.1.1.12 HDTMA-V adsorpsiyon kinetiği.....	68
4.1.1.13 HDTMA-V adsorpsiyon termodinamiği.....	72
4.1.1.14 GA sorpsiyonu.....	73
4.1.1.15 GA-V sorpsiyon izoterm modelleri.....	75
4.1.1.16 GA konsantrasyonu etkisi.....	78
4.1.1.17 GA-V temas süresi etkisi.....	80
4.1.1.18 GA-V pH etkisi.....	82
4.1.1.19 GA-V izoterm denemesi.....	84
4.1.1.20 GA-V izoterm modelleri.....	85
4.1.1.21 GA-V inert elektrolit etkisi.....	88
4.1.1.22 GA-V adsorpsiyon kinetiği.....	90
4.1.1.23 GA-V adsorpsiyon termodinamiği.....	93
4.1.2 Perlit Denemeleri Sonuçları.....	94
4.1.2.1 Yapısal analiz.....	94
4.1.2.2 Yüzeyin homoiyonik forma getirilmesi.....	94
4.1.2.3 Katyon değişim kapasitesi.....	95
4.1.2.4 HDTMA sorpsiyonu.....	95
4.1.2.5 HDTMA-P sorpsiyonu izoterm modelleri.....	97
4.1.2.6 HDTMA konsantrasyonu etkisi	100
4.1.2.7 HDTMA-P temas süresi etkisi	102
4.1.2.8 HDTMA-P pH etkisi.....	103
4.1.2.9 HDTMA-P izoterm denemesi.....	104
4.1.2.10 HDTMA-P izoterm modelleri.....	106
4.1.2.11 HDTMA-P inert elektrolit etkisi.....	109
4.1.2.12 HDTMA-P adsorpsiyon kinetiği.....	110
4.1.2.13 HDTMA-P adsorpsiyon termodinamiği.....	113
4.1.2.14 GA sorpsiyonu.....	114
4.1.2.15 GA-P sorpsiyon izoterm modelleri.....	116
4.1.2.16 GA konsantrasyonu etkisi.....	119
4.1.2.17 GA-P temas süresi etkisi.....	121
4.1.2.18 GA-P pH etkisi.....	122
4.1.2.19 GA-P izoterm denemesi.....	123
4.1.2.20 GA-P izoterm modelleri.....	124
4.1.2.21 GA-P inert elektrolit etkisi.....	127
4.1.2.22 GA-P adsorpsiyon kinetiği.....	128
4.1.2.23 GA-P adsorpsiyon termodinamiği.....	131
4.2 Endüstriyel Atıksu Adsorpsiyon Deneyleri Sonuçları.....	133
4.2.1 HDTMA-V atıksu denemesi.....	133
4.2.2 GA-V atıksu denemesi.....	134
4.2.3 HDTMA-P atıksu denemesi.....	136
4.2.4 GA-P atıksu denemesi.....	137
4.3 Bor Adsorpsiyonunda Vermikülit Kili için Adsorpsiyon Ajanlarının Karşılaştırılması.....	138

4.4 Bor Adsorpsiyonunda Perlit Kili için Adsorpsiyon Ajanlarının Karşılaştırılması.....	139
4.5 Uygun İşletme Koşullarında Gerçekleştirilen Adsorpsiyon İşlemlerinin Ön Ekonomik Analizi.....	141
4.6 Vermikülit ve Perlit Adsorbanları için Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası XRD Sonuçları.....	149
4.7 Vermikülit ve Perlit Adsorbanları için Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası SEM Sonuçları.....	151
4.8 Vermikülit ve Perlit Adsorbanları için Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası FTIR Sonuçları.....	155
5. SONUÇLAR.....	159
KAYNAKLAR.....	163
ÖZGEÇMİŞ.....	171

KISALTMALAR

HDTMA	: Hegzadesiltrimetil amonyum bromür
HV	: Ham vermikülit
HDTMA-V	: Hegzadesiltrimetil amonyum bromür-vermikülit
Na-V	: Sodyum-vermikülit
HDTMA-B-V	: Hegzadesiltrimetil amonyum bromür-bor-vermikülit
HP	: Ham perlit
HDTMA-P	: Hegzadesiltrimetil amonyum bromür-perlit
Na-P	: Sodyum-perlit
HDTMA-B-P	: Hegzadesiltrimetil amonyum bromür-bor-perlit
GA	: Gallik asit
GA-P	: Gallik asit-perlit
GA-V	: Gallik asit-vermikülit
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
TOC	: Toplam organik karbon
FTIR	: Perkin Elmer Spectrum 100
SEM	: FEI QUANTA FEG 250
XRD	: Philips PW1710

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	: Bor elementinin özellikleri.....	4
Çizelge 2.2	: Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler.....	6
Çizelge 2.3	: Perlit'in kimyasal bileşimi.....	10
Çizelge 2.4	: Dünya perlit rezervleri.....	11
Çizelge 2.5	: Türkiye perlit rezervleri.....	12
Çizelge 2.6	: Ülkelere göre perlit üretim miktarları.....	13
Çizelge 2.7	: Vermikülit'in kimyasal bileşimi.....	14
Çizelge 2.8	: Dünya vermikülit rezervleri.....	15
Çizelge 2.9	: Ülkelere göre vermikülit üretim miktarları.....	16
Çizelge 3.1	: Denemelerde kullanılan kimyasal maddeler ve CAS numaraları.....	34
Çizelge 3.2	: Denemelerde kullanılan çözeltiler ve hazırlanışları.....	35
Çizelge 4.1	: HV kilinin yapısal analiz sonuçları.....	48
Çizelge 4.2	: HV kil yüzeyindeki iyon miktarları.....	48
Çizelge 4.3	: Çözeltide kalan Na^+ iyonu miktarı.....	48
Çizelge 4.4	: HV için CEC iyon miktarları.....	49
Çizelge 4.5	: HDTMA-V sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri.....	55
Çizelge 4.6	: HDTMA-B-V sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri.....	65
Çizelge 4.7	: HDTMA-B-V adsorpsiyonunun kinetik parametreleri.....	70
Çizelge 4.8	: Farklı adsorbanlar kullanılarak yapılan Bor adsorpsiyonu hız sabitleri.....	71
Çizelge 4.9	: HDTMA varlığında farklı sıcaklıklarda Na-V yüzeyine Bor adsorpsiyonu.....	71
Çizelge 4.10	: HDTMA varlığında Na-V üzerine Bor adsorpsiyonu termodinamik parametreleri.....	72
Çizelge 4.11	: GA-V sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri.....	76
Çizelge 4.12	: GA-B-V sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri.....	86
Çizelge 4.13	: GA-B-V adsorpsiyonunun kinetik parametreleri.....	90
Çizelge 4.14	: GA varlığında farklı sıcaklıklarda Na-V yüzeyine Bor adsorpsiyonu	91
Çizelge 4.15	: GA varlığında Na-V üzerine Bor adsorpsiyonu termodinamik parametreleri	91
Çizelge 4.16	: HP kilinin yapısal analiz sonuçları.....	92
Çizelge 4.17	: HP kil yüzeyindeki iyon miktarları.....	92
Çizelge 4.18	: Çözeltide kalan Na^+ iyonu miktarı.....	93
Çizelge 4.19	: HP için CEC iyon miktarları.....	93
Çizelge 4.20	: HDTMA-P sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri.....	97
Çizelge 4.21	: HDTMA-B-P sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri.....	106
Çizelge 4.22	: HDTMA-B-P adsorpsiyonunun kinetik parametreleri.....	110
Çizelge 4.23	: HDTMA varlığında farklı sıcaklıklarda Na-P yüzeyine Bor adsorpsiyonu.....	111

Çizelge 4.24 : HDTMA varlığında Na-P üzerine Bor adsorpsiyonu termodinamik parametreleri.....	111
Çizelge 4.25 : GA-P sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri.....	116
Çizelge 4.26 : GA-B-P sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri.....	124
Çizelge 4.27 : GA-B-P adsorpsiyonunun kinetik parametreleri.....	128
Çizelge 4.28 : GA varlığında farklı sıcaklıklarda Na-P yüzeyine Bor adsorpsiyonu.....	129
Çizelge 4.29 : GA varlığında Na-P üzerine Bor adsorpsiyonu termodinamik parametreleri.....	129
Çizelge 4.30 : Etimaden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü atıksu analiz raporu.....	130
Çizelge 4.31 : HDTMA varlığında vermikülit adsorbanı kullanılarak yapılan Bor adsorpsiyonu için uygun adsorpsiyon parametreleri.....	130
Çizelge 4.32 : GA varlığında vermikülit adsorbanı kullanılarak yapılan Bor adsorpsiyonu için uygun adsorpsiyon parametreleri.....	132
Çizelge 4.33 : HDTMA varlığında perlit adsorbanı kullanılarak yapılan Bor adsorpsiyonu için uygun adsorpsiyon parametreleri.....	133
Çizelge 4.34 : GA varlığında perlit adsorbanı kullanılarak yapılan Bor adsorpsiyonu için uygun adsorpsiyon parametreleri.....	134
Çizelge 4.35 : Bor adsorpsiyonu için uygun adsorpsiyon parametreleri.....	138
Çizelge 4.36 : 1 m ³ atıksuyu arıtmak için kullanılan adsorban miktarı ve fiyatları.....	143
Çizelge 4.37 : Atıksu arıtma tesisinin 24 saatlik yatırım ve işletme maliyeti.....	144
Çizelge 4.38: Bor içerikli atık su arıtım maliyetleri.....	147

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Bor mineralinin görünüşü.....	4
Şekil 2.2	: Langmuir izoterm modeli.....	22
Şekil 2.3	: Freundlich izoterm modeli.....	23
Şekil 2.4	: BET izoterm modeli.....	24
Şekil 3.1	: Ham vermikülit ve perlit killeri ile bor adsorpsiyonu blok diyagramı.....	33
Şekil 3.2	: Endüstriyel atıksu Bor adsorpsiyonu blok diyagramı.....	34
Şekil 4.1	: HDTMA-V için sorpsiyon-konsantrasyon grafiği.....	50
Şekil 4.2	: HDTMA-V için (%)sorpsiyon-konsantrasyon grafiği.....	50
Şekil 4.3	: HDTMA-V için izoterm grafiği.....	51
Şekil 4.4	: HDTMA-V için Langmuir izoterm modeli grafiği.....	52
Şekil 4.5	: HDTMA-V için Freundlich izoterm modeli grafiği.....	53
Şekil 4.6	: HDTMA-V için Temkin izoterm modeli grafiği.....	54
Şekil 4.7	: HDTMA-V için Dubinin-Redushkevich izoterm modeli grafiği.....	54
Şekil 4.8	: a) HDTMA molekül şekli, b) HDTMA-kil oluşum mekanizması.....	56
Şekil 4.9	: HDTMA-B-V için sorpsiyon-HDTMA konsantrasyonu grafiği.....	57
Şekil 4.10	: HDTMA-B-V için (%)sorpsiyon-HDTMA konsantrasyonu grafiği.....	57
Şekil 4.11	: HDTMA-B-V için sorpsiyon-temas süresi grafiği.....	58
Şekil 4.12	: HDTMA-B-V için (%) sorpsiyon-temas süresi grafiği.....	58
Şekil 4.13	: HDTMA-B-V için (%)sorpsiyon-pH grafiği.....	59
Şekil 4.14	: HDTMA-B-V için sorpsiyon-pH grafiği.....	60
Şekil 4.15	: Borik Asit'in pH'a bağlı tür dağılım diyagramı.....	61
Şekil 4.16	: HDTMA-B-V için izoterm grafiği.....	62
Şekil 4.17	: HDTMA-B-V için (%)sorpsiyon-izoterm grafiği.....	62
Şekil 4.18	: HDTMA-B-V için Langmuir izoterm modeli grafiği.....	63
Şekil 4.19	: HDTMA-B-V için Freundlich izoterm modeli grafiği.....	64
Şekil 4.20	: HDTMA-B-V için Temkin izoterm modeli grafiği.....	64
Şekil 4.21	: HDTMA-B-V için Dubinin-Redushkevich izoterm modeli grafiği.....	65
Şekil 4.22	: HDTMA-B-V için sorpsiyon-inert elektrolit etkisi grafiği.....	66
Şekil 4.23	: HDTMA-B-V için (%)sorpsiyon-inert elektrolit etkisi grafiği.....	66
Şekil 4.24	: HDTMA-B-V için Lagergren kinetik modeli.....	68
Şekil 4.25	: HDTMA-B-V için yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlik.....	68
Şekil 4.26	: HDTMA-B-V için partikül içi difüzyon modeli.....	69
Şekil 4.27	: HDTMA-B-V için Elovich modeli.....	69
Şekil 4.28	: GA-V için sorpsiyon-konsantrasyon grafiği.....	73
Şekil 4.29	: GA-V için (%)sorpsiyon-konsantrasyon grafiği.....	73
Şekil 4.30	: GA-V için izoterm grafiği.....	73
Şekil 4.31	: GA-V için Langmuir izoterm modeli grafiği.....	74
Şekil 4.32	: GA-V için Freundlich izoterm modeli grafiği.....	75
Şekil 4.33	: GA-V için Temkin izoterm modeli grafiği.....	75
Şekil 4.34	: GA-V için Dubinin-Redushkevich izoterm modeli grafiği.....	76
Şekil 4.35	: GA molekül yapısı.....	77
Şekil 4.36	: a)GA'in su ile reaksiyonu, b) GA'in adsorban yüzeyine tutunması.....	78

Şekil 4.37 : GA-B-V için sorpsiyon-GA konsantrasyonu grafiği.....	78
Şekil 4.38 : GA-B-V için (%)sorpsiyon-GA konsantrasyonu grafiği.....	78
Şekil 4.39 : GA-B-V için sorpsiyon-temas süresi grafiği.....	79
Şekil 4.40 : GA-B-V için (%)sorpsiyon-temas süresi grafiği.....	80
Şekil 4.41 : GA-B-V için sorpsiyon-pH grafiği.....	81
Şekil 4.42 : GA-B-V için (%)sorpsiyon-pH grafiği.....	81
Şekil 4.43 : GA-B-V için izoterm grafiği.....	83
Şekil 4.44 : GA-B-V için (%)sorpsiyon-izoterm grafiği.....	83
Şekil 4.45 : GA-B-V için Langmuir izoterm modeli grafiği.....	84
Şekil 4.46 : GA-B-V için Freundlich izoterm modeli grafiği.....	84
Şekil 4.47 : GA-B-V için Temkin izoterm modeli grafiği.....	85
Şekil 4.48 : GA-B-V için Dubinin-Redushkevich izoterm modeli grafiği.....	85
Şekil 4.49 : GA-B-V için sorpsiyon-inert elektrolit etkisi grafiği.....	87
Şekil 4.50 : GA-B-V için (%)sorpsiyon-inert elektrolit etkisi grafiği.....	87
Şekil 4.51 : GA-B-V için Lagergren kinetik modeli.....	88
Şekil 4.52 : GA-B-V için yalancı ikinci dereceden kinetik modeli.....	89
Şekil 4.53 : GA-B-P için partikül içi difüzyon modeli.....	89
Şekil 4.54 : GA-B-P için Elovich modeli.....	90
Şekil 4.55 : HDTMA-P için sorpsiyon-konsantrasyon grafiği.....	94
Şekil 4.56 : HDTMA-P için (%)sorpsiyon-konsantrasyon grafiği.....	94
Şekil 4.57 : HDTMA-P için izoterm grafiği.....	95
Şekil 4.58 : HDTMA-P için Langmuir izoterm modeli grafiği.....	95
Şekil 4.59 : HDTMA-P için Freundlich izoterm modeli grafiği.....	96
Şekil 4.60 : HDTMA-P için Temkin izoterm modeli grafiği.....	96
Şekil 4.61 : HDTMA-P için Dubinin-Redushkevich izoterm modeli grafiği.....	97
Şekil 4.62 : HDTMA-B-P için sorpsiyon-HDTMA konsantrasyonu grafiği.....	98
Şekil 4.63 : HDTMA-B-P için (%)sorpsiyon-HDTMA konsantrasyonu grafiği.....	99
Şekil 4.64 : HDTMA-B-P için sorpsiyon-temas süresi grafiği.....	100
Şekil 4.65 : HDTMA-B-P için (%)sorpsiyon-temas süresi grafiği.....	100
Şekil 4.66 : HDTMA-B-P için sorpsiyon-pH grafiği.....	101
Şekil 4.67 : HDTMA-B-P için (%)sorpsiyon-pH grafiği.....	101
Şekil 4.68 : HDTMA-B-P için izoterm grafiği.....	102
Şekil 4.69 : HDTMA-B-P için (%)sorpsiyon-izoterm grafiği.....	103
Şekil 4.70 : HDTMA-B-P için Langmuir izoterm modeli grafiği.....	104
Şekil 4.71 : HDTMA-B-P için Freundlich izoterm modeli grafiği.....	104
Şekil 4.72 : HDTMA-B-P için Temkin izoterm modeli grafiği.....	105
Şekil 4.73 : HDTMA-B-P için Dubinin-Redushkevich izoterm modeli grafiği.....	105
Şekil 4.74 : HDTMA-B-P için sorpsiyon-inert elektrolit etkisi grafiği.....	106
Şekil 4.75 : HDTMA-B-P için (%)sorpsiyon-inert elektrolit etkisi grafiği.....	107
Şekil 4.76 : HDTMA-B-P için Lagergren kinetik modeli.....	108
Şekil 4.77 : HDTMA-B-P için yalancı ikinci dereceden kinetik modeli.....	108
Şekil 4.78 : HDTMA-B-P için partikül içi difüzyon modeli.....	109
Şekil 4.79 : HDTMA-B-P için Elovich modeli.....	109
Şekil 4.80 : GA-P için sorpsiyon-konsantrasyon grafiği.....	112
Şekil 4.81 : GA-P için (%)sorpsiyon-konsantrasyon grafiği.....	112
Şekil 4.82 : GA-P için izoterm grafiği.....	113
Şekil 4.83 : GA-P için Langmuir izoterm modeli grafiği.....	114
Şekil 4.84 : GA-P için Freundlich izoterm modeli grafiği.....	114
Şekil 4.85 : GA-P için Temkin izoterm modeli grafiği.....	115
Şekil 4.86 : GA-P için Dubinin-Redushkevich izoterm modeli grafiği.....	115

Şekil 4.87 : GA-B-P için sorpsiyon-GA konsantrasyonu grafiği.....	117
Şekil 4.88 : GA-B-P için (%)sorpsiyon-GA konsantrasyonu grafiği.....	117
Şekil 4.89 : GA-B-P için sorpsiyon-temas süresi grafiği.....	118
Şekil 4.90 : GA-B-P için (%)sorpsiyon-temas süresi grafiği.....	118
Şekil 4.91 : GA-B-P için sorpsiyon-pH grafiği.....	119
Şekil 4.92 : GA-B-P için (%)sorpsiyon-pH grafiği.....	119
Şekil 4.93 : GA-B-P için izoterm grafiği.....	120
Şekil 4.94 : GA-B-P için (%)sorpsiyon-izoterm grafiği.....	121
Şekil 4.95 : GA-B-P için Langmuir izoterm modeli grafiği.....	122
Şekil 4.96 : GA-B-P için Freundlich izoterm modeli grafiği.....	122
Şekil 4.97 : GA-B-P için Temkin izoterm modeli grafiği.....	123
Şekil 4.98 : GA-B-P için Dubinin-Redushkevich izoterm modeli grafiği.....	123
Şekil 4.99 : GA-B-P için sorpsiyon-inert elektrolit etkisi grafiği.....	124
Şekil 4.100 : GA-B-P için (%)sorpsiyon-inert elektrolit etkisi grafiği.....	125
Şekil 4.101 : GA-B-P için Lagergren kinetik modeli.....	126
Şekil 4.102 : GA-B-P için yalancı ikinci dereceden kinetik modeli.....	126
Şekil 4.103 : GA-B-P için partikül içi difüzyon modeli.....	127
Şekil 4.104 : GA-B-P için Elovich modeli.....	127
Şekil 4.105 : Vermikülit kili için HDTMA ve GA varlığında Bor adsorpsiyonu karşılaştırmalı izotermeleri.....	136
Şekil 4.106 : Vermikülit kili için HDTMA ve GA varlığında (%)Bor adsorpsiyonu karşılaştırmalı izotermeleri.....	136
Şekil 4.107 : Perlit kili için HDTMA ve GA varlığında Bor adsorpsiyonu karşılaştırmalı izotermeleri.....	137
Şekil 4.108 : Perlit kili için HDTMA ve GA varlığında (%)Bor adsorpsiyonu karşılaştırmalı izotermeleri.....	137
Şekil 4.109 : Bor içerikli atıksu arıtma proses akım şeması.....	142
Şekil 4.110 : Vermikülit adsorbantı için XRD sonuçları.....	145
Şekil 4.111 : Perlit adsorbantı için XRD sonuçları.....	146
Şekil 4.112 : Vermikülit için adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri.....	149
Şekil 4.113 : Perlit için adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası SEM Görüntüleri.....	150
Şekil 4.114 : Vermikülit için HDTMA varlığında Bor adsorpsiyonu öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları.....	152
Şekil 4.115 : Vermikülit için GA varlığında Bor adsorpsiyonu öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları.....	152
Şekil 4.116 : Perlit için HDTMA varlığında Bor adsorpsiyonu öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları.....	153
Şekil 4.117 : Perlit için GA varlığında Bor adsorpsiyonu öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları.....	153

ATIK SULARDAN BOR GİDERİMİNDE MODİFİYE DOĞAL KİL MİNERALLERİNİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bor, atom numarası 5 ve kimyasal sembolü B olan bir yarı metaldir. Doğada serbest element olarak değil de, tuz şeklinde bulunan Bor madeninin görünümü beyaz bir kayayı andırmaktadır. Doğada genellikle Borik asit (H_3BO_3) ve Borat iyonu ($B(OH)_4^-$) olarak bulunan Bor elementi yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunmaktadır. Oldukça sert ve ısıya dayanaklı bir element olması Bor madenini önemli kılmaktadır.

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

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu meydana gelen endüstri atık suları ve tarımda kullanılan değişik kimyasal ürünler Bor içermektedir. Evsel ve endüstriyel atıkların deşarjıyla önemli su kaynakları olan göller, nehirler, denizler ve yer altı suları kirletilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü'nün önerdiği Bor derişimi içme suyu için 0,3 mg/L, sulama suyu içinse 0,5 mg/L'dir. Bitkiler için oldukça gerekli bir besin maddesi olan Bor elementinin yüksek konsantrasyonlarda bulunması toksik etkiye neden olmaktadır. Bunun yanı sıra, insanlara ve çevreye olan etkileri de göz önünde bulundurulduğunda sulardan ve atık sulardan Bor gideriminin büyük önem taşıdığı görülmektedir.

Atık sulardan Bor giderimini gerçekleştirebilmek için bir çok yöntem denenmiştir. Adsorbsiyon, elektrodiyaliz, hidrotermal mineralizasyon, kimyasal çöktürme, membran yöntemleri, organik çözücülerle ekstraksiyon ve termal yöntemler gibi yöntemler atık sulardan Bor gidermek amacıyla kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, perlit ve vermikülit doğal mineralleri HDTMA ve GA varlığında ile uygun şartlarda, borat anyonunun atık sulardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmışlardır.

Deneyisel çalışmalar kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde, perlit ve vermikülit killlerinin yapısal analizi, yüzeyin homoiyonik forma getirilmesi, katyon değişim kapasitelerinin bulunması, HDTMA ve GA sorpsiyonlarının incelenmesi çalışılmıştır. HDTMA ve GA sorpsiyon denemelerinden elde edilen sonuçlar Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak irdelenmiştir. İkinci bölümde, perlit ve vermikülit killlerinin HDTMA ve GA varlığında çeşitli parametreler çerçevesinde Bor giderim performansları incelenmiştir. Her iki kil için HDTMA konsantrasyonu, temas süresi, pH, izoterm denemesi, inert elektrolit, sıcaklık gibi parametrelerin Bor giderimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler ışığında, adsorpsiyon izotermi,

Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich ve Temkin izoterm modellemeleri, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği irdelenmiştir. En son olarak da, kesikli sistem çalışmaları sonucunda perlit ve vermikülit killeri kullanılarak yapılan Bor giderimi çalışmalarından elde edilen uygun parametreler ışığında endüstriyel atık su için Bor adsorpsiyonu denemesi yapılmış ve Bor giderim verimi incelenmiştir.

GA varlığında perlit ve vermikülit killeri kullanılarak yapılan Bor adsorpsiyonu çalışmalarında GA konsantrasyonunun bulunması, temas süresi, pH, izoterm denemesi, inert elektrolit, sıcaklık gibi parametrelerin Bor giderimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler ışığında, adsorpsiyon izotermeleri, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich ve Temkin izoterm modellemeleri, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği irdelenmiş ve elde edilen uygun parametreler ışığında endüstriyel atık su için Bor adsorpsiyonu denemesi yapılmış ve Bor giderim verimi incelenmiştir. Son aşamada, gerçekleştirilmiş denemeler ışığında bor içerikli atıksu için proses şeması belirlenmiş ve öneekonomik analiz yapılmıştır. Vermikülit ve perlit killeri için adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve bu bağlamda XRD, SEM ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

INVESTIGATION OF USAGE OF MODIFIED NATURAL CLAY MINERALS FOR REMOVAL OF BORON FROM WASTEWATER

SUMMARY

Boron is a semimetal whose atomic number is 5 and chemical formula is shown as B. Boron is found as a salt instead of being as a free element and it is seen as white rock in nature. Boron exists in form of boric acid (B(OH)_3) or borat ion (B(OH)_4^-) in nature. Boron is found with widespread amount on above ground, especially in soil, rocks and water. Being hard and heatproof makes Boron a rare metal.

Boron and its compounds are widely used in industry. 10% of produced Boron is used as mineral and the rest of it is used to produce Boron compounds. Main using areas of borat are glass and ceramic industry, cleaning and whitening industry, farming, metallurgy, textile, nuclear, fireproof materials and paper industry, adhesive and drug production.

Chemical products which are used in agricultural and industrial wastewater which is composed from processing activities in factories are especially rich in borate. Water pollution is a serious problem in lakes, sea and ground water due to the discharge of houses and especially industrial waste products. Borat concentration is 0,3 mg/L in drinking water and 0,5mg/L in irrigation water, determined by World Health Organization. Boron is an important nutritinal element for plants but higher concentrations of borat has toxic effects. Furthermore, borat removal from wastewater is extremely important when we consider its effects on human and environment.

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

By using electrodialysis method 80% Boron removal was achieved at pH 10,5. For the membrane method, reverse osmosis, nanofiltration and ultrafiltration technics were used and 90% Boron removal was obtained in basic pH media. 99% Boron removal was achieved by using thermal methods.

Adsorption is one of the major technics for removal of pollutants from water/waste water. Several adsorbents were used for Boron removal such as, fly ash, MgO, red mud, Boron specific resin, allophone, montmorillonite, kaolinite, illite, sepiolite, bentonite and tannin gel.

In acidic media, metal oxides form complexes and this formation makes the surface positively charged. By this way, negatively charged borate ion can be adsorbed electrostaticly on the fly ash and borate ion can be removed from the water/water water. By using fly ash as the adsorbent 90% Boron removal was obtained.

MgO is another adsorbent that can be used for Boron removal. By using MgO, 95% boron removal was obtained. Borate ions can be adsorbed on MgO and excess of Mg^{2+} ions in the solution forms metallic complexes with borate ions and precipitation reaction occurs.

Neutralized red mud is the adsorbent which makes the boron adsorption under pH 8. 90% boron removal was obtained by this process.

Amberlite-IRA 743 is a boron specific resin and almost 99% of boron can be removed. Amberlite-IRA 743 resin has N-methyl-D-glucamine structure and borate ions form chelates by hydroxyl groups of N-methyl-D-glucamine.

Allophone is a natural clay mineral and it was modified by N-methyl-D-glucamine for removal of boron and 80% of boron was removed from water/wastewater.

Montmorillonite, illite, sepiolite and bentonite are natural clay minerals and they modified by nonylammonium chloride for boron removal. It was observed that modified natural clay minerals adsorbed boron more than not modified natural clay minerals.

Amine modified tannin gel is used as the adsorbent for boron removal. Boron adsorption capacity was high while it was compared with not modified tannin gel because borate ions makes stable coordination bondings with the nitrogen of amine group.

In our study, vermiculite and perlite natural clay minerals were used as the adsorbents. Vermiculite has high exchange capacity with 2:1 crystalline structure, in each cell layer structure, the middle layer is an Al-O(OH) octahedral layer, the upper and lower layers being a silicon-oxygen tetrahedron layer.

Perlite is a glassy volcanic rock and expands to about 20 times its original volume upon heating within its softening temperature range of 760 to 1090 °C. Perlite is essentially a metastable amorphous aluminum silicate.

In this study, perlite and vermiculite clay minerals were modified by HDTMA at optimal conditions to use as adsorbents for removal of boron from wastewater.

Experimental studies were performed in batch system. In the first part of the study, chemical composition analysis, conversion of the surfaces to their homoionic forms, finding cation exchange capacities and HDTMA and GA sorption analysis of perlite and vermiculite clays were completed. To find chemical compositions of vermiculite and perlite clay minerals were treated with concentrated HNO_3 and Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ ions in the solution were measured. Before adsorption of borate ions, clay surfaces were converted to their homoionic forms. Clay mineral surface has several exchangeable cations and their exchange potentials are different. Therefore, clay surfaces were converted to their homoionic form by using NaCl solution and Na-vermiculite and Na-perlite clays were obtained. To identify the exchangeable ion amount on the clay surfaces cation exchange capacities of the clay minerals were found. For vermiculite clay, sodium acetate method was used, while ammonium acetate method was used for perlite clay mineral. To investigate HDTMA and GA sorptions on vermiculite and perlite clays isotherm studies were done. Different concentrations of HDTMA solutions were added to determined amounts of clay minerals and shaken. HDTMA adsorption capacities of vermiculite and perlite clays were determined. The same procedures were done for GA sorption on vermiculite and perlite clays. To find sorption mechanisms of HDTMA and GA on the clay

minerals Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich and Temkin isotherm models were applied to obtained isotherm data.

In the second part of the experimental studies, boron removal performances of perlite and vermiculite clays in the presence of HDTMA according to varying parameters were investigated. For this purpose, effect of HDTMA concentration, contact time, pH, isotherms, inert electrolyte and temperature on boron removal were studied. Effect of HDTMA concentration was studied by adding determined concentration of boron into the solution. The aim of this study was to find the optimum HDTMA concentration for removal of boron by using vermiculite and perlite clays. By determining the optimum HDTMA concentration, adsorption studies were done by using determined HDTMA concentration. Contact time effect was studied after the HDTMA concentration effect. Boron solution, clay mineral and known concentration of HDTMA was shaken at different time intervals. Optimum contact time was chosen according to boron sorption capacities of the clay minerals. Also, by using contact time data adsorption kinetics were investigated. pH was another important effect for removal of boron from waste water. According to acidic and basic media, boron had different species in the solution. Boron adsorption was investigated at different pH levels and determined pH level was used for the studies. Adsorption mechanism of boron was investigated by isotherm and isotherm models. By using different initial solution concentrations of boron, isotherm curve was obtained for each of the clay mineral and sorption capacities calculated. Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich and Temkin isotherm models were applied to the isotherm data. Inert electrolyte was another parameter for boron removal. Different amounts of NaCl were used as inert electrolyte and the effect of it was investigated. To find the adsorption thermodynamics data, temperature effect was studied. By using the data obtained from two different temperature levels adsorption characteristics of boron, such as, simultaneous, endothermic or exothermic reaction, were determined. At last, optimum conditions obtained from batch system studies of boron removal were applied to industrial wastewater and observed boron removal performance.

Boron removal performance of perlite and vermiculite clays in the presence of GA was also investigated. For this purpose, effect of GA concentration, contact time, pH, isotherms, inert electrolyte and temperature on boron removal were studied. Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich and Temkin isotherm models were applied to the isotherm data. To find the adsorption thermodynamics data, temperature effect was studied. Also, by using contact time data adsorption kinetics were investigated. At last, optimum conditions obtained from batch system studies of boron removal of boron were applied to industrial wastewater and observed boron removal performance.

At the next step, characterization of clay minerals before and after adsorption were done. Also, process scheme and pre-economical analysis were done. At the end of this study, data which were obtained from these studies is compared to find the best conditions for boron removal.

1. GİRİŞ

Doğada serbest element olarak değil de, tuz şeklinde bulunan bor madeninin görünümü beyaz bir kayayı andırmaktadır [1]. Bor toprak, su, hava ve kayalarda doğal olarak bulunan bir mineraldir. Yer kabuğunda ortalama 10 ppm civarında bor minerali bulunmaktadır [2]. Bor madenini önemli kılan en önemli özelliği çok sert olması, yüksek ısılara direnç göstermesi ve ayrıca yakıt olarak kullanıldığında yüksek miktarda enerji üretmesidir [1].

Bor ve bileşiklerinin endüstride çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. İnşaat ve çimento sektöründe mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı olarak, ağartıcı ve bakterilere karşı koruyucu özelliği nedeniyle deterjan sektöründe, yumuşaklık, yapışkanlık ve dayanıklılık kazandırma özellikleri nedeniyle kozmetik sektöründe, verimi arttırması bakımından tarım sektöründe, seramiğin pişme sıcaklığını düşürmesi bakımından seramik sektörü gibi çok çeşitli endüstriyel alanlarda bor mineralinden faydalanılmaktadır.

Dünyadaki bor rezervlerinin yaklaşık %72'sini elinde bulunduran Türkiye, dünya bor ihtiyacını tek başına 400 yıl süreyle karşılayabilecek kapasiyete sahiptir [1]. Türkiye'den sonra ikinci ülke ABD olup, dünya rezervlerinin %13-24'ü arasında bir payı olduğu bilinmektedir.

Bor sulu çözeltilerde, çözelti pH'sına bağlı olarak borik asit (H_3BO_3) veya borat iyonu ($B(OH)_4^-$) olarak bulunmaktadır [3]. Bor bileşikleri yerüstü ve yeraltı sularında bulunmaktadır. Yer altı sularında bor konsantrasyonu 0,3-100 mg/L arasında değişmektedir. Yerüstü sularında ise, deniz suyunda 0,5-9,6 mg/L, tatlı sularda 0,01-1,5 mg/L aralığında bulunmaktadır [4]. Sulama sularında hassas bitkiler için 0,3 mg/L, orta hassasiyette olan bitkiler için 1-2 mg/L ve dayanıklı bitkiler için 2-4 mg/L limit değer olarak tanımlanmıştır [5]. İnsanlar ve hayvanlar için bor ayrıca bir mikro besindir ve kabul edilebilir kullanım limiti 0,3 mg Bor/kg'dır [6,7].

Sulardaki yüksek bor konsantrasyonunun çevresel etkilerini gidermek için uygun yöntemlerle uzaklaştırmak gerekmektedir. Bu amaçla, farklı yöntemlerle bor

giderilmesine çalışılmıştır. Magnezyum oksit ile yapılan bor giderim çalışmasında Mg/O mol oranının 20 olduğu durumdaki bor giderimin %85 olduğu gözlenirken, α -selüloz kullanılarak yapılan kolon çalışmasında toplam bor alıkonma kapasitesi 0,30-0,54 mg/g olarak bulunmuş, membran filtrasyonu ile yapılan çalışmada ise %90'ın üzerinde bor giderimi elde edilmiştir. Amberlite IRA-743 bor seçici adsorban kullanılarak pH 8,5 olacak şekilde gerçekleştirilen bor adsorpsiyonunda %90 bor giderimi elde edilmiştir [8-14].

2008 yılında tamamladığımız yüksek lisans tez çalışmasında, bor spesifik reçine olan Amberlit IRA-743 ve modifiye zeolit kullanılarak kesikli ve sürekli sistemlerde bor giderimine çalışılmıştır. Modifikasyon işlemi için hegzadesiltrimetilamonyum-bromür (HDTMA) kullanılmıştır. Kesikli sistem denemeleri için başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı ve pH gibi deneysel parametrelerin bor giderim yüzdesine olan etkileri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda bor giderimi için optimum pH'ın 8,5 olduğu bulunmuş, Amberlite IRA-743 bor spesifik reçine için %98'lik adsorpsiyon verimi elde edilirken, modifiye zeolit kullanımında %40-60 civarında adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu incelenmiş ve Freundlich izoterm modelinin her iki adsorban için en uygun model olduğu belirlenmiştir. Sürekli sistem-kolon denemelerinde başlangıç konsantrasyonu, debi ve yatak yüksekliğinin bor giderimine olan etkileri incelenmiştir. Thomas ve BDST modelleri deneysel verilere uygulanmış ve her iki modelin uygunluğu gösterilmiştir [15].

Bu çalışmada, perlit (yapısında SiO_2 , Al_2O_3 içeren amorf camsı volkanik kaya) ve vermikülit (magnezyum alumino silikat kil minerali) doğal mineralleri HDTMA ile uygun şartlarda modifiye edilerek borat anyonunun (borik asidin sulu çözeltideki iyonik hali) atık sulardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmışlardır. Literatürde bor giderimi üzerine vermikülit ile yapılan tek çalışma, N-metil-D-glukamin ile vermikülitin modifiye edilmesi sonrasında bor adsorpsiyonu çalışmasıdır. Perlit ile yapılan herhangi bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.

Deneysel çalışmalar kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde, perlit ve vermikülit killerinin yapısal analizi, yüzeyin homoiyonik forma getirilmesi, katyon değişim kapasitelerinin bulunması, HDTMA sorpsiyonlarının incelenmesi çalışılmıştır. HDTMA sorpsiyon denemelerinden elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile irdelenmiştir. İkinci bölümde, perlit ve vermikülit

killerinin çeşitli parametreler çerçevesinde bor giderim performansları incelenmiştir. HDTMA konsantrasyonu, temas süresi, pH, başlangıç bor konsantrasyonu, inert elektrolit, sıcaklık gibi parametrelerin bor giderimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler ışığında, adsorpsiyon izotermeleri, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich ve Temkin izoterm modellemeleri, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği irdelenmiştir. En son olarak da, kesikli sistem çalışmaları sonucunda perlit ve vermikülit killeri kullanılarak yapılan bor giderimi çalışmalarından elde edilen uygun parametreler ışığında endüstriyel atıksu için bor adsorpsiyonu denemesi yapılmış ve bor giderim verimi incelenmiştir.

Gallik asit varlığında vermikülit ve perlit killerinin bor giderim performansları da ayrıca incelenmiştir. Denemelerin ilk aşamasında homoiyonik forma getirilmiş olan vermikülit ve perlit killeri ile gallik asidin kil yüzeylerine sorpsiyonu incelenmiş ve Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich ve Temkin izoterm modelleri elde edilmiştir. Gallik asit varlığında bor giderimi gallik asit konsantrasyonunun bulunması, temas süresi, pH, izoterm denemesi, inert elektrolit etkisi ve sıcaklık parametreleri denenerek incelenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda Langmuir, Frundlich, Dubinin-Redushkevich ve Temkin izoterm modelleri, adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak endüstriyel atıksu için bor giderimi çalışması yapılmıştır.

Ayrıca, adsorpsiyon öncesi ve sonrasında vermikülit ve perlit adsorbanlarının XRD, SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda uygun proses şeması çizilerek bor içerikli atıksu arıtımı için ön ekonomik analiz çalışması gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Bor

Simgesi (B) olan borun atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 ve ergime noktası 2473 ± 20 K olup, periyodik sistemin üçüncü grubunun başında yer alan metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Doğada bulunan bor, kütle numaraları 10 (%19,8) ve 11 (%80,2) olan iki kararlı izotopun karışımından oluşmaktadır [16]. Çizelge 2.1’de bor elementinin özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 : Bor Elementinin Özellikleri. [16]

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

Şekil 2.1’de bor mineralinin görünüşü gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Bor Mineralinin Görünüşü [17].

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur [18]. Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı dayanıklıdır ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletken [17]. Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken bor kristali kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünler oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [18].

Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok değişik bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır. Bor-oksijen bileşimlerinin genel adı borattır. Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri), kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana gruplaması altında kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, tüvenan, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum per borat, susuz borik asit, hidroborasit sayılabilir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki B_2O_3 (bor oksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir [19]. Çizelge 2.2’de bor minerali çeşitleri ve bulunduğu yerler gösterilmiştir.

Çizelge 2.2: Önemli Bor Mineralleri ve Bulunduğu Yerler [16].

MİNERAL ADI	KİMYASAL FORMÜLÜ	B₂O₃ (%)	BULUNDUĞU ÜLKELER
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	Türkiye-ABD-Arjantin
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0	ABD-Arjantin
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	Türkiye-ABD-Meksika
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	Türkiye-ABD
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6	ABD
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41,4	Kazakistan-Çin
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	Türkiye
Datolit	Ca ₂ B ₄ Si ₂ O ₁₂ .2H ₂ O	26,7	Kazakistan-Rusya
Sasolit (Doğal B. Asit)	H ₃ BO ₃	56,3	İtalya
Göl Suları	Erimiş tuzlar		ABD-Şili-Bolivya

2.2 Türkiye ve Dünyadaki Bor Rezervleri

Dünya bor mineralleri rezervleri hakkında güvenilir kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, dünya rezervinin 1,2 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir [18]. Türkiye bor kaynaklarında dünyanın en büyük rezervine sahip ülkesidir. Dünya toplam rezervinin %65-70'i Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye'deki bor rezervlerinin yerlerini ve miktarlarını belirleyen kapsamlı bir araştırmanın henüz yapılmadığı göz önünde bulundurulduğunda, Türkiye'nin aslında dünya rezervlerinin daha da büyük bir kısmını elinde tutuyor olabileceği düşünülmektedir. Türkiye'den sonra ikinci kaynak ülke ABD olup, dünya rezervlerinin %13-24'ü arasında bir payı olduğu bilinmektedir. Türkiye'deki bor madenlerinin kalitesi ABD'dekinden yüksektir. Dünya bor rezervlerinin kalan kısmı Arjantin, Bolivya, Şili, Çin, İran, Kazakistan, Peru ve Rusya'da bulunmaktadır. Dünyada işletilen toplam $488 \cdot 10^6$ tonluk rezervin $320 \cdot 10^6$ tonu Türkiye'dedir.

Bor yatakları, milyonlarca yıl önce volkanların etkisi altında kalan bölgelerdeki uygun kimyasal koşullara sahip göllerde biriken malzemelerin kurak dönemlerde sularının buharlaşması sonucu oluşmuştur. Bu yatakların kapalı olması, borun günümüze kadar erimeden gelmesini sağlamıştır. Bor mineralleri atmosferik koşullara dayanıksız olduğundan, hava ve su ile temas ettiği zaman erir. Bor

minerallerini arama çalışmaları diğerk maden arama çalışmalarından biraz farklıdır. Bor, hava ve suya karşı dayanıksız olduğu için yer yüzeyinde görülemez. Bu nedenle, rutin olarak yapılan arama çalışmalarının yanı sıra mutlaka sondajlı çalışmalar yapmak gerekir. Türkiye bor yataklarının jeolojisi Balıkesir, Bursa, Eskişehir, Kütahya illerinde yer alır. Bu yataklardan Eskişehir-Kırka bor yatağı bugüne kadar bilinen dünyanın en büyük yatağıdır [20].

Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; Tinkal, Kolemanit, leksit, Probertit, Borasit, Pandemit, Szyabelit, Hidroborasit ve Kernit'tir [16].

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

2.3 Bor'un Kullanım Alanları

Bor bileşiğı olarak, ilk tanınan ve kullanılan bileşik olan Tinkal'in (Sodyum Tetraborat-Boraks) bazı medeniyetlerce çok eski zamanlardan beri kullanıldığı bilinmektedir. Sümerler ve Etiler dönemlerinde metallerin yüzeyindeki oksit tabakasını çözme işlevi nedeniyle altın ve gümüş işletmeciliğinde lehim elemanı olarak, yine Mezopotamya ve Mısır medeniyetlerinde antiseptik olarak, Çin'de seramik ve cam retiminde, Romalılarda arenaların tabanına dezenfektan olarak ve cam yapımında, Arap doktorların ise ilaç olarak boraks kullanıldığına dair kaynaklar bulunmuştur. Bu dönemlerdeki bor bileşenlerinin Tibet'ten getirildiğı belirtilmekteyse de, Romalıların Anadolu kaynaklarını da kullanmış olmaları büyük bir olasılıktır [16].

Bor ve bileşiklerinin endüstride çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır [19]. Üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır [18]. Borun kullanım alanları, deterjan ve cam endüstrisi, uzay-uçak endüstrisi, seramik eşya endüstrisi, yanmaz eşya yapımı, tekstil endüstrisi, metalurji endüstrisi ve ilaç endüstrisidir [19].

2.3.1 Cam endüstrisi

Bor, pencere camı, şişe camı v.b. endüstrilerinde ender hallerde kullanılmaktadır. Dünya bor üretiminin %42'si cam endüstrisindedir. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, endüstriyel elyaf v.b. de, lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır [18].

2.3.2 Seramik endüstrisi

Emayelerin vizkozitesini ve doygunlaşma ısını azaltan bor oksit %20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si bor oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde bor oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye paslanmayı önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya endüstrisi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır [18].

2.3.3 Temizleme ve beyazlatma endüstrisi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 328 K'nin üstünde aktif hale geçerler [18].

2.3.4 Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde de yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için

kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelir [18].

2.3.5 Gübre endüstrisi

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) bitkinin üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır [18].

2.3.6 Metalurji endüstrisi

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal endüstrisinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikler, elektrolit kaplama endüstrisinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır [18].

2.3.7 Nükleer endüstrisi

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B_{10}) bor kullanılır [18].

2.4 Perlit

Perlit M.Ö. 300'den beri bilinen doğal yollarla oluşmuş silisyum içeren camsı volkanik kayaların genel adıdır ve amorf alüminyum silikattır [21, 22]. Perlit ismi bazı perlit tiplerinin kırıldığında inci parlaklığında küçük küreler elde edilmesi nedeniyle inci anlamına gelen perle kelimesinden türetilmiştir. Ham perlit hidrasyona uğramış camsı silika yapısında %2-5 oranında bileşik halinde su içermektedir ve bu su perlitin kararlılığını sağlamaktadır [23]. Perlit içerdiği su miktarına bağlı olarak hacminin 10 ile 20 katına kadar genişlebilmektedir. Genleşme sıcaklığı 760 ile 1100 °C arasındadır [24]. Camsı griden parlak siyaha kadar değişen renkler gösteren ham perlit, genleşme sıcaklık aralığında ısıtıldığında içerdiği su buharlaşır ve bu genleşme esnasında kar beyaz ya da grimsi beyaz bir renge dönüşen çok hafif ve gözenekli hale geçen bir kayadır [23, 25].

Perlitin genel olarak kimyasal yapısı Çizelge 2.3'de belirtilmiştir.

Çizelge 2.3: Perlit'in Kimyasal Bileşimi [21].

İçerik	Yüzde (%)
SiO ₂	71-75
Al ₂ O ₃	12.5-18
Na ₂ O	2,9-4,0
K ₂ O	4,0-5,0
CaO	0,5-2,0
Fe ₂ O ₃	0,1-1,5
MgO	0,03-0,5
TiO ₂	0,03-0,2
MnO ₂	0,0-0,1
SO ₃	0,0-0,1
FeO	0,0-0,1

Perlit minerali ile ilgili yapılan çalışmalarda ağır metal giderimi ve polimerik madde adsorpsiyonu gibi çalışmalar literatürde mevcuttur. Tekin ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada, poli(vinilimidazol)'ün perlit mineraline adsorpsiyonu üzerine çalışılmıştır. Elektrostatik etkileşimler sonucunda negatif yüklü perlit yüzeyi, poli(vinilimidazol) adsorpsiyonu ile pozitif yüklü hale gelmiştir [24]. Tekin ve diğ.

(2010) yaptığı bir başka çalışmada ise katyonik poliakrilamid'in perlit üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Elektrostatik etkileşim mekanizmasıyla poliakrilamidin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun gerçekleştiği gözlemlenmiştir [26]. Alkan ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada perlit üzerine CTAB adsorpsiyonu çalışılmıştır. Elektrostatik etkileşimler sonucu CTAB perlit yüzeyine tutunarak adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir [22]. Ghassabzadeh ve diğ. (2010), Ag, Cu, Hg metallerinin adsorpsiyonu, Mathialagan ve diğ. (2002) Cd giderimi üzerine çalışmalarda bulunmuşlardır. Cd için elde edilen maksimum giderim %55 iken, Ag ve Cu için %90'larda, Hg için %40'larda maksimum giderim elde edilmiştir [27,28].

2.4.1 Perlit rezervleri

Dünya perlit rezervleri tersiyer-erken orta kuvaterner yaşlı volkanik bölgelerde yoğunlaşmıştır. ABD, Ermenistan, Japonya, İtalya, Türkiye, Yunanistan perlit kaynakları bakımından zengin ülkelerdir. Çizelge 2.4'te dünya perlit rezervleri belirtilmiştir [23].

Çizelge 2.4 : Dünya Perlit Rezervleri [23].

Ülkeler	Görünür Rezervler (%)
ABD	30,5
Türkiye	16,6
Yunanistan	27,7
Japonya	5,5
Filipinler	5,5
Afrika ve Okyanusya	13,8

Yüzölçümünün yaklaşık %25'inin volkanizmalarla kaplı Türkiye'de perlitik oluşumlar oldukça yaygındır. Bu oluşumlara imkan veren volkanizmalar batı, orta ve doğu Anadolu bölgelerinde yoğunlaşmıştır. Batı Anadolu perlitleri özellikle konum olarak Türkiye'nin en iyi değerlendirilebilir koşullarına sahip yatakların önemli bir kısmını teşkil etmektedir. Halen işletilmekte olan ve Türkiye ham perlit üretiminin %90'ını veren Koyuneli, Örlemiş, Kocaköy ve çevresindeki oluşumlar bu bölgededir. Bu bölgedeki en önemli perlit oluşumlarından bir tanesi Cumaovası perlitleridir. Bir diğer önemli yatak ise Demirci perlitleridir [29]. Tablo 3'te Türkiye perlit rezervleri belirtilmiştir [23].

Çizelge 2.5 : Türkiye Perlit Rezervleri [23].

Bölge	Rezerv (%)
Ankara-Çamlıdere	0,17
Ankara-Çubuk	0,70
Ankara-Kızılcaham	0,75
Balıkesir-Evrindi	0,55
Balıkesir-Savaştepe-Sındırğa	1,03
Bitlis-Adilcevaz-Tatvan-(Van-Erçiş)	30,60
Çankırı-Orta	0,65
Çanakkale-Biga	0,074
Eskişehir-Seyitgazi	0,44
Erzincan-Merkez	0,59
Erzurum-Pasinler	2,18
İzmir-Bergama	0,36
İzmir-Dikili	0,17
İzmir-Foça	0,36
İzmir-Menderes (Cumaovası)	1,31
Kars-Sarıkamış	32,78
Manisa-Demirci-Soma	0,41
Manisa-Saruhanlı	0,39
Nevşehir-Acıgöl	18,84
Nevşehir-Derinkuyu (Niğde-Gölcük)	7,65

Perlit üretiminde en büyük üretici durumundaki ülke ABD'dir. Üretim merkezleri olarak Arizona, California, Colorado ve Nevada gösterilebilmektedir. ABD'de Grefco Refractories Co., ve Manville Corp. İki büyük üretici şirkettir. Batı dünyasının ikinci büyük perlit üretici ülkesi Yunanistandır. Milos adası, Kos adası ve Kimolos ve Lesbos önemli perlit yataklarının bulunduğu yerlerdir. Büyük üretici ülkelerden biri ise Türkiye'dir. Türkiye'de perlit işletmeciliği yapan devler kuruluşu Etibank'ın yanında, özel sektörün de yatırımları mevcuttur. Ülkelere göre üretim miktarları Çizelge 2.6'da belirtilmiştir [23].

Çizelge 2.6: Ülkelere göre Perlit Üretim Miktarları [23].

Ülke	Üretim miktarı (%)
ABD	37,64
Yunanistan	23,35
Japonya	10,98
Türkiye	8,24
Macaristan	8,24
İtalya	3,30
Slovakya	2,75
Diğerleri	5,49

2.4.2 Perlit kullanım alanları

Perlit en yaygın olarak inşaat, ziraat, endüstri ve kimyasal alanlarda kullanılmaktadır. Genleştirilmiş perlite ticari değer kazandıran en önemli özellik az hacimdeki düşük yoğunluğu, fiziksel esnekliği, kimyasal sabitliği, düşük ses geçirgenliği ve ateşe karşı dayanıklılığıdır [23].

Perlitin en büyük özelliği ses ve ısı izolasyonu sağlamasıdır. Ayrıca yanmadığı için yangına karşı koruyucu bir malzemedir. Bu özelliklerinden dolayı özellikle inşaat sektöründe kullanılmaktadır [25]. Çatı ve zemin izolasyonunda, hafif yalıtım betonu yapımında, yüzey döşemelerinde kullanılmaktadır [23].

Ziraat alanında toprağın fiziksel özelliklerini artırıcı substrat maddesi olarak, gerekli uygun toprak koşullarını sağlamak, topraktaki sıklığın artmasına yardım ederek su drenajını azaltmak ve nemi muhafaza etmek, fideler için üreme ortamı oluşturmak, toprağı havalandırmak gibi nedenlerle kullanılmaktadır [23].

Endüstride gıda, ilaç ve kimya sanayinde filtre yardımcı maddesi ve dolgu maddesi olarak, seramik ve cam sanayinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [23].

2.5 Vermikülit

Minerolojik olarak tek başına farklı bir grubu temsil eden vermikülit, endüstriyel olarak genleşme özelliğine sahip tüm mika grubu minerallerini de (flogopit, biotit ve hidrobiotit) kapsayan genel bir terim olarak kullanılmaktadır. Vermikülitli sulu magnezyum, alüminyum, demir silikat olarak da tarif etmek mümkündür [23].

Vermikülit semektit ile benzer yapısal düzene sahip bir mineraldir [30]. 2:1 kristal yapısında olan vermikülit monoklinik sistemde kristallenir ve dilinimi muntazamdır [23,31]. Yeşil, sarımsı, kahve ve hatta siyah renkte olabilmektedir. Vermikülit yüksek sıcaklıklarda aniden ısı şokuna tabi tutulduğunda C eksenini boyunca akordiyon gibi uzamaktadır. Bu karakteristik genleşme yapıda bulunan kristal suyunun ani olarak buharlaşması sonucu oluşmaktadır. Genleşme sonucunda hacimde yaklaşık 30 kat artış görülmektedir [23]. Vermikülit mineralinin kimyasal bileşimi Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7: Vermikülit’in Kimyasal Bileşimi [30].

İçerik	Yüzde (%)
SiO ₂	40,87
Al ₂ O ₃	19,46
MgO	18,41
K ₂ O	8,31
FeO	6,50
TiO ₂	1,02
CaO	0,22
Cr ₂ O ₃	0,10
Na ₂ O	0,04
MnO	0,04
BaO	0,01
ZnO	0,01

Yüzey ve ara tabakalarındaki iyon değişimi sayesinde vermikülit minerali yüksek kation değişim kapasitesine sahiptir. Yüksek yüzey alanına sahip olması, toprak ve sulardaki kirliliklerin giderilmesinde adsorban olarak kullanılmasını sağlamaktadır [32-39]. Oktahedral yapıda Mg²⁺ ve Fe²⁺ iyonlarının Al³⁺ ile yer değiştirmesi, tetrahedral yapıda Al³⁺’nın Si⁴⁺ ile yer değiştirmesi sonucunda vermikülit minerali yüksek kation değiştirme kapasitesine (120-150 meq/100g) sahiptir [40].

Vermikülit ile ilgili yapılmış çalışmalarda ağır metal, fulvik asit, ham petrol gibi maddelerin giderimine çalışılmıştır. Silva Jr. ve diğ. (2003), hidrate olmayan (genleştirilmiş) ve hidrofobik hale getirilmiş vermikülit ile yağ adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada, hidrate olmayan ve hidrofobik hale getirilmiş vermikülitin,

hidrate olan vermikülitte göre çok daha yüksek oranda adsorpsiyon kapasitesi olduğunu gözlemlemişlerdir [40]. Abate ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada Cd(II) ve Pb(II) giderilmiş ve Pb(II) gideriminin tüm çalışma şartlarında daha yüksek verimde giderildiği görülmüştür [41]. Santos ve diğ. (2007) yaptıkları başka bir çalışmada Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) giderilmiş ve giderim veriminin pH 6,5'te %76 civarında olduğu belirtilmiştir [42]. Abate ve diğ. (2006) yaptıkları bir diğer çalışmada, vermikülit yüzeyi HDTMA ile modifiye edilerek fulvik asit adsorpsiyonu üzerine çalışılmış ve çalışma sonucunda %94 oranında giderim elde edildiği gözlemlenmiştir [43]. Vermikülit mineralinin modifiye edilerek kullanıldığı bir başka çalışma ise Kehal ve diğ. (2010) tarafından gerçekleştirilen ve bor giderimi amaçlanan çalışmadır. Bu çalışmada, vermikülit termal şok, kimyasal genleşme ve ultrasonik işlemlerden geçirilip kilin morfolojisi, yoğunluğu ve yüzeyi modifiye edilerek bor adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır [44].

2.5.1 Vermikülit rezervleri

50 milyon tonluk dünya vermikülit rezervinin %50'si ABD'dedir. ABD'deki vermikülit rezervinin büyük bir kısmı Montana'daki tek bir büyük yatakta toplanmıştır. Buradaki rezervin 50 yıl daha yeterli olacağı tahmin edilmektedir. Güney Carolina ve Virginia'daki halen işletilen yatakların rezervi her biri için 100.000 ton olarak tahmin edilmektedir. Güney Afrika Cumhuriyeti'nin vermikülit rezervi 20 milyon ton, dünya rezervindeki payı %40'dır. Güney Afrika Cumhuriyeti'nde Palabora vermikülit yatağı en büyük vermikülit yataklarından bir tanesidir [23].

Dünya vermikülit rezervleri Çizelge 2.8'de belirtilmiştir [23].

Çizelge 2.8 : Dünya Vermikülit Rezervleri [23].

ÜLKELER	REZERV (%)
ABD	50
G. Afrika Cum.	40
Diğer Ülkeler	10

Türkiye'de bilinen vermikülit yatakları, en önemlisi Malatya-Darende-Kuluncak olmak üzere, Sivas-Yıldızeli-Karakoç, Eskişehir-Sarıcakaya ve Elazığ-Harpur-

Arduçluk bölgelerinde bulunmaktadır. Ancak bu yataklarda bulunan vermikülit mineralinin genleşme oranları değişmekle birlikte genel olarak düşüktür ve ticari değere ulaşmamıştır.

Vermikülit üretimi olarak en büyük üretici ülke Güney Afrika Cumhuriyeti'dir. Bunu ABD, Rusya, Brezilya ve Japonya gibi ülkeler takip etmektedir. Ülkelere göre üretim miktarları Çizelge 2.9'da gösterilmiştir [23].

Çizelge 2.9 : Ülkelere göre Vermikülit Üretim Miktarları [23].

ÜLKELER	ÜRETİM MİKTARI (%)
Güney Afrika Cumhuriyeti	45,56
ABD	37,10
Rusya	5,42
Brezilya	4,99
Japonya	3,25
Zimbabve	3,21
Kenya	0,11
Mısır	0,11
Meksika	0,064
Arjantin	0,18

Türkiye'de mevcut yataklardan herhangi bir üretim yapılmamaktadır. Halen bu yataklarda laboratuvar geliştirme çalışmaları dışında üretime yönelik herhangi bir çalışma yapılmamaktadır. Dünyada üretilen verikülitin yalnızca küçük bir kısmı ham olarak, geriye kalan büyük bölümü ise ısıtma işlem sonucu genişmiş olarak kullanılmaktadır [23].

2.5.2 Vermikülit kullanım alanları

Vermikülit en yaygın olarak ısı ve ses yalıtımı amaçlı malzeme olarak ve zirai uygulamalarda kullanılmaktadır. Vermikülit bütün killer ile son derece iyi kompozit malzeme oluşturduğundan genişmiş malzeme içeren alçı ev diğer karışımlardan, yapılarda ateşe dayanıklı eleman, ses yalıtkanı, nem ve su yoğunlaşmasına karşı

koruyucu, panel duvar, beton duvar ve tavanlarda dekoratif malzeme olarak yararlanılmaktadır. Sıcaklığa ve ani ısı şokuna karşı son derece dayanıklı olduğundan beton, çelik ve ahşap yapı elemanlarının yangına karşı korunmasında kullanılmaktadır.

Zirai alanda toprak düzenleyici malzeme olarak, bitki yetiştirme ortamı hazırlanmasında kullanılmaktadır. Toprak yüzeyinden az bir miktar derine gömülen genleşmiş malzeme hem toprağın su ve gübre tutma süresini artırmakta hem de yabancı bitki ve zararlı böcekler için yapılan zirai ilaçlamanın daha etkili olmasını sağlamaktadır.

2.6 Atıksulardan Bor Giderimi

Atıksulardan bor giderimi, insan, bitki ve çevreye olan olumsuz etkilerinin önlenmesi, suların zirai amaçlı kullanılabilmesi, kimyasal proseslerde bor varlığının olumsuz etkilerinin giderilmesi amacıyla yapılmaktadır. Atıksulardan bor giderimi için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; elektrodiyaliz, membran yöntemi, organik çözücülerle ekstraksiyon, termal yöntemler ve adsorpsiyondur.

2.6.1 Elektrodiyaliz

Oren ve diğ. (2006) yaptığı çalışmada elektrodiyalizi daha etkin kılmak amacıyla, geliştirilmiş iyonik boşluklar ve modifiye edilmiş anyon değişim membranları kullanılarak tuzu giderilmiş deniz suyundan bor uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Katyon ve anyon değişimi boşluklarıyla dolu bir ED hücresi kullanılarak, katyonik ve anyonik boşlukların yerleşimi değiştirilerek farklı bor giderme verimleri gözlemlenmiştir.

Katyonik ve anyonik boşlukları sırasıyla katyon ve anyon değişimi membranlarıyla sıkı temasta bulunacak şekilde yapılan ayırma işleminde yaklaşık %60 bor giderme verimi elde edilirken, katyonik ve anyonik boşluklar yer değiştirilerek yapılan ayırma işleminde %80 bor giderme verimine ulaşılmıştır. Bunun nedeni, borik asidin borat iyonuna dönüşmesi için gerekli olan yüksek pH değerlerine ancak bu değişim sayesinde ulaşabilmesidir. Ancak bu yöntemde, yüksek bor giderme verimi elektrodiyalizin toplam veriminde düşüşe neden olmaktadır. Ayrıca, bor gideriminin istenen seviyeye indirilmesi, oluşan tuzların da oldukça düşük değerlere indirilmesini

gerektirmektedir ve bu durum yüksek miktarda enerji tüketimine neden olmaktadır [45].

Yazıcıgil ve diğ. (2006) yaptığı çalışmada, iki elektrodializ hücresi bir anyon değiştirici membran ile ayrılmıştır. Maksimum bor giderimi pH 9'da 0,1 M Borik asit ve 0,001 M NaCl çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir [46].

Kabay ve diğ. (2008) elektrodializ kullanarak yaptıkları bor giderimi çalışmasında, TS-1-10 elektrodializ ekipmanı kullanılmıştır. 100 ppm bor çözeltisi kullanılarak yapılan çalışmada pH 10,5 olarak ayarlandığında %80 verim elde edildiği belirtilmektedir [47].

2.6.2 Membran yöntemi

Dydo ve diğ. (2005) yaptığı çalışmada 25,4±0,7 mg/L bor içeren kimyasal ağartma toprağından ters osmoz ve nanofiltrasyon yoluyla bor giderilmeye çalışılmıştır. Maksimum çalışma basıncında BW-30, TW-30, NF-90 ve NF-45 (Filmtec) membranları kullanılmıştır. pH ve membran tipinin bor gideriminde oldukça yüksek etkisi olduğu görülmüştür. En yüksek bor giderimi, besleme suyunun pH'ı ters osmoz membranlarıyla çalışmada kullanılan en yüksek pH değeri olan pH 11 olduğunda görülmüş, BW-30 membranı kullanılarak en yüksek bor giderimi %90 oranında elde edilmiştir [48].

Zerze ve diğ. (2013) yaptığı çalışmada, polimer ile zenginleştirilmiş ultrafiltrasyon (PEUF) yöntemi kullanılarak bor giderimi üzerine çalışılmıştır. Değişik oranlarda komonomer kullanılarak, poly (vinyl amino-N, N'-bis-propane diol-co-DADMAC) (GPVA-co-DADMAC) kopolimeri sentezlenmiştir. Sürekli çalışan PEUF sisteminde kopolimerin kullanılmasıyla başlangıçta 10 ppm olan bor konsantrasyonu 0,8 ppm'e kadar düşürülmüştür [49].

Öztürk ve diğ. (2008) yaptığı başka bir çalışmada ise, ters osmoz yöntemi kullanılarak bor giderimi çalışılmıştır. 5 ppm bor konsantrasyonunda pH 9'da gerçekleştirilen ters osmoz yöntemi ile bor gideriminde konsantrasyon 3 ppm'e kadar indirilmiştir [50].

Zhai ve diğ. (2011) yaptığı çalışmada, ticari ters osmoz membranlarına hipoklorit uygulanarak membranların bor giderim performansları arttırılmaya çalışılmıştır. Çalışma sonucunda, klorlanmış olan membranların normal membranlara göre bor

tutma performanslarında artış gözlenmiştir. pH 11’de çalışıldığında 5 ppm’lik bor konsantrasyonunun 0,5 ppm’ e kadar azaldığı gözlemlenmiştir [51].

2.6.3 Ekstraksiyon yöntemi

Diol ve monool yapılı organik çözücüler kullanılarak yapılan atık sulardan borun ekstraksiyonla giderilmesi işleminde diollerin daha iyi ekstraksiyon gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. Bu yöntemin, doğal borlu sular (düşük bor içerikli) ve endüstriyel atıklar için ekonomik olmadığı belirtilmektedir [52].

Fortuny ve diğ. (2012) yaptığı çalışmada, iyonik sıvı kullanılarak yapılan ekstraksiyon işleminde oldukça yüksek oranda bor gideriminin elde edildiği belirtilmektedir [53].

2.6.4 Termal yöntemler

Termal yöntemler, atık suların kısmen buharlaştırılması ve daha sonra aşırı kristali verilip soğutulularak borik asidin kristalizasyonuna dayanır. Bu yöntem genelde, 10 mg/L borik asit içeren sular için uygulanır. Galvaniz endüstrisi atık suları için de bu yöntem uygulanmaktadır. Burada önce pH 8’e getirilerek metal hidroksitler çöktürülerek ayrılır. Borik asit ve organik kirlilikler içeren atık suyun temizlenmesinde doğrudan açık buharla atık su ısıtılarak borun borik asit halinde buharlaşması sağlanmaktadır [52].

Itakura ve diğ. (2005) yaptığı çalışmada, 3000 ppm bor çözeltisine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katılarak $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formuna dönüştürülerek hidrotermal yöntemle ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu yöntem ile %99 oranında bor giderim verimine ulaşılmıştır [54].

2.6.5 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı, temel olarak adsorbat moleküllerinin (gaz veya sıvı) adsorban yüzeyi ile (katı) olan etkileşimidir. Başka bir deyişle, bir maddenin konsantrasyonunun yüzey üzerindeki artışıdır [55]. Adsorbat ve adsorban molekülleri arasında elektrostatik etkileşim, Van der Waals etkileşimi yada kimyasal etkileşim yoluyla gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon çeşitleri üç tanedir;

Fiziksel adsorpsiyon; moleküller arası düşük çekim gücünden veya van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Adsorbat katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir

durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir) [56].

Kimyasal adsorpsiyon; Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır [56-57].

İyonik adsorpsiyon; adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşmektedir. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur [56-58].

2.6.5.1 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon adsorbat ve adsorban moleküllerinin etkileşimi sonucu oluşan bir olay olduğu için her ikisinin özellikleri ve ayrıca adsorpsiyonun gerçekleştiği çözelti ortamının özellikleri adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasında yer almaktadır. Bu faktörler aşağıdaki şekilde sıralanmıştır;

Adsorbanın partikül boyutu; partikül boyutunun küçük olması temas yüzeyini arttıracğından adsorpsiyonda artışa sebep olmaktadır.

Adsorbanın gözenekliliği; gözenek boyutları mikro, mezo ve makro olmak üzere üç çeşittir. Gözenek boyutu yarıçapı 1nm'den küçük olanlar mikro, 1-25 nm arasında olanlar mezo ve 25 nm'den büyük olanlar makro gözenek olarak isimlendirilmektedirler. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşebilmesi için adsorbanın gözenek büyüklüğünün adsorbat molekülünün boyutuna uygun olması gerekmektedir. Gözenek büyüklüğü geniş, adsorbat boyutu küçük olduğu takdirde adsorbat molekülü gözeneklerin içine rahatlıkla girebileceği için adsorpsiyon kolaylıkla meydana gelebilmektedir.

Adsorbanın yapısı; adsorbanın yapısı adsorbatın adsorpsiyonunun gerçekleşmesini sağlayacak fonksiyonel grupları bulunduracak şekilde olmalıdır.

Adsorbanın çözünürlüğü; adsorbanın çözünme özelliğinin olmaması gerekmektedir.

Adsorbatın çözünürlüğü; adsorbat molekülünün genellikle sulu ortamda kolaylıkla çözünebilir özellikte olması gerekir. Bu çözünme iyonlaşarak meydana gelebildiği gibi molekül halde de meydana gelebilir.

Sıcaklık; adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

pH; hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenmektedir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkilemektedir.

Ortamdaki diğer iyonlar; çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

2.6.5.2 Adsorpsiyon izotermi

Dengede çözeltide kalan madde miktarına (c_e [mg/L]) karşı adsorbanın birim gramı başına tuttuğu madde miktarı (q_e [mg/g]) arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyonun dengeye ulaştığı durumda adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanması Eşitlik 2.1'de belirtildiği gibidir;

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \times V \quad (2.1)$$

c_0 ve c_e başlangıç ve denge çözeltilerindeki madde konsantrasyonu (mg/L), m kullanılan adsorban miktarı (g) ve V çözelti hacmidir (L).

Adsorpsiyon dengesi, matematiksel olarak çeşitli izoterm modelleri ile açıklanmaktadır. Langmuir, Freundlich ve Brunaur-Emmet-Teller (BET) başlıca olarak kullanılan izoterm modelleridir. Bunların dışında, Temkin, Dubinin-

Redushkevich, Redlich-Peterson, Toth, Sips gibi çeşitli izoterm modelleri bulunmaktadır.

Langmuir izoterm modeli;

Langmuir izotermi adsorbat-adsorban sisteminde tek moleküler tabaka olarak adsorplanmasıyla oluşan izoterm modelidir [55]. Langmuir izoterm modeli için şu kabuller yapılmıştır;

1. Adsorbatlar arasında herhangi bir etkileşim gerçekleşmemektedir.
2. Adsorbanın tüm yüzeyi homojendir, aynı adsorpsiyon aktivitesine ve aynı enerjiye sahiptir.
3. Adsorbat adsorban yüzeyine Şekil 2.2’de gösterildiği gibi tek tabaka şeklinde adsorplanır.



Şekil 2.2: Langmuir İzoterm Modeli.

Langmuir izoterm modeli Eşitlik 2.2’de gösterildiği gibidir;

$$q_e = \frac{Q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (2.2)$$

q_e dengede bir gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g), c_e denge konsantrasyonu (mg/L), Q_m adsorban üzerinde tek tabaka oluşabilmesi için bir gram adsorbanın adsorplayacağı maksimum madde miktarı (mg/g), b adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitidir.

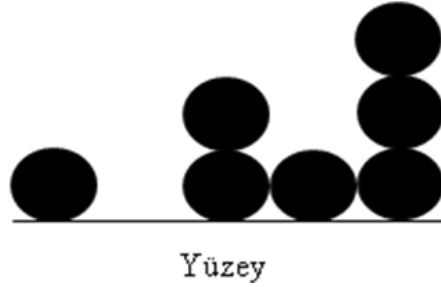
Eşitlik 2.2’nin lineerleştirilmesi ile Eşitlik 2.3 elde edilmektedir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{b Q_m} \times \frac{1}{c_e} \quad (2.3)$$

$1/c_e$ ’ye karşılık $1/q_e$ grafiği çizilerek elde edilen denklemden Q_m ve b değerleri hesaplanmaktadır.

Freundlich izoterm modeli;

Freundlich izoterm modeli, çok tabakalı ve heterojen yüzeylerde gerçekleşen ideal olmayan adsorbsiyonlar için geçerli bir modeldir. Şekil 2.3'te Freundlich izoterminin adsorban yüzeyinde oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 2.3: Freundlich İzoterm Modeli.

Freundlich izoterm modelini ifade eden denklem Eşitlik 2.4'te gösterilmiştir.

$$q_e = K_F \times c_e^{1/n} \quad (2.4)$$

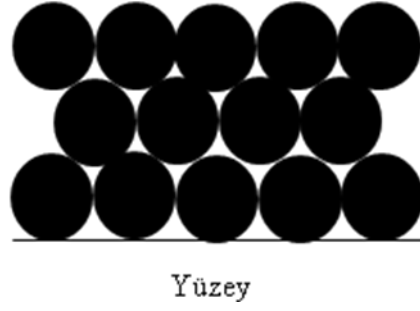
Burada, K_F adsorban üzerinde gerçekleşen adsorbsiyon ile ilgili bir sabit, c_e çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L), n adsorbsiyon kuvvetinin fonksiyonuyla ilgili bir sabit ve q_e birim adsorban kütlesi başına tutulan madde miktarını (mg/g) göstermektedir. Eşitlik 2.4'te verilen formülün lineerleştirilmiş hali Eşitlik 2.5'te gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5'te göre, $\log c_e$ 'ye karşı $\log q_e$ grafiği çizildiğinde elde edilen denklemde eğim $1/n$, kayım ise $\log K_F$ olarak bulunmaktadır.

Brunaur-Emmet-Teller (BET) izoterm modeli;

Adsorpsiyonun birden fazla tabakada gerçekleştiği durumda kullanılan izoterm modelidir. Bu model, adsorbentin yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklindedir. Langmuir izotermine olduğu gibi adsorban yüzeyi uniform olarak kabul edilir. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Ayrıca adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorbatın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına imkan tanımaktadır. İlk tabaka dışındaki bütün tabakalardaki enerjiler birbirine eşittir. Şekil 2.4'te BET izoterm modeli gösterilmektedir.



Şekil 2.4: BET İzoterm Modeli.

BET izoterm modeli Eşitlik 2.6'da gösterildiği gibidir;

$$q_e = \frac{K_B Q_m c_e}{(c_s - c_e) \{1 + (K_B - 1)(c_e / c_s)\}} \quad (2.6)$$

q_e denge halinde bir gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g), c_e çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L), c_s çözeltideki adsorbatın doygunluk konsantrasyonu (mg/L), Q_m adsorban üzerinde tek tabaka oluşabilmesi için bir gram adsorbanın adsorplayacağı maksimum madde miktarı (mg/g), K_B bütün tabaklar için bağlanma kuvveti ile ilgili bir sabittir. BET izoterm modelinin matematiksel ifadesinin lineerleştirilmiş şekli Eşitlik 2.7'de belirtildiği gibidir;

$$\frac{c_e}{(c_s - c_e)q_e} = \frac{K_B - 1}{K_B Q_m} \times \frac{c_e}{c_s} + \frac{1}{K_B Q_m} \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7'e göre grafik çizildiğinde kayım $1/K_B Q_m$, eğim ise $(K_B - 1)/(K_B Q_m c_s)$ olarak elde edilmektedir.

Temkin izoterm modeli;

Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılmaktadır. Temkin izoterm modeli Eşitlik 2.8'de gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_t c_e) \quad (2.8)$$

q_e dengede birim gram adsorbanın tuttuğu madde miktarı (mg/g), b Temkin sabiti, K_t maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti (L/g), c_e çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L), R ideal gaz sabiti, T mutlak sıcaklık olarak ifade edilmektedir.

Eşitlik 2.8'in lineerleştirilmiş matematiksel ifadesi Eşitlik 2.9'da gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t + \frac{RT}{b} \ln c_e \quad (2.9)$$

$\ln c_e$ 'ye karşılık q_e grafiği çizildiğinde eğim RT/b , kayım ise $(RT/b) \ln K_t$ olarak bulunmaktadır.

Dubinin-Redushkevich izoterm modeli;

Adsorbatın karakteristik porozitesi ve adsorpsiyonun görünür serbest enerjisi ile ilgili bir izoterm modelidir. Dubinin-Redushkevich izoterm modelinin matematiksel ifadesi Eşitlik 2.10'da belirtildiği gibidir;

$$q_e = Q_m \exp(-B\varepsilon^2) \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.10'da q_e birim adsorbanın denge halinde adsorpladığı madde miktarı (mg/g), Q_m adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), B adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit bir değer (mol^2/J^2), ε Polanyi potansiyeli (J/mmol) olarak gösterilmektedir.

Eşitlik 2.10'un lineerleştirilmiş hali Eşitlik 2.11'de gösterilmiştir.

$$\ln q_e = \ln Q_m - B\varepsilon^2 \quad (2.11)$$

ε^2 'ye karşılık $\ln q_e$ grafiği çizildiğinde Q_m ve B değerleri hesaplanmaktadır.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_s} \right) \quad (2.12)$$

B değeri, her bir adsorbat molekülünün çözeltiliden katı yüzeyine transferinde adsorpsiyon ortalama serbest enerjisini (E [J/mol]) belirtmek için kullanılan bir sabittir. Burada ortalama serbest enerji (E) Eşitlik 2.13'te belirtildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$E = \frac{1}{(2B)^{1/2}} \quad (2.13)$$

Redlich-Peterson izoterm modeli;

Redlich-Peterson izoterm modeli hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modellerinin özelliklerini taşımaktadır. İzoterm modelinin matematiksel ifadesi Eşitlik 2.14'te verildiği gibidir;

$$q_e = \frac{Ac_e}{1 + Bc_e^\beta} \quad (2.14)$$

Eşitlik 2.14'te q_e birim adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g), A ve B Redlich-Peterson parametreleri, β Redlich-Peterson eksponansiyeli ($0 < \beta < 1$), c_e çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L) olarak belirtilmiştir. Bu izoterm modeli payda bulunan konsantrasyon değeri ile lineer, paydaki konsantrasyon değeri ile eksponansiyel fonksiyon olarak ilişkilidir. Bu nedenle, hem homojen hem de heterojen sistemlere geniş bir konsantrasyon aralığında uygulanabilen izoterm modelidir.

Redlich-Peterson eşitliğinin lineer formu Eşitlik 2.15'te belirtildiği şekildedir.

$$\ln\left(\frac{Ac_e}{q_e} - 1\right) = \ln B + \beta \ln c_e \quad (2.15)$$

Toth izoterm modeli;

Toth izoterm modeli, deneysel ve teorik olarak hesaplanan adsorpsiyon verileri arasındaki hatayı azaltmak amacıyla Langmuir izoterm modelinin modifiye edilmesi ile elde edilmiştir. Bu izoterm modeli BET izoterm modeli gibi birden fazla tabakada gerçekleşen adsorpsiyon için uygunluk göstermektedir. Toth izoterm modeli Eşitlik 2.16'da gösterilmiştir;

$$q_e = \frac{K_t c_e}{(a_t + c_e)^{1/t}} \quad (2.16)$$

Eşitlik 2.16'da q_e birim adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g), c_e çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L), K_t ve a_t Toth izoterm sabitleri, $1/t$ Toth izoterm eksponansiyeli olarak belirtilmektedir.

Eşitlik 2.16'nın lineerleştirilmiş hali Eşitlik 2.17'de belirtildiği gibidir;

$$\ln\left(\frac{q_e}{K_t}\right) = \ln c_e - \frac{1}{t} \ln(a_t + c_e) \quad (2.17)$$

Sips izoterm modeli;

Sips izoterm modeli bir molekül iki siteyi birden kapsadığı durumlar için geçerli bir izoterm modelidir. Eşitlik 2.18'de Sips izoterm modelinin matematiksel ifadesi verilmiştir.

$$q_e = \frac{K_s c_e^{\beta_s}}{1 + a_s c_e^{\beta_s}} \quad (2.18)$$

Bu eşitlikte, q_e birim gram adsorbanın dengede adsorpladığı madde miktarı (mg/g), c_e çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L), K_s ve a_s Sips izoterm sabiti, β_s Sips izoterm eksponansiyeli olarak belirtilmektedir.

Eşitlik 2.18'in lineerleştirilmiş hali Eşitlik 2.19'da belirtildiği gibidir.

$$\beta_s \ln c_e = -\ln \left(\frac{K_s}{q_e} \right) + \ln a_s \quad (2.19)$$

2.6.5.3 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğini etkileyen hız kontrol basamağı ve adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla çeşitli kinetik modeller bulunmaktadır. Bir çözeltideki adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 temel basamakta gerçekleşmektedir [56,59,60].

1. Film tabakası difüzyonu (Bulk solution transport); bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Sınır tabakası difüzyonu (film mass transfer/boundary layer diffusion); adsorbatçözelti içinden adsorbanın gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler.
3. Parçacık içi difüzyon (intraparticle diffusion); adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarına hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Sorpsiyon; adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunmasıdır.

Adsorpsiyon hızını en yavaş gerçekleşen basamak belirlemektedir. Buna göre ilk basamakta gerçekleştirilen karıştırma işlemi yüzey tabakasının kalınlığının azalmasına sebep olduğundan adsorpsiyon hızı artmaktadır. Eğer çözeltilere bir karıştırma işlemi uygulanmaz ise, ilk basamak en yavaş basamak olarak kabul edilmekte ve adsorpsiyon hızının belirlendiği basamak olarak kullanılmaktadır. Son basamak yani sorpsiyon basamağı ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleşen bir basamaktır. Dolayısıyla adsorpsiyon işleminin karıştırılarak gerçekleştiği ve son basamağın oldukça hızlı olduğu göz önünde bulundurulduğunda hız belirleyici basamaklar olmadıkları kabul edilmektedir. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk bir kaç dakikasında etkili olurken, partikül içi difüzyon daha fazla zaman almaktadır ve bu nedenle hız belirleyici basamak olarak kabul edilmektedir [56,59,60].

Lagergren eşitliği olarak bilinen birinci dereceden kinetik eşitliği Eşitlik 2.20’de gösterildiği gibidir [61].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (2.20)$$

Eşitlik 2.20’de q_e bir gram adsorbanın dengede adsorpladığı madde miktarı (mg/g), q_t bir gram adsorbanın t zamanında adsorpladığı madde miktarı (mg/g), k_1 birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1}) olarak belirtilmektedir. Bu eşitliğe göre, zamana (t) karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiği çizilerek k_1 ve q_e değerleri bulunmaktadır.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi Eşitlik 2.21’de verilmektedir [62].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (2.21)$$

q_e ve q_t sırasıyla dengede ve t zamanında bir gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g), k_2 ikinci dereceden denge sabiti ($\text{g/mg} \cdot \text{dak}$) olarak belirtilmektedir. Zamana (t) karşı t/q_t grafiği çizildiğinde k_2 ve q_e değerleri hesaplanmaktadır.

Partikül içi difüzyon modeli ise Eşitlik 2.22’de belirtilmiştir [63].

$$q_t = k_{\text{int}}t^{1/2} + c \quad (2.22)$$

Eşitlik 2.22’de belirtilen k_{int} partikül içi difüzyon hız sabitini ($\text{mg/gdak}^{1/2}$) belirtmektedir.

Adsorpsiyon kinetik modellerinden bir tanesi de Elovich denklemdir. Eşitlik 2.23’te Elovich denklemi verilmiştir.

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (2.23)$$

q_t , t zamanında bir gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g), α adsorpsiyonun başlangıç hızı (g/mgdak), β desorpsiyon sabiti (g/mg) olarak belirtilmektedir.

2.6.5.4 Adsorpsiyon termodinamiği

Entalpi değişimi (ΔH°), entropi değişimi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerjisindeki (ΔG°) değişim adsorpsiyon prosesi ile ilgili önemli bilgiler vermektedir. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği, endotermik yada egzotermik olarak gerçekleştiği ile ilgili bilgiler bu veriler ışığında elde edilmektedir. ΔG° değerinin

negatif olması reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği, ΔH° değerinin negatif olması adsorpsiyon prosesinin egzotermik olduğu, pozitif olması endotermik olduğu, ΔS° değerinin negatif olması ise katı/çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığı anlamına gelmektedir [64].

Termodinamik hesaplamalarda ΔH° değeri Eşitlik 2.25 kullanılarak elde edilmektedir. ΔG° değerini hesaplamak için öncelikle Eşitlik 2.26 ile K denge sabiti bulunur ve bu K değeri ile Eşitlik 2.27 kullanılarak ΔG° değeri elde edilmektedir. ΔS° değeri ise Eşitlik 2.28’de belirtildiği şekilde hesaplanmaktadır [65].

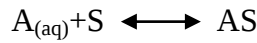
$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_o = - \left(\frac{\partial \ln c_e}{\partial T} \right)_o = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2.24)$$

$$\ln \left(\frac{c_{e2}}{c_{e1}} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.25)$$

$$K = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (2.26)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.27)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.28)$$



Yukarıdaki adsorpsiyon dengesi eşitliğine göre, K denge sabiti, C_{ads} dengede adsorplanmış madde konsantrasyonu (mg/L), c_e çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L) olarak belirtilmektedir.

2.6.5.5 Bor adsorpsiyonu çalışmaları

Öztürk ve diğ. (2005) yaptığı çalışmada, adsorban olarak uçucu kül kullanılarak bor giderimine çalışılmıştır. Uçucu kül yapısında metal oksitleri bulunmaktadır. Asidik ortamda, metal oksitleri kompleks oluşturacağı için pozitif yüklü olmakta ve bunun sonucu olarak negatif yüklü borat iyonları elektrostatik etkileşim ile uçucu kül yüzeyine adsorplanarak ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Başlangıç konsantrasyonu 600 mg/L olan bor çözeltisi ve yanma prosesi atığı olarak ortaya çıkan uçucu külün adsorban olarak kullanıldığı kesikli ve sürekli sistem çalışmalarında, %90’a ulaşan bor giderimi elde edilmiştir [66].

Garcia-Soto ve diğ. (2006) yaptığı çalışmada ise, magnezyum oksit kullanılarak çöktürme/adsorpsiyon yöntemi ile bor giderilmesi üzerine çalışılmış ve başlangıç bor çözeltisi konsantrasyonu 500 mg/L olarak kullanılmıştır. Çalışma sonucunda %95 bor giderimi elde edilmiştir. Borat iyonu sulu çözeltide magnezyum oksit yüzeyine adsorplanmaktadır. Bununla birlikte, çözeltide bulunan magnezyum iyonları bazik ortamda borat anyonu ile metalik kompleks oluşturarak çöktürme reaksiyonunu gerçekleştirmektedir [67].

Çengeloğlu ve diğ. (2007) tarafından, alüminyum üretim prosesi atığı olan nötrale kızıllı çamur kullanılarak bor giderilmesi üzerine çalışılmıştır. Denemelerde başlangıç bor konsantrasyonları 2-1200 mg/L arasında değişecek şekilde kullanılmış ve kesikli sistem çalışmaları sonucunda %90'a varan bor giderimi elde edilmiştir. Nötrale kızıllı çamurun nötral yüzey yükünün pH 8 civarında olması ve bu pH değeri üzerinde negatif yüklü olması nedeniyle maksimum adsorpsiyon pH 8'in altında gerçekleşmiştir [68].

Yılmaz ve diğ. (2005) yaptığı çalışmada, Amberlite IRA-743 bor spesifik reçine adsorban olarak kullanılmış ve %90'ların üzerinde bor giderim verimi elde edilmiştir. Amberlite IRA-743 bor spesifik reçine, N-metil-D-glukamin yapısına sahip olup yapısındaki hidroksil grupları borat iyonu ile şelat oluşturarak bor giderimi sağlanmaktadır [69].

Reinert ve diğ. (2011) yaptığı çalışmada, doğal bir mineral olan allophone kullanılarak bor giderimine çalışılmıştır. Bu çalışmada kullanılan başlangıç bor konsantrasyonları 1-100 mg/L arasında değişecek şekilde kullanılmıştır. Alüminasilikat içeriğine sahip doğal kil minerali bor spesifik kompleks olan N-metil-D-glukamin yapısıyla modifiye edilerek %80 oranında bor giderimi elde edilmiştir [70].

Montmorillonit, kaolinit, illite, sepiolit, bentonite ve bunların nonilamonyum klorür ile modifiye edilmiş halleri bor giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalarda, 1-50 mg/L başlangıç bor konsantrasyonları kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan kesikli sistem çalışmaları sonucunda modifiye edilmiş kil yüzeylerinin bor tutma kapasitesinin modifiye edilmemiş kil minerallerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür [71, 72].

Morisada ve diğ. (2011) çalışmada, tannin jel ve amonyak ile muamele sonucu elde edilen amin ile modifiye edilmiş tannin jel bor adsorpsiyonu yapmak amacıyla kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan başlangıç bor konsantrasyonu 200 mg/L olarak kullanılmış ve amin modifiye tannin jel kullanıldığında, modifiye edilmemiş tannin jele göre daha yüksek bor giderimi elde edildiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, borat iyonları amine modifiye tannin jelde amin grubuyla, tannin jelde ise hidroksi grubuyla şelat kompleksi oluşturmakta ve amin azotuna bağlandığında daha kararlı koordinasyon bağı oluşturmaktadır [73].

Li ve diğ. (2011) çalışmalarında, silica-poliiallilamin kompozitleri, N-metil-D-glukamin ile reaksiyona sokularak bor giderimi için uygun bir adsorban elde edilmiştir. Başlangıç bor konsantrasyonları 1-700 mg/L arasında değişmiş olup maksimum bor kapasitesi 1,55 mmol/g olarak elde edilmiştir [74].

Xu ve diğ. (2012) yaptığı çalışmada, silika destekli N-metil-D-glukamin yapısı sentezlenmiştir. Silika yüzeyine bağlı olan N-metil-D-glukamin yapısı bor adsorpsiyonunu sağlayan fonksiyonel gruptur. Bu çalışmada, maksimum bor giderimi 1,54 mmol/g olarak elde edilmiştir [75].

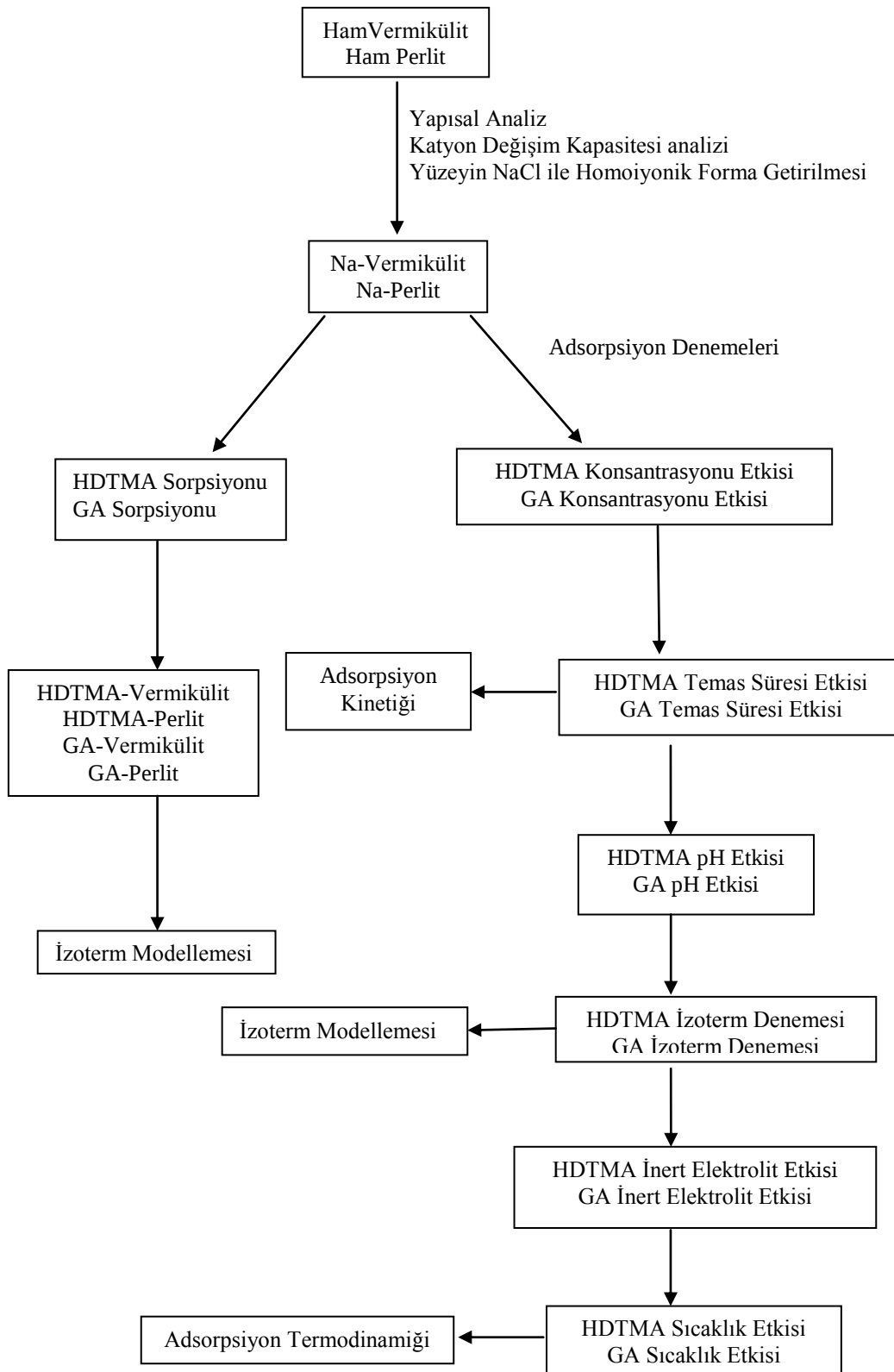
Gazi ve diğ. (2012) yaptığı çalışmada, glisidol ile modifiye edilmiş amin içerikli çitosan bor giderimi amacıyla kullanılmıştır. 100 mg/L'lik başlangıç bor çözeltisi için %96 giderim elde edilmiştir [76].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Materyal ve Yöntem

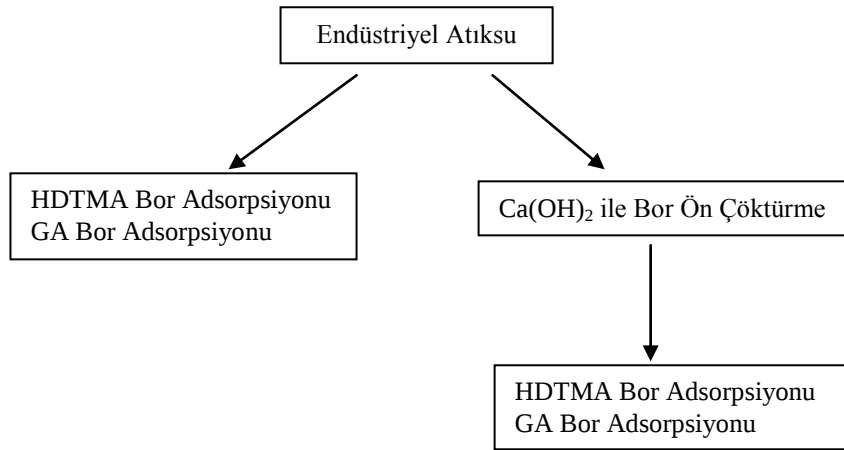
Bu çalışmada, atık sulardan bor giderimini sağlamak için adsorbsiyon yöntemi uygulanmıştır. Agrekal Tarım Girdileri Üretim İnş. Tic. Ltd. Şti.'den alınmış olan vermikülit adsorbanının tanecik boyutu 1 mm iken, Genper Genleştirilmiş Perlit San. Tic. Ltd. Şti.'den temin edilmiş olan perlit adsorbanının tanecik boyutu 0,5-1,5 mm'dir. Şekil 3.1'de verilmiş olan blok diyagramda ham vermikülit ve perlit adsorbanlarından başlayarak yapılmış olan denemeler belirtilmiştir. Adsorpsiyon işlemine geçmeden önce, bu işlem için kullanılacak adsorbanların yapısal analizi yapılmış, adsorban yüzeyinde değişebilen iyon miktarları bulunmuş ve katyon değişim kapasiteleri hesaplanmıştır. Yapısal analiz denemelerinde, adsorban yapısında bulunan Al^{3+} , Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^{+} iyonlarının miktarları bulunmuştur. Adsorban yüzeyinin HDTMA ve GA ile modifiye edilmesinden önce yüzeyin homoiyonik forma getirilmesi ile ilgili denemeler gerçekleştirilmiş ve daha sonra yüzey modifikasyonu çalışmalarına geçilmiştir. Öncelikle, HDTMA ve GA maddelerinin adsorban yüzeyine sorpsiyon çalışmaları yapılmış ve sorpsiyon karakteristiklerini belirlemek için izoterm modelleri uygulanmıştır.

Sentetik olarak hazırlanmış bor çözeltisinde, HDTMA varlığında vermikülit ve perlit adsorbanları yüzeylerine bor adsorpsiyonu çalışmalarında, uygun HDTMA konsantrasyonu, temas süresi, pH, izoterm eldesi ve izoterm modellemesi, inert elektrolit etkisi, adsorpsiyon kinetik ve termodinamik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. GA varlığında kil yüzeyine bor adsorpsiyonu çalışmalarında, uygun GA konsantrasyonu, temas süresi, pH, izoterm eldesi ve modellenmesi, inert elektrolit etkisi, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 3.1 : Ham Vermikülit ve Perlit Killeri ile Bor Adsorpsiyonu Blok Diyagramı.

Endüstriyel atıksu denemeleri için Etimaden Bandırma Bor ve Asit Fabrikası'ndan alınmış olan bor içerikli atıksu kullanılmıştır. Sentetik Bor çözeltisi kullanılarak yapılmış olan denemeler sonucunda çalışma koşullarında elde edilmiş olan uygun şartlar altında endüstriyel atıksu için HDTMA ve GA varlığında vermikülit ve perlit adsorbanları kullanılarak Bor adsorpsiyonu denemeleri yapılmıştır. Endüstriyel atıksuya direkt olarak adsorpsiyon işleminin yapılması dışında Ca(OH)_2 kullanılarak ön çöktürme işlemi yapıldıktan sonra adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Endüstriyel atıksu ile yapılmış olan denemeler Şekil 3.2'de belirtildiği gibidir.



Şekil 3.2 : Endüstriyel Atıksu Bor Adsorpsiyonu Blok Diyagramı.

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Denemeler sırasında kullanılan kimyasallar ve CAS numaraları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Denemelerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve CAS Numaraları.

Kimyasal adı	CAS no
Nitrat asiti (HNO_3)	7697-37-2
Hagzadesiltrimetilamonyum-bromür (HDTMA)	57-09-0
Gallik Asit (GA)	149-91-7
Hidroklorik asit (HCl)	7647-01-0
Borik asit (H_3BO_3)	10043-35-3
Sodyum klorür (NaCl)	7647-14-5
İzopropil alkol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)	67-63-0
Sodyum hidroksit (NaOH)	1310-73-2
Sodyum asetat (NaOAc)	127-09-3
Amonyum asetat (NH_4OAc)	631-61-8

3.1.2 Kullanılan çözeltiler

Denemeler sırasında kullanılan çözeltiler ve hazırlanışları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Denemelerde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışları.

Kullanılan Çözelti	Hazırlanışı
%10’luk HCl çözeltisi	%37’lik HCl’den 27,02 mL alınarak 100 mL’lik balon jodede saf su ile hacmine tamamlanır.
1M’lık NaCl çözeltisi	58,44 g NaCl tartılarak 1 L’lik balon jodede saf su ile hacmine tamamlanır.
1 M’lık NH ₄ OAc çözeltisi	77,08 g NH ₄ OAc tartılarak 1 L’lik balon jodede saf su ile hacmine tamamlanır.
1 M’lık NaOAc çözeltisi	136,08 g NaOAc tartılarak 1 L’lik balon jodede saf su ile hacmine tamamlanır.
1 M’lık NaOH çözeltisi	40 g NaOH tartılarak 1 L’lik balon jodede saf su ile hacmine tamamlanır.
100 mmol/L’lik HDTMA çözeltisi	36,446 g HDTMA tartılarak 1 L’lik balon jodede hacmine tamamlanır.
75 mmol/L’lik HDTMA çözeltisi	100 mmol/L’lik HDTMA çözeltisinden 75 mL alınarak 100 mL’lik balon jodede saf su ile hacmine tamamlanır.
50 mmol/L’lik HDTMA çözeltisi	100 mmol/L’lik HDTMA çözeltisinden 50 mL alınarak 100 mL’lik balon jodede saf su ile hacmine tamamlanır.
30 mmol/L’lik HDTMA çözeltisi	100 mmol/L’lik HDTMA çözeltisinden 30 mL alınarak 100 mL’lik balon jodede saf su ile hacmine tamamlanır.
20 mmol/L’lik HDTMA çözeltisi	100 mmol/L’lik HDTMA çözeltisinden 20 mL alınarak 100 mL’lik balon jodede saf su ile hacmine tamamlanır.
16 mmol/L’lik HDTMA çözeltisi	100 mmol/L’lik HDTMA çözeltisinden 16 mL alınarak 100 mL’lik balon jodede saf su ile hacmine tamamlanır.
8 mmol/L’lik HDTMA çözeltisi	100 mmol/L’lik HDTMA çözeltisinden 8 mL alınarak 100 mL’lik balon jodede saf su ile hacmine tamamlanır.
4 mmol/L’lik HDTMA çözeltisi	100 mmol/L’lik HDTMA çözeltisinden 4 mL alınarak 100 mL’lik balon jodede saf su ile hacmine tamamlanır.
1 mmol/L’lik HDTMA çözeltisi	100 mmol/L’lik HDTMA çözeltisinden 1 mL alınarak 100 mL’lik balon jodede saf su ile hacmine tamamlanır.

Çizelge 3.2 (devam): Denemelerde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışları.

100 mmol/L’lik GA çözeltisi	18,814 g GA tartılarak 1 L’lik balon jojede hacmine tamamlanır.
50 mmol/L’lik GA çözeltisi	100 mmol/L’lik GA çözeltisinden 5 mL alınarak 100 mL’lik balon jojede saf su ile hacmine tamamlanır.
25 mmol/L’lik GA çözeltisi	100 mmol/L’lik GA çözeltisinden 25 mL alınarak 100 mL’lik balon jojede saf su ile hacmine tamamlanır.
5 mmol/L’lik GA çözeltisi	100 mmol/L’lik GA çözeltisinden 50 mL alınarak 100 mL’lik balon jojede saf su ile hacmine tamamlanır.
5 ppm’lik Bor çözeltisi	0,0286 g H ₃ BO ₃ tartılarak 1 L’lik balon jojede saf su ile hacmine tamamlanır.
450 ppm’lik Bor çözeltisi	0,5 g H ₃ BO ₃ tartılarak 1 L’lik balon jojede saf su ile hacmine tamamlanır.
8000 ppm’lik Bor çözeltisi	45,836 g H ₃ BO ₃ tartılarak 1 L’lik balon jojede saf su ile hacmine tamamlanır.

3.2 Sentetik Atık Su Adsorpsiyon Deneyleri

3.2.1 Vermikülit denemeleri

3.2.1.1 Yapısal analiz

Ham vermikülitin (HV) yapısal analizi için derişik nitrat asidi kullanılmıştır. 0,5’er g olarak tartılmış olan kil minerali 5 mL derişik nitrat asidi ile kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Bu işlem üç defa tekrarlanmıştır. Çözeltideki Al³⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ ve K⁺ iyonlarının miktarları ölçülmüştür [77].

3.2.1.2 Yüzeyin homoiyonik forma getirilmesi

50 g HV, 50 mL %10’luk HCl ile 30 dakika çalkalanmıştır. Süzüntüdeki Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ ve K⁺ iyonlarının miktarları ölçülmüştür.

Hidrojen iyonu ile doyurulmuş olan HV 50 mL 1M NaCl çözeltisi ile 30 dakika çalkalanmıştır. Bu işlem iki defa tekrar edilmiş ve süzüntüdeki Na⁺ miktarı ölçülmüştür [43].

3.2.1.3 Katyon değişim kapasitesinin bulunması

HV katyon değişim kapasitesi sodyum asetat metodu ile bulunmuştur [78]. Bu metoda göre, 0,5 g HV, 50 mL 1M NaOAc çözeltisi ile 5 dakika çalkalanmış ve süzölmüştür. Bu işlem iki defa daha tekrarlanmıştır. Daha sonra üzerine 50 mL izopropil alkol eklenmiş ve 5 dakika karıştırılmıştır. Bu işlem bir defa daha tekrar edilmiştir. Son olarak, 50 mL 1M NH₄OAc çözeltisi ile 5 dakika çalkalanmış ve bu işlem bir defa daha tekrarlanmıştır. Süzöntöler aynı kaba toplanarak NH₄OAc ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Süzöntüdeki Na⁺ iyonu miktarı ölçölmüştür.

3.2.1.4 HDTMA sorpsiyonu

HDTMA-vermikölit (HDTMA-V) elde etmek için, 0,5 g Na-vermikölit (Na-V) 20 mL 5-100 mmol/L arasında değişik konsantrasyonlardaki HDTMA çözeltileri ile daha önceki çalışmalarda kullanılan süre baz alınarak 24 saat çalkalanmış ve 100 mL distile su ile yıkanmıştır [15]. Bu süre sonunda çözelti süzölmüştür. Başlangıç çözeltiğinde ve süzöntülerdeki HDTMA miktarı ölçölerek HDTMA sorpsiyon yüzdesi belirlenmiştir.

3.2.1.5 HDTMA konsantrasyonu etkisi

Gerçekleştirilecek denemeler için uygun HDTMA konsantrasyonunu bulmak amacıyla değişik konsantrasyonlarda HDTMA çözelti hazırlanarak bor adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Literatürde magnezyum oksit kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonu çalışmasında kullanılan bor konsantrasyonu baz alınarak denemede kullanılan başlangıç bor çözeltisi konsantrasyonu 450 ppm olarak seçilmiştir [67]. 20 mL 450 ppm Bor çözeltisi, konsantrasyonları 5, 10, 50, 75 ve 100 mmol/L olan 20 mL HDTMA çözeltisi ve 0,5 g Na-V, 250 mL'lik PE erlen içersine eklenmiştir. Çözeltinin pH'ı 3,5-4 aralığında ayarlandıktan sonra daha önceki çalışmalarda kullanılan süre baz alınarak 24 saat boyunca çalkalanmıştır [15]. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzölerek, süzöntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.1.6 HDTMA-V temas süresi etkisi

Adsorpsiyon denemelerinin gerçekleştirileceği uygun temas süresinin bulunması ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla 2, 4, 8, 15 ve 24 saat süreyle 20 mL, 450 ppm Bor çözeltisi, 20 mL 50 mmol/L HDTMA çözeltisi ve 0,5 g Na-V, 250

mL'lik PE erlen içerisinde eklenmiştir [67]. Çözeltinin pH'ı 8,5-9 aralığında ayarlandıktan sonra çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.1.7 HDTMA-V pH etkisi

Denemelerde kullanılacak uygun pH değerinin bulunması için 20 mL 5 ppm Bor çözeltisi, 20 mL 50 mmol/L HDTMA çözeltisi ve 0,5 g Na-V 15 saat süreyle çözelti pH'ı 2-12 arasında değişecek şekilde ayarlanarak çalkalanmıştır. pH, HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.1.8 HDTMA-V izoterm denemesi

İzoterm denemelerinde 20 mL konsantrasyonları 50-8000 ppm arasında değişecek şekilde bor çözeltileri hazırlanarak 20 mL 50 mmol/L HDTMA çözeltisi ve 0,5 g Na-V ile çözelti pH'ı 8,5-9 arasında ayarlanarak 15 saat süreyle çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.1.9 HDTMA-V inert elektrolit etkisi

İnert elektrolit varlığının bor adsorpsiyonuna olan etkisini incelemek için literatürde bor adsorpsiyonu için kullanılmış olan 0,5 ve 1M NaCl inert elektrolit konsantrasyonları denemelerde kullanılmak üzere seçilmiştir [79]. Konsantrasyonları 50-8000 ppm arasında değişen şekilde bor çözeltileri hazırlanırken, hazırlanan bu hacim içerisinde 0,5 ve 1M NaCl konsantrasyonlarında olacak şekilde NaCl tartılarak her bir çözeltiye eklenmiştir. 20 mL 1M NaCl içeren bor çözeltilerine, 20 mL 50 mmol/L HDTMA çözeltisi ve 0,5 g Na-V eklenerek, çözelti pH'ı 8,5-9 aralığında ayarlandıktan sonra 15 saat süreyle çalkalanmış ve çalkalama sonunda çözelti, çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.1.10 HDTMA-V sıcaklık etkisi

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi amacıyla, literatürde Bor adsorpsiyonu için yapılmış olan termodinamik çalışmalar baz alınarak 25°C, 45°C ve 60 °C sıcaklık değerleri seçilmiş ve bu sıcaklıklarda 20 mL 450 ppm bor çözeltisi, 20 mL

50 mmol/L HDTMA çözeltisi ve 0,5 g Na-V, 250 mL'lik PE erlen kaplar içerisine eklenmiş ve çözelti pH'ı 8,5-9 olacak şekilde ayarlanarak 15 saat süreyle çalkalanmıştır [66, 67, 73]. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.1.11 GA sorpsiyonu

GA-vermikülit (GA-V) elde etmek için, 0,5 g Na-vermikülit 20 mL 5-100 mmol/L arasında değişik konsantrasyonlardaki GA çözeltileri ile daha önceki çalışmalarda kullanılan süre baz alınarak 24 saat çalkalanmış ve 100 mL distile su ile yıkanmıştır [15]. Bu süre sonunda çözeltiler süzülmüştür. Başlangıç çözeltilerinde ve süzüntülerdeki GA miktarı ölçülerek GA sorpsiyon yüzdesi belirlenmiştir.

3.2.1.12 GA konsantrasyonu etkisi

Bor adsorpsiyonu denemeleri için uygun GA konsantrasyonunu bulmak amacıyla değişik konsantrasyonlarda GA çözeltileri hazırlanmıştır. Literatürde magnezyum oksit kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonu çalışmasında kullanılan bor konsantrasyonu baz alınarak denemede kullanılan başlangıç bor çözeltisi konsantrasyonu 450 ppm olarak seçilmiştir [67]. 20 mL 450 ppm Bor çözeltisi, konsantrasyonları 5-100 mmol/L arasında olan 20 mL GA çözeltisi ve 0,5 g Na-V, 250 mL'lik PE erlen içerisine eklenmiştir. Çözeltinin pH'ı 7,5-8,5 aralığında ayarlandıktan sonra daha önceki çalışmalarda kullanılan süre baz alınarak 24 saat boyunca çalkalanmıştır [15]. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.1.13 GA-V temas süresi etkisi

Adsorpsiyon denemelerinin gerçekleştirileceği uygun temas süresinin bulunması ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla 2, 4, 8, 15 ve 24 saat süreyle 20 mL, 450 ppm Bor çözeltisi, 20 mL 25 mmol/L GA çözeltisi ve 0,5 g Na-V, 250 mL'lik PE erlen içerisine eklenmiştir [67]. Çözeltinin pH'ı 7,5-8,5 aralığında ayarlandıktan sonra çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.1.14 GA-V pH etkisi

Denemelerde kullanılacak uygun pH değerin bulunması için 20 mL 5 ppm Bor çözeltisi, 20 mL 25 mmol/L GA çözeltisi ve 0,5 g Na-V 2 saat süreyle çözelti pH'ı 2-12 arasında değişecek şekilde ayarlanarak çalkalanmıştır. pH, HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.1.15 GA-V izoterm denemesi

İzoterm denemelerinde 20 mL konsantrasyonları 50-8000 ppm arasında değişecek şekilde bor çözeltileri hazırlanarak 20 mL 25 mmol/L GA çözeltisi ve 0,5 g Na-V ile çözelti pH'ı 7,5-8,5 arasında ayarlanarak 2 saat süreyle çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.1.16 GA-V inert elektrolit etkisi

İnert elektrolit varlığının bor adsorpsiyonuna olan etkisini incelemek için literatürde bor adsorpsiyonu için kullanılmış olan 0,5 ve 1M NaCl inert elektrolit konsantrasyonları denemelerde kullanılmak üzere seçilmiştir [79]. Konsantrasyonları 50-8000 ppm arasında değişen şekilde bor çözeltileri hazırlanırken, hazırlanan bu hacim içerisinde 0,5 ve 1M NaCl konsantrasyonlarında olacak şekilde NaCl tartılarak her bir çözeltiye eklenmiştir. 20 mL 1M NaCl içeren bor çözeltilerine, 20 mL 25 mmol/L GA çözeltisi ve 0,5 g Na-V eklenerek, çözelti pH'ı 7,5-8,5 aralığında ayarlandıktan sonra 2 saat süreyle çalkalanmış ve çalkalama sonunda çözelti, çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.1.17 GA-V sıcaklık etkisi

25°C, 45°C ve 60 °C sıcaklıklarda 20 mL 450 ppm bor çözeltisi, 20 mL 25 mmol/L GA çözeltisi ve 0,5 g Na-V, 250 mL'lik PE erlen kaplar içerisine eklenmiş ve çözelti pH'ı 7,5-8,5 olacak şekilde ayarlanarak 2 saat süreyle çalkalanmıştır [66, 67, 73]. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.2 Perlit denemeleri

3.2.2.1 Yapısal analiz

Ham perlit (HP) yapısal analizi için derişik nitrat asidi kullanılmıştır. 0,5 g olarak tartılmış olan kil minerali 5 mL derişik nitrat asidi ile kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Bu işlem üç defa tekrarlanmıştır. Çözeltideki Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ iyonlarının miktarları ölçülmüştür [77].

3.2.2.2 Yüzeyin homoiyonik forma getirilmesi

5 g HP, 50 mL %10'luk HCl ile 30 dakika çalkalanmıştır. Süzüntüdeki Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ iyonlarının miktarları ölçülmüştür.

Hidrojen iyonu ile doyurulmuş olan HP 50 mL 1M NaCl çözeltisi ile 30 dakika çalkalanmıştır. Bu işlem iki defa tekrar edilmiş ve süzüntüdeki Na^+ miktarı ölçülmüştür [43].

3.2.2.3 Katyon değişim kapasitesinin bulunması

HP kation değişim kapasitesi amonyum asetat metoduna göre bulunmuştur [81]. 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.

3.2.2.4 HDTMA sorpsiyonu

HDTMA-Perlit (HDTMA-P) elde etmek amacıyla, 0,05 g Na-perlit (Na-P) 20 mL 1-30 mmol/L arasında değişik konsantrasyonlardaki HDTMA çözeltileri ile daha önceki çalışmalarda kullanılan süre baz alınarak 24 saat çalkalanmış ve 100 mL distile su ile yıkanmıştır [15]. Bu süre sonunda çözeltiler süzülmüştür. Başlangıç çözeltilerinde ve süzüntülerdeki HDTMA miktarı ölçülerek HDTMA sorpsiyon yüzdesi belirlenmiştir.

3.2.2.5 HDTMA konsantrasyonu etkisi

Denemelerde kullanılacak uygun HDTMA konsantrasyonunu bulmak amacıyla değişik konsantrasyonlarda HDTMA çözeltileri hazırlanarak bor adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Literatürde magnezyum oksit kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonu çalışmasında kullanılan bor konsantrasyonu baz alınarak denemede

kullanılan başlangıç bor çözeltisi konsantrasyonu 450 ppm olarak seçilmiştir [67]. 20 mL 450 ppm Bor çözeltisi, konsantrasyonları 1-30 mmol/L arasında değişen 20 mL HDTMA çözeltisi ve 0,05 g Na-P, 250 mL'lik PE erlen içerisine eklenmiştir. Çözelti pH'ı 8,5-9 olacak şekilde ayarlandıktan sonra, daha önceki çalışmalarda kullanılan süre baz alınarak 24 saat boyunca çalkalanmıştır [15]. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.2.6 HDTMA-P temas süresi etkisi

Adsorpsiyon denemelerinin gerçekleşeceği uygun temas süresinin bulunması amacıyla 2, 4, 8, 15 ve 24 saat süreyle 20 mL, 450 ppm Bor çözeltisi, 20 mL 4 mmol/L HDTMA çözeltisi ve 0,05 g Na-P, 250 mL'lik PE erlen içerisine eklenmiş ve çözelti pH'ı 8,5-9 aralığında ayarlanarak çalkalanmıştır [67]. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.2.7 HDTMA-P pH etkisi

Perlit adsorpsiyon denemelerinde kullanılacak uygun pH değerinin bulunması için 20 mL 5 ppm Bor çözeltisi, 20 mL 4 mmol/L HDTMA çözeltisi ve 0,05 g Na-P 4 saat süreyle çözelti pH'ı 2-12 arasında değişecek şekilde ayarlanarak çalkalanmıştır. pH, HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.2.8 HDTMA-P izoterm denemesi

İzoterm denemelerinde 20 mL konsantrasyonları 50-8000 ppm arasında değişecek şekilde bor çözeltileri hazırlanarak 20 mL 4 mmol/L HDTMA çözeltisi ve 0,05 g Na-P çözelti kendi pH değerinde bırakılarak (pH=4) 4 saat süreyle çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.2.9 HDTMA-P inert elektrolit etkisi

Konsantrasyonları 50-8000 ppm arasında değişen şekilde bor çözeltileri hazırlanırken, hazırlanan bu hacim içerisinde literatürde bor adsorpsiyonu için

kullanılmış olan 0,5 ve 1M NaCl konsantrasyonlarında olacak şekilde NaCl tartılarak her bir çözeltiye eklenmiştir [79]. 20 mL 0,5 ve 1M NaCl içeren bor çözeltilerine, 20 mL 50 mmol/L HDTMA çözeltisi ve 0,05 g Na-P eklenerek çözeltiler 4 saat süreyle çalkalanmışlardır. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.2.10 HDTMA-P sıcaklık etkisi

Literatürde uçucu kül ve tannin jel kullanılarak yapılmış olan bor adsorpsiyonu çalışmaları baz alınarak belirlenen 25°C, 45 °C ve 60 °C sıcaklıklarda 20 mL 450 ppm bor çözeltisi, 20 mL 4 mmol/L HDTMA çözeltisi ve 0,05 g Na-P 4 saat süreyle çalkalanmış ve çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır [66, 67, 73].

3.2.2.11 GA sorpsiyonu

GA-Perlit (GA-P) elde etmek için, 0,05 g Na-perlit, 20 mL 2,5-100 mmol/L arasında değişik konsantrasyonlardaki GA çözeltileri ile daha önceki çalışmalarda kullanılan süre baz alınarak 24 saat çalkalanmış ve 100 mL distile su ile yıkanmıştır [15]. Bu süre sonunda çözeltiler süzölmüştür. Başlangıç çözeltilerinde ve süzöntülerdeki GA miktarı ölçölerek GA sorpsiyon yüzdesi belirlenmiştir.

3.2.2.12 GA konsantrasyonu etkisi

Farklı konsantrasyonlarda GA çözeltileri hazırlanarak, denemelerde kullanılacak uygun GA konsantrasyonunu bulmak amacıyla bor adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Literatürde magnezyum oksit kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonu çalışmasında kullanılan bor konsantrasyonu baz alınarak denemede kullanılan başlangıç bor çözeltisi konsantrasyonu 450 ppm olarak seçilmiştir [67]. 20 mL 450 ppm Bor çözeltisi, konsantrasyonları 2,5-100 mmol/L arasında değişen 20 mL GA çözeltisi ve 0,05 g Na-P, 250 mL'lik PE erlen içerisinde eklenmiştir. Çözelti pH'ı 7,5-9 olacak şekilde ayarlandıktan sonra, daha önceki çalışmalarda kullanılan süre baz alınarak 24 saat boyunca çalkalanmıştır [15]. Çalkalama sonunda çözelti, çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzölerek, süzöntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.2.13 GA-P temas süresi etkisi

Adsorpsiyon denemelerinin gerçekleşeceği uygun temas süresinin bulunması amacıyla 2, 4, 8, 15 ve 24 saat süreyle 20 mL, 450 ppm Bor çözeltisi, 20 mL 5 mmol/L GA çözeltisi ve 0,05 g Na-P, 250 mL'lik PE erlen içerisine eklenmiş ve çözelti pH'ı 7,5-9 aralığında ayarlanarak çalkalanmıştır [67]. Çalkalama sonunda çözelti, çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.2.14 GA-P pH etkisi

GA-perlit adsorpsiyon denemelerinde kullanılacak uygun pH değerinin bulunması için 20 mL 5 ppm Bor çözeltisi, 20 mL 5 mmol/L GA çözeltisi ve 0,05 g Na-P 15 saat süreyle çözelti pH'ı 2-12 arasında değişecek şekilde ayarlanarak çalkalanmıştır. pH, HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti, çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.2.15 GA-P izoterm denemesi

İzoterm denemelerinde 20 mL konsantrasyonları 50-8000 ppm arasında değişecek şekilde bor çözeltileri hazırlanarak 20 mL 5 mmol/L GA çözeltisi ve 0,05 g Na-P pH'ı 7,5-9 arasında olacak şekilde ayarlanarak 15 saat süreyle çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti, çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.2.16 GA-P inert elektrolit etkisi

Konsantrasyonları 50-8000 ppm arasında değişen şekilde bor çözeltileri hazırlanırken, hazırlanan bu hacim içerisinde literatürde bor adsorpsiyonu için kullanılmış olan 0,5 ve 1M NaCl konsantrasyonlarında olacak şekilde NaCl tartılarak her bir çözeltiye eklenmiştir [79]. 20 mL 0,5 ve 1M NaCl içeren bor çözeltilerine, 20 mL 5 mmol/L GA çözeltisi ve 0,05 g Na-P eklenerek çözeltilerin pH 7,5-9 arasında ayarlanarak 15 saat süreyle çalkalanmışlardır. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

3.2.2.17 GA-P sıcaklık etkisi

25°C, 45°C ve 60 °C sıcaklıklarda 20 mL 450 ppm bor çözeltisi, 20 mL 5 mmol/L GA çözeltisi ve 0,05 g Na-P pH değeri 7,5-9 arasında olacak şekilde ayarlanarak 15 saat süreyle çalkalanmış ve çalkalama sonunda çözelti, çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır [66, 67, 73].

3.3 Endüstriyel Atıksu Adsorpsiyon Deneyleri

3.3.1 HDTMA-V atıksu denemesi

Bandırma Etimaden Bor ve Asit Fabrikası'ndan elde edilen bor içerikli 20 mL atıksu, 20 mL 50 mmol/L HDTMA çözeltisi ve 0,5 g Na-V ile pH 8,5-9 aralığında olacak şekilde 15 saat süreyle çalkalanmış ve çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

Bor içerikli gerçek atıksuya uygulanmış olan bir diğer bor uzaklaştırma işlemi ise $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 20 mL atıksu ve 0,20 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1 saat süre ile karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözelti pH'ı 9,5-10 aralığında ayarlanmış ve karıştırma sonunda çözelti süzülerek Bor analizi yapılmıştır [80].

3.3.2 GA-V atıksu denemesi

Bandırma Etimaden Bor ve Asit Fabrikası'ndan elde edilen bor içerikli 20 mL atıksu, 20 mL 25 mmol/L GA çözeltisi ve 0,5 g Na-V ile pH 7,5-8,5 aralığında olacak şekilde 2 saat süreyle çalkalanmış ve çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

Adsorpsiyon denemesi dışında atıksudan bor giderimi, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak da gerçekleştirilmiştir. 20 mL atıksu ve 0,20 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1 saat süre ile karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözelti pH'ı 9,5-10 aralığında ayarlanmış ve karıştırma sonunda çözelti süzülerek Bor analizi yapılmıştır [80].

3.3.3 HDTMA-P atıksu denemesi

Bandırma Etimaden Bor ve Asit Fabrikası'ndan elde edilen bor içerikli 20 mL atıksu, 20 mL 50 mmol/L HDTMA çözeltisi ve 0,05 g Na-P ile 4 saat süreyle çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

Gerçek atıksuya uygulanmış olan bir diğer bor uzaklaştırma işlemi Ca(OH)_2 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 20 mL atıksu ve 0,20 g Ca(OH)_2 1 saat süre ile karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözelti pH'ı 9,5-10 aralığında ayarlanmış ve karıştırma sonunda çözelti süzülerek Bor analizi yapılmıştır [80].

3.3.4 GA-P atıksu denemesi

Bandırma Etimaden Bor ve Asit Fabrikası'ndan elde edilen bor içerikli 20 mL atıksu, 20 mL 5 mmol/L GA çözeltisi ve 0,05 g Na-P ile pH 7,5-9 arasında ayarlanarak 15 saat süreyle çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti çapı 125 mm olan mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde bor analizi yapılmıştır.

Ca(OH)_2 kullanılarak Bor içerikli gerçek atıksuda kimyasal çöktürme yoluyla Bor uzaklaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. 20 mL atıksu ve 0,20 g Ca(OH)_2 1 saat süre ile karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözelti pH'ı 9,5-10 aralığında ayarlanmış ve karıştırma sonunda çözelti süzülerek Bor analizi yapılmıştır [80].

3.4 Adsorpsiyon Deneyleri Ön Ekonomik Analizi

Bölüm 3.3'te belirtildiği gibi, vermikülit ve perlit adsorbanları için Bölüm 3.2'de yapılmış olan denemeler sonucunda elde edilmiş olan uygun işletme şartları kullanılarak endüstriyel atıksu ile adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bölüm 3.3'te yapılmış olan denemeler esas alınarak, endüstriyel atıksu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi için ön ekonomik analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.5 Ölçümler ve Cihazlar

Yapılan denemelerde çözelti içindeki Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ iyon miktarlarının ölçülmesinde Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS), HDTMA ve GA tutma yüzdesini hesaplamak için Toplam Organik Karbon (TOC) analizleri yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemi sonrasında süzüntüde kalan bor miktarını bulmak için curcumin metodu kullanılmış ve UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 540 nm dalga boyunda ölçüm yapılmıştır [82].

Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS): Ati Solar Unicam 929 AA Spectrometer

Toplam Organik Karbon (TOC): Shimadzu TOC-5000A (TS 8195)

Hassas Terazisi: Mettler Toledo XS 105

Çalkalayıcı: Wise Shake SHO-2D

UV-Vis Spektrofotometre: Shimadzu UV Spektrophotometer UV-1800

Su Banyosu: Nüve ST402

FTIR: Perkin Elmer Spectrum 100

SEM: FEI QUANTA FEG 250

XRD : Philips PW1710

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 Sentetik Atık Su Adsorpsiyon Deneyleri Sonuçları

4.1.1 Vermikülit denemeleri sonuçları

4.1.1.1 Yapısal analiz

Yapısal analiz denemeleri, Bölüm 3.2.1.1’de belirtildiği şekilde derişik nitrat asiti kullanılarak yapılmıştır.

Sonuçlar Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 : HV Kilinin Yapısal Analiz Sonuçları.

Kil	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	CaO (%)	FeO (%)
Vermikülit	42,67	17,02	0,03	9,35	20,79	0,13	6,40

Yapısal analiz sonuçları literatürde HV için verilmiş ve Bölüm 2.5’te belirtilmiş olan yapısal analiz sonuçları ile uygunluk göstermektedir [30].

4.1.1.2 Yüzeyin homoiyonik forma getirilmesi

HV yüzeyini homoiyonik forma getirmek amacıyla Bölüm 3.2.1.2’de belirtildiği gibi gerçekleştirilmiş denemeler sonunda süzüntüdeki Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ ve K⁺ iyonlarının miktarları ve NaCl ile muamele edildikten sonra süzüntüde kalan Na⁺ iyonu miktarı Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 : HV Kil Yüzeyindeki İyon Miktarları.

Kil	Na ⁺ (mmol)	Ca ²⁺ (mmol)	Mg ²⁺ (mmol)	K ⁺ (mmol)
Vermikülit	0,0464	0,1983	0,0635	0,1017

Çizelge 4.3 : Çözeltide Kalan Na⁺ İyonu Miktarı.

Kil	Na ⁺ (mmol)
Vermikülit	1,03*10 ⁻⁵

Çizelge 4.3'ten de görüldüğü gibi süzüntüde kalan Na^+ konsantrasyonu oldukça düşüktür. Yapılan deneme sonucunda kil yüzeylerinin tamamen Na^+ iyonu ile kaplandığı sonucuna ulaşılmıştır.

4.1.1.3 Katyon değişim kapasitesi

HV katyon değişim kapasitesini bulmak için Bölüm 3.2.1.3'te belirtildiği gibi sodyum asetat metodu ile kullanılmıştır. Yapılan çalışmaların sonucu Çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

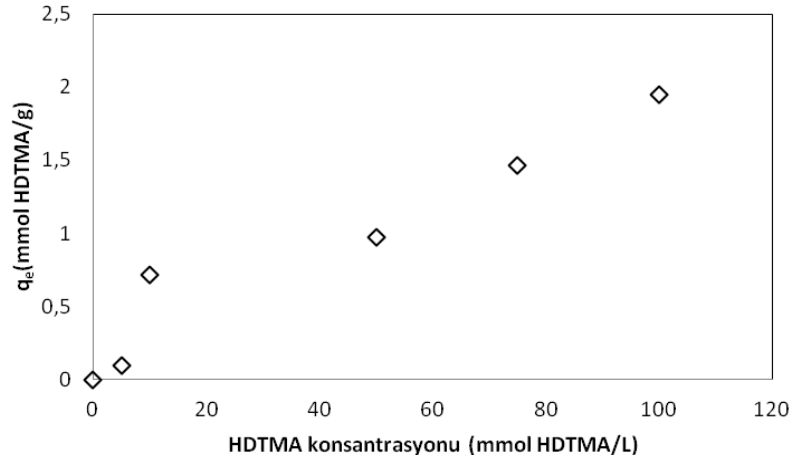
Çizelge 4.4: HV için CEC İyon Miktarları.

Kil	Na^+ (meq/100 g)
Vermikülit	49,43

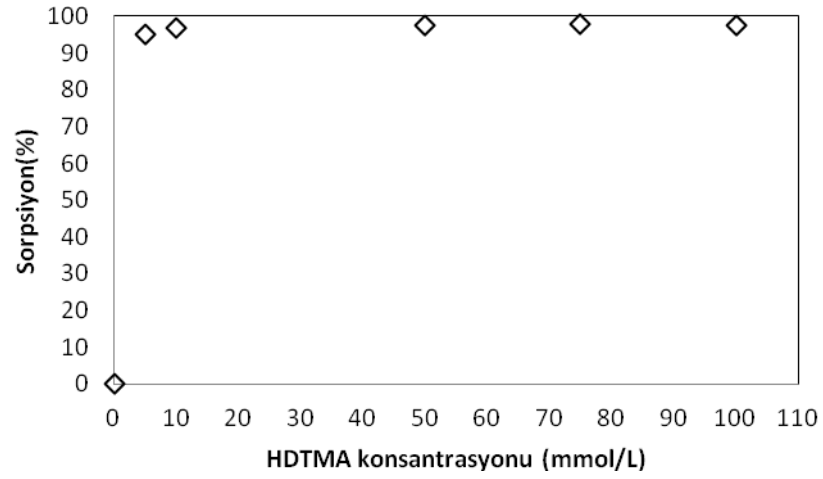
Buna göre HV'in toplam katyon değişim kapasitesi 49,43 meq/100g olarak hesaplanmıştır. Literatürde HV'in katyon değişim kapasitesi 40,08 meq/100g olarak bulunmuş olup elde ettiğimiz katyon değişim kapasitesi bu değerle uygunluk göstermektedir [30].

4.1.1.4 HDTMA sorpsiyonu

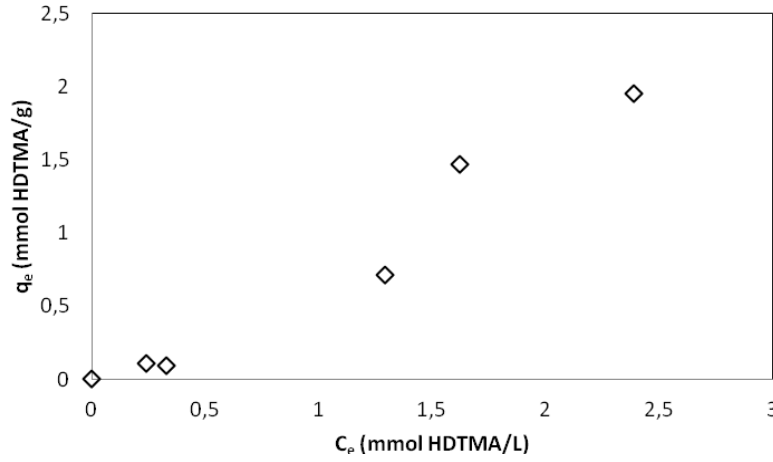
HDTMA-V elde etmek için Bölüm 3.2.1.4'te belirtilen denemeler yapılmış ve HDTMA sorpsiyon yüzdeleri belirlenmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de başlangıç HDTMA konsantrasyonuna karşı bir gram Na-V'in tuttuğu HDTMA miktarını (mmol HDTMA/g) ve Na-V yüzeyine HDTMA'nın sorpsiyon yüzdesini gösteren grafikler verilmiştir. Şekil 4.3'te ise vermikülit kili yüzeyinden HDTMA sorpsiyonu ile ilgili izoterm grafiği verilmektedir.



Şekil 4.1 : HDTMA-V için Sorpsiyon-Konsantrasyon Grafiği
($C_{0, \text{HDTMA}}=5\text{-}100$ mmol/L, $m_{\text{Na-V}}=0,5$ g, $t=24$ h).



Şekil 4.2 : HDTMA-V için (%)Sorpsiyon-Konsantrasyon Grafiği
($C_{0, \text{HDTMA}}=5\text{-}100$ mmol/L, $m_{\text{Na-V}}=0,5$ g, $t=24$ h).



Şekil 4.3 : HDTMA-V için İzoterm Grafiği
($C_{0, \text{HDTMA}}=5-100$ mmol/L, $m_{\text{Na-V}}=0,5$ g, $t=24$ h).

HV iki tetrahedral silika tabakası arasında bu tabakalara bağlanmış bir oktahedral magnezyum hidroksit tabakası içeren 2:1 yapısında bir kil mineralidir. Tetrahedral yapıdaki HV tabakasında dört değerlikli silisyumun, üç değerlikli alüminyum ile yer değiştirmesi sonucunda oluşan negatif yüzey yükü nedeniyle tetrahedral tabakalara hidrate magnezyum adsorplanarak yüzeylerde elektronötralliyeti sağlamaktadır. Negatif yüklü yüzeye tutunmuş olan magnezyum iyonları katyonik türler ile iyon değişimi yapabilmektedirler. Adsorpsiyon negatif yüzey ile temas sonucu (dış-küre kompleksi) ve kil partikül kenarlarındaki (edge) Si-O ve Al-O ile iç-küre kompleksleri oluşturması sonucu gerçekleşmektedir. Her iki durum da pH'a bağlı olmakla birlikte, Si-O ve Al-O gruplarının $\text{pH} < 4$ 'ten itibaren protonlanması sebebiyle iç-küre komplekslerinde daha çok etkilidir [83-85].

Belirtildiği gibi, Si ve Al'un yer değiştirmesinden dolayı oluşan negatif yüklü HV yüzeyine Na^+ iyonunun tutunması ile HV yüzeyi homoiyonik forma dönüşmektedir. HDTMA molekülünün pozitif yüklü hidrofilik kısmı, vermikülit yüzeyindeki Na^+ iyonları ile iyon değişimi yaparak elektrostatik olarak yüzeye tutunmasını sağlamaktadır.

Şekil 4.1 ve Şekil 4.3'te vermikülit kilinin HDTMA sorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak 2 mmol/g civarındadır. Grafikten de görüleceği gibi, HDTMA konsantrasyonu arttıkça bir gram Na-V'in yüzeyine tutunan HDTMA miktarında da artış gözlenmektedir.

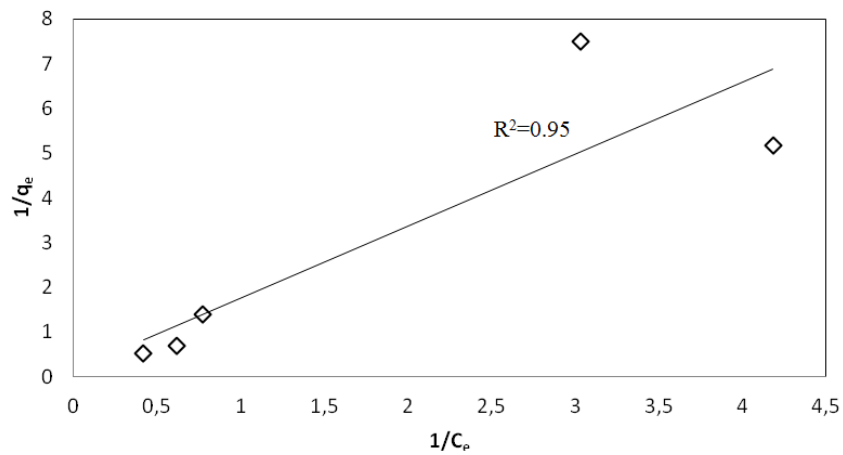
Şekil 4.2’de belirtilen grafikte, Na-V yüzeyine HDTMA tutunması her konsantrasyon için yaklaşık olarak %100 civarında gerçekleşmektedir.

Literatürde Wingenfelder ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada, HDTMA’nın zeolit yüzeyine adsorpsiyonu çalışılmıştır. Çalışma sonucunda, %98 HDTMA adsorpsiyonu gerçekleştiği ve 0,16 mmol/g adsorpsiyon kapasitesi olduğu bulunmuştur [86].

4.1.1.5 HDTMA-V sorpsiyonu izoterm modelleri

Bölüm 2.6.5.2’de açıklandığı gibi literatürde bir çok izoterm modeli bulunmaktadır. Çalışmalarımızda iki parametrelili izoterm modelleri olan Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Bu izoterm modelindeki parametreler lineer regresyon yolu ile grafiksel olarak belirlenebilmektedir. Üç parametrelili Redlich-Peterson, Toth gibi izoterm modellerinin çözümü ise grafiksel olarak çözülememekte ve non-lineer regresyon yoluyla parametreler hesaplanabilmektedir.

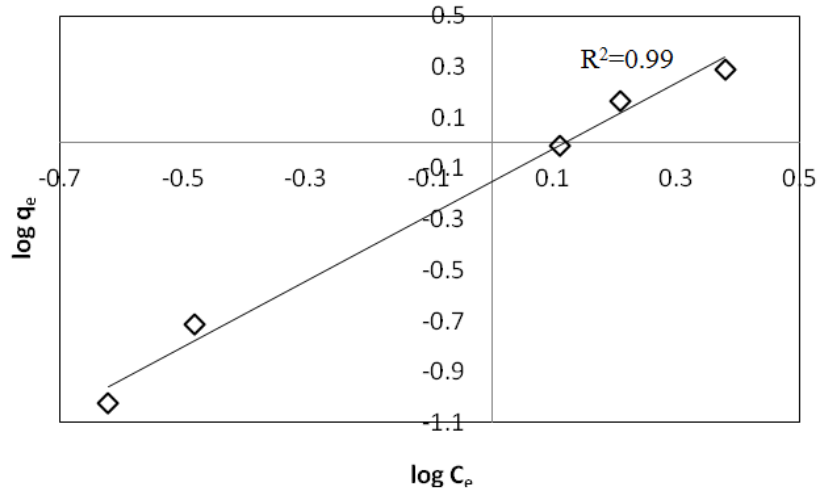
Langmuir izotermi adsorbatın adsorban yüzeyine tek tabaka halinde adsorplanması temeline dayanmaktadır. Eşitlik 2.3’te verilen linearize Langmuir denklemine göre $1/q_e$ ’ye karşı $1/c_e$ grafiği çizildiğinde eğim ve kayım değerlerinden adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_m) ve Langmuir sabiti (b) hesaplanmaktadır. Şekil 4.4 Langmuir izoterm grafiğini göstermektedir.



Şekil 4.4 : HDTMA-V için Langmuir İzoterm Modeli Grafiği
($C_{o, HDTMA}$ =5-100 mmol/L, m_{Na-V} =0,5 g, t =24 h).

Şekil 4.4'e göre, HV kilinin maksimum HDTMA sorpsiyon kapasitesi (Q_m) 0,402 mmol/g, b değeri ise 2,27 L/mmol olarak bulunmuştur.

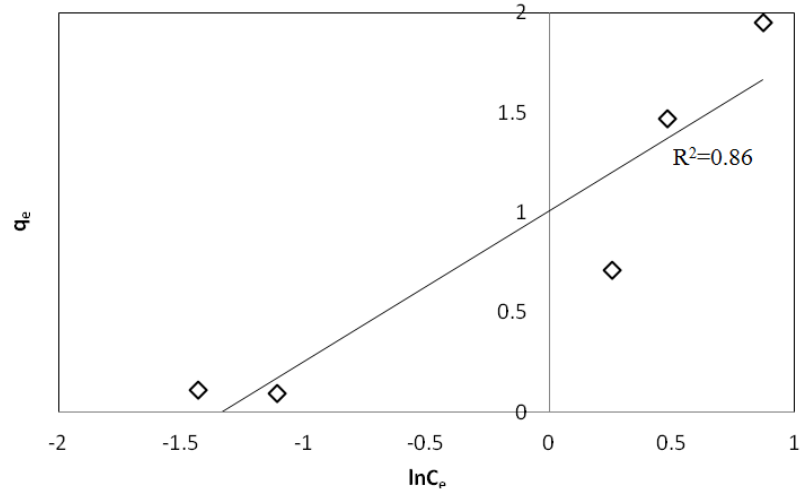
Bölüm 2.6.5.2'de açıkladığı gibi, Freundlich izoterm modelinde ise, heterojen yüzeylerde birden fazla tabakada adsorpsiyonun gerçekleştiği kabul edilmektedir. Freundlich izoterm modelinin lineerleştirilmiş hali Eşitlik 2.5'te belirtildiği gibidir. Eşitlik 2.5'e göre, $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiği çizildiğinde eğim ve kayım değerlerinden n ve K_F sabitleri bulunmaktadır. Şekil 4.5'te Freundlich izoterm modelinin grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.5 : HDTMA-V için Freundlich İzoterm Modeli Grafiği
($C_{0, \text{HDTMA}}=5\text{-}100$ mmol/L, $m_{\text{Na-V}}=0,5$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.5'e göre, n değeri 1,129, K_F değeri ise 0,858 mmol/g olarak bulunmuştur.

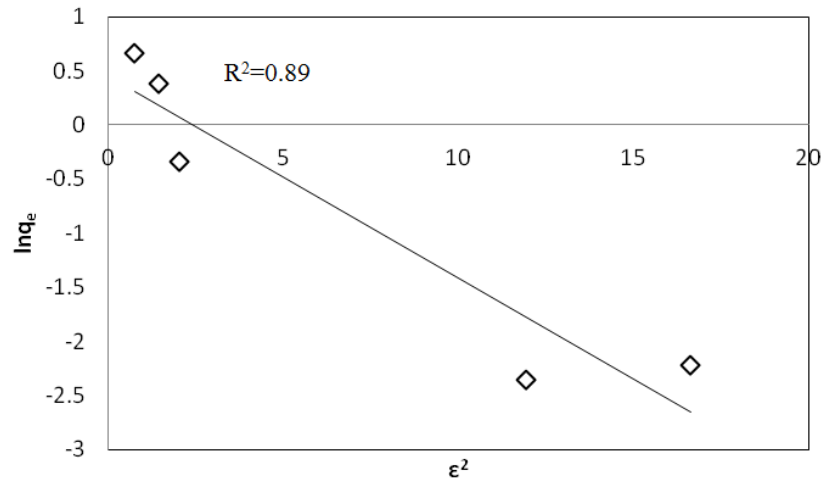
Bölüm 2.6.5.2'de, Eşitlik 2.9'da verilmiş olan Temkin izoterm modeline göre çizilmiş olan $\ln C_e$ 'ye karşı q_e grafiği Şekil 4.6'da gösterildiği gibidir. Grafikten elde edilen eğim RT/b , kayım ise $(RT/b)\ln K_t$ değerlerini vermektedir. Eğim ve kayım değerlerinden b ve K_t sabitleri hesaplanmaktadır.



Şekil 4.6 : HDTMA-V için Temkin İzoterm Modeli Grafiği
($C_{0, \text{HDTMA}}=5\text{-}100$ mmol/L, $m_{\text{Na-V}}=0,5$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.6'a göre, b değeri 0,243, K_t değeri ise 4,104 L/g olarak bulunmuştur.

Bölüm 2.6.5.2'de açıkladığı gibi, Dubinin-Redushkevich izoterm modellemesi için Eşitlik 2.11 kullanılmış ve Şekil 4.7'de verilmiş olan Dubinin-Redushkevich izoterm grafiği ϵ^2 'ye karşı $\ln q_e$ olarak çizilmiştir. Bu grafiğe göre, eğim -B, kayım ise $\ln Q_m$ değerini vermektedir. Eğim ve kayım değerlerinden B ve Q_m değerleri hesaplanmaktadır.



Şekil 4.7 : HDTMA-V için Dubinin-Redushkevich İzoterm Modeli Grafiği
($C_{0, \text{HDTMA}}=5\text{-}100$ mmol/L, $m_{\text{Na-V}}=0,5$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.7'e göre, B değeri 0,181 mmol²/kJ², Q_m değeri ise 1,81 mmol/g olarak bulunmuştur. İzoterm modellerine ait grafiklerden elde edilmiş olan lineer denklemler ve izoterm katsayıları Çizelge 4.5'te toplu olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.5: HDTMA-V sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri
($C_{0, \text{HDTMA}}=5-100 \text{ mmol/L}$, $m_{\text{Na-V}}=0,5 \text{ g}$, $t=24 \text{ h}$).

İzoterm modelleri	Lineer Denklem	İzoterm sabitleri
Langmuir izotermi	$y = 2,487x + 1,097$	$Q_m = 0,402$ $b = 2,267$ $R^2 = 0,95$
Freundlich izotermi	$y = 0,885x - 1,153$	$K_F = 0,858$ $n = 1,129$ $R^2 = 0,99$
Temkin izotermi	$y = 10,19x + 14,39$	$b = 0,243$ $K_t = 4,104$ $R^2 = 0,86$
Dubinin-Redushkevich izotermi	$y = -0,181x + 0,593$	$B = 0,181$ $Q_m = 1,81$ $E = 1,660$ $R^2 = 0,89$

HDTMA-V sorpsiyonu için izoterm modelinin uygunluğuna korelasyon katsayı değerlerinin (R^2) karşılaştırılması ile karar verilmektedir. Langmuir izotermi korelasyon katsayısı 0,95 iken, Freundlich izotermi için korelasyon katsayısı 0,99, Temkin izoterm modelinin korelasyon katsayısı 0,86, Dubinin-Redushkevich izoterm modelininki ise 0,89 olarak hesaplanmıştır. Buna göre, Freundlich izotermi HDTMA-V sorpsiyonu için uygun izoterm modeli olduğu kabul edilmektedir. HDTMA molekülünün Na-V yüzeyine birden fazla tabaka halinde sorpsiyonunun gerçekleştiği sonucuna ulaşılmaktadır.

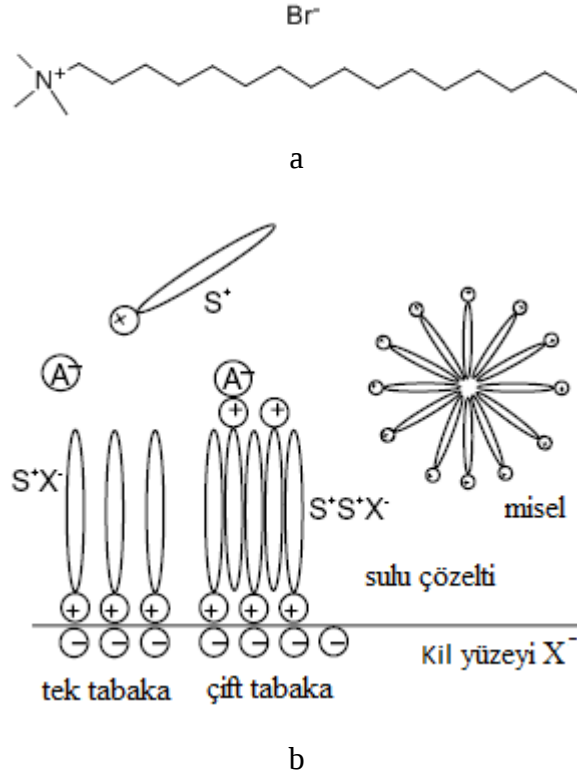
Wingenfelder ve diğ. (2006) yaptığı çalışmada, HDTMA'nın zeolit yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir izoterm modeline uygun çıkmasına rağmen, yapmış olduğumuz çalışma sonucunda vermikülit yüzeyine adsorpsiyonu Freundlich izoterm modeline uygun çıktığı bulunmuştur [86].

4.1.1.6 HDTMA konsantrasyonu etkisi

Vermikülit adsorpsiyon denemelerinde kullanılacak uygun HDTMA konsantrasyonunu bulmak amacıyla Bölüm 3.2.1.5'te belirtildiği gibi değişik konsantrasyonlarda HDTMA çözeltileri hazırlanarak bor adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Şekil 4.10'da ölçümler sonucunda elde edilen verilerin HDTMA konsantrasyonuna karşılık adsorpsiyon yüzdesi verilmektedir.

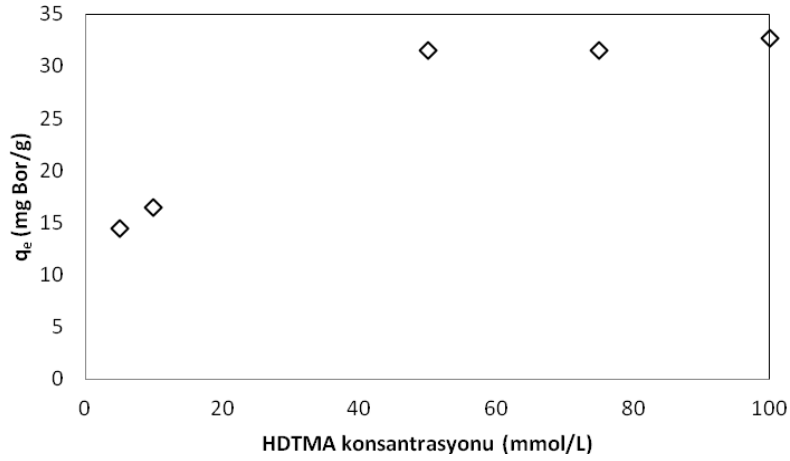
Şekil 4.8'de gösterildiği gibi, HDTMA konsantrasyonu, misel oluşumunun fark edildiği konsantrasyon olan kritik misel konsantrasyonuna eşit veya daha az olursa HDTMA katı yüzeyine tek tabaka olarak adsorplanmaktadır. HDTMA

konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonundan daha fazla olduğunda, HDTMA molekülü Na-V yüzeyine pozitif yüklü hidrofilik kısmından bağlanarak önce tek tabaka oluşturur, daha sonra çözeltide fazla miktarda bulunan HDTMA molekülleri ile hidrofobik zincirlerinden birleşerek çift tabaka oluşturmaktadır. Bu sebeple, çözelti içinde HDTMA molekülünün pozitif yüklü kısmı kalmakta ve negatif yüklü HV yüzeyi pozitif yüzey yüküne dönüştürülerek anyonların çözeltiden uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır [87].

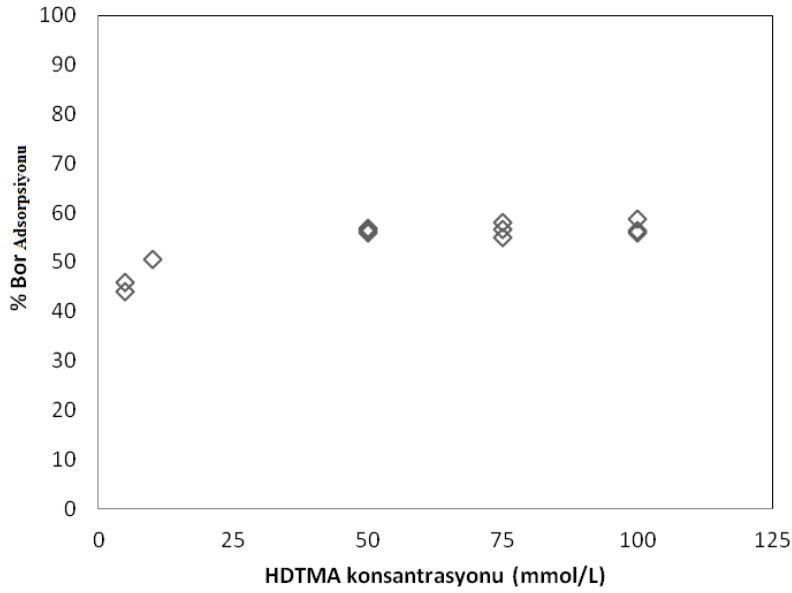


Şekil 4.8 : a) HDTMA molekül şekli, b) HDTMA-Kil Oluşum Mekanizması [87].

Çözelti içinde bulunan HDTMA moleküllerinin bir kısmı adsorban yüzeyindeki Na⁺ iyonları ile iyon değişimi yapmaya yönelmekte, bir kısmı ise çözelti içerisindeki B(OH)₄⁻ iyonunu pozitif yüklü kısmından elektrostatik etkileşimle tutmaya yönelmektedir. HDTMA konsantrasyonu, kritik misel konsantrasyonunu geçtikten sonra önce kil yüzeyinde çift tabaka oluşmakta, daha sonra bu çift tabaka üzerine borat iyonunun adsorpsiyonu gerçekleşmektedir.



Şekil 4.9 : HDTMA-B-V için Sorpsiyon-HDTMA Konsantrasyonu Grafiği
($c_{0,B}=450$ ppm, $c_{0,HDTMA}=5-100$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 3,5-4, $t=24$ h).

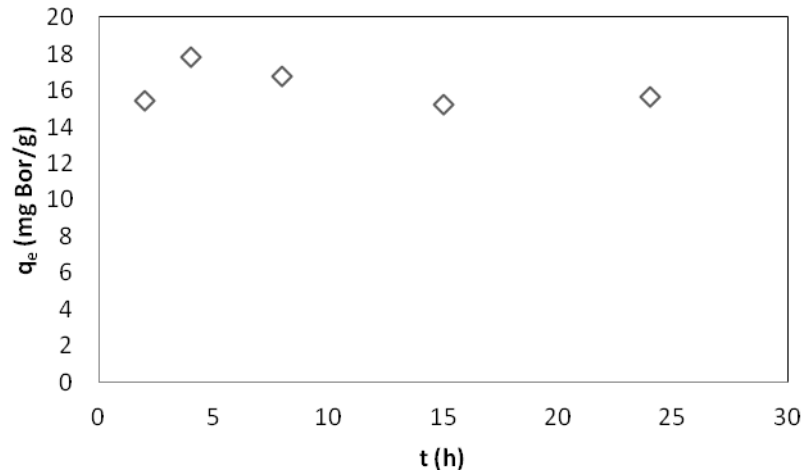


Şekil 4.10 : HDTMA-B-V için (%)Sorpsiyon-HDTMA Konsantrasyonu Grafiği
($c_{0,B}=450$ ppm, $c_{0,HDTMA}=5-100$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 3,5-4, $t=24$ h).

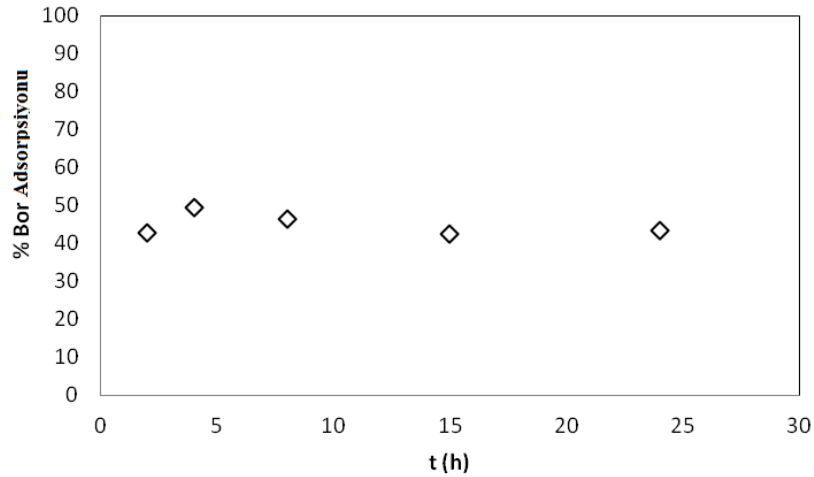
Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da belirtildiği üzere, bor adsorpsiyonu HDTMA konsantrasyonunun artması ile artış göstermiş ve 50 mmol/L HDTMA konsantrasyonundan itibaren değişim göstermemiştir. Bu nedenle, 50 mmol/L HDTMA konsantrasyonunun bor adsorpsiyonunun gerçekleşmesi için yeterli miktar olduğu kabul edilmiş ve daha sonraki denemelerde bu konsantrasyon sabit tutularak çalışılmıştır. Şekil 4.6’da 50 mmol/L HDTMA konsantrasyonunda vermikülit kilinin bor tutma kapasitesi 31,5 mg/g olarak elde edilmiştir. Şekil 4.10’da belirtildiği üzere, vermikülit kilinin bor tutma yüzdesi ise %56,4 olarak gözlemlenmiştir.

4.1.1.7 HDTMA-V temas süresi etkisi

Bölüm 3.2.1.6’da açıklandığı gibi adsorpsiyon denemelerinin gerçekleştirileceği uygun temas süresinin bulunması amacıyla 2, 4, 8, 15 ve 24 saat süreyle adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.11’de 1 gram adsorbanın tuttuğu bor miktarının zamanla değişimi olarak belirtilmiştir.



Şekil 4.11 : HDTMA-B-V için Sorpsiyon-Temas Süresi Grafiği
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, $t=2-24$ h).



Şekil 4.12 : HDTMA-B-V için (%)Sorpsiyon-Temas Süresi Grafiği
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, $t=2-24$ h).

Denemelerde kullanılacak uygun temas süresi belirlenirken adsorpsiyonun tamamlandığı, adsorbanın daha fazla maddeyi yüzeyinde tutamadığı süre temel alınmıştır. Şekil 4.11’den de görüleceği gibi, birim gram adsorbanın tuttuğu bor miktarı 15 saatte yaklaşık olarak 15 mg/g olarak elde edilmiş ve 15 saaten itibaren adsorbanın bor tutma kapasitesinde değişim göstermemiştir. Şekil 4.12’de de

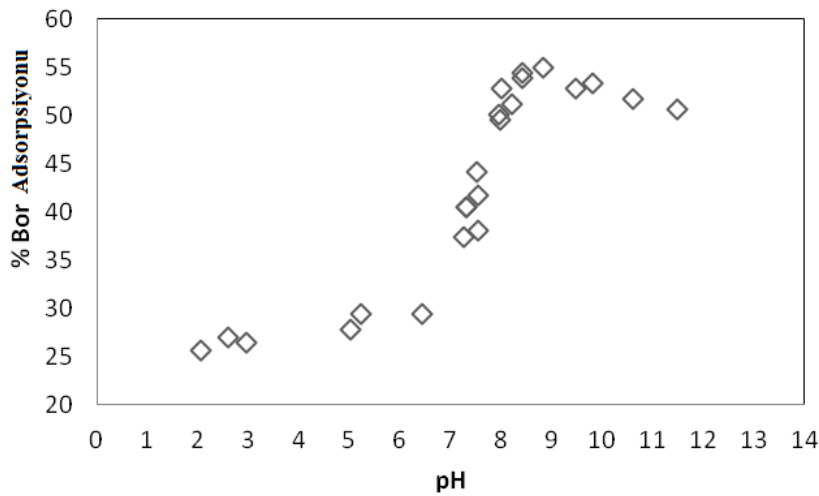
adsorbanın bor tutma yüzdesi verilmiştir. Vermikülit kili için 15 saatte elde edilen bor tutma yüzdesi ise yaklaşık olarak %43'tür. Bu nedenle, uygun temas süresi 15 saat olarak belirlenmiş ve yapılan denemelerde bu süre kullanılmıştır.

Literatürde yapılmış olan çalışmalara göre, kullanılan adsorbana bağlı olarak bor giderimi için farklı temas süreleri bulunmuştur. Karahan ve diğ. (2006) bentonit, sepiolit gibi kil minerallerinin nonilamonyum klorür ile modifiye edilmesi ile yapmış oldukları çalışmada bor giderimi için temas süresi 3 saat olarak bulunmuştur [72]. Öztürk ve diğ. (2005) uçucu kil kullanılarak yaptıkları ve Kavak'ın kalsine edilmiş alunit kullanılarak yapmış oldukları çalışmalarda bor giderimi için temas süresi 48 saat olarak bulunmuştur [88, 89].

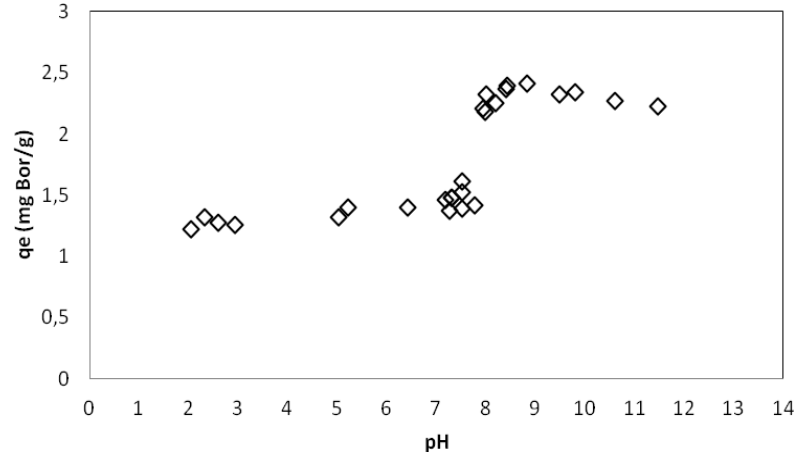
4.1.1.8 HDTMA-V pH etkisi

Denemelerde kullanılacak uygun pH değerinin bulunması Bölüm 3.2.1.7'de belirtildiği gibi 5 ppm Bor çözeltisinin, 50 mmol/L HDTMA çözeltisi ve 0,5 g Na-V değişik pH değerlerine ayarlanarak 15 saat süreyle çalkalanması ile gerçekleştirilmiştir.

pH denemesinde düşük bor konsantrasyonu kullanılmasının nedeni, pH değişiminin daha rahat gözlenmesidir. pH'ın sorpsiyon üzerine olan limitleyici etkisi, $B(OH)_3/B(OH)_4^-$ çözeltisinin düşük tampon kapasitesine sahip olmasına dayanmaktadır [87]. Tampon kapasitesi, pH değişimi ile ters orantılı olduğundan tampon kapasitesindeki düşüş pH farkının artmasına neden olmaktadır.



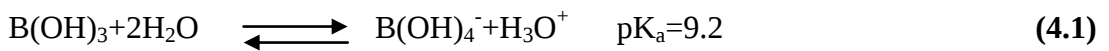
Şekil 4.13 : HDTMA-B-V için (%)Sorpsiyon-pH Grafiği
($C_{0,B}=5$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 2-12, t=15 h).



Şekil 4.14 : HDTMA-B-V için Sorpsiyon-pH Grafiği
($C_{0,B}=5$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 2-12, t=15 h).

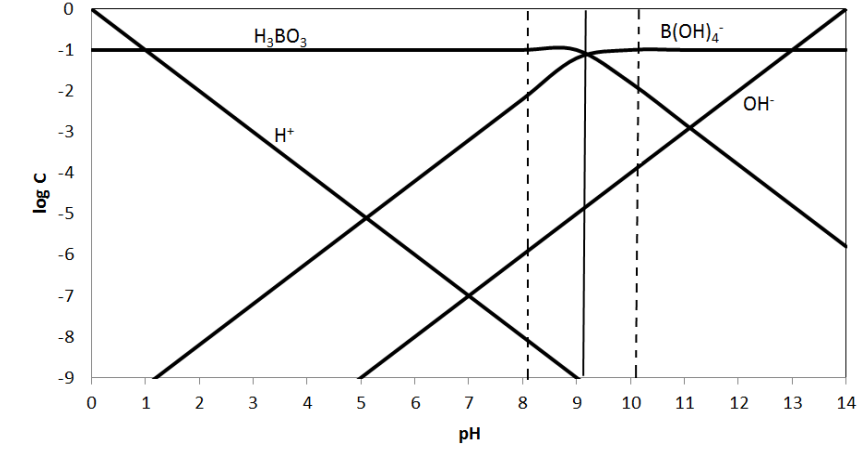
Yapılan ölçümler sonucunda Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te belirtilen pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi grafikleri elde edilmiştir. Bu grafiklere göre, pH artışının bor adsorpsiyonunda artışa neden olduğu görülmüştür. Bor adsorpsiyonu pH 7'ye kadar çok fazla bir değişim göstermezken, pH 7 civarında artışa geçmiş ve pH 9'dan itibaren adsorpsiyonda bir miktar düşüş gözlenmiştir. Buna göre, HDTMA varlığında vermikülit kilinin bor adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin 8,5-9 aralığında olduğu belirlenmiştir.

Borik asit zayıf bir asittir ve sulu çözeltide Eşitlik 4.1'e göre dissosiyeye olmaktadır [87].



Şekil 4.15'te borik asit ve borat iyonunun pH'a bağlı değişimi gösterilmektedir. pH 7'nin altında bor $B(OH)_3$ formunda bulunmakta ve HDTMA molekülüne elektrostatik olarak bağlanamamaktadır. Şekil 4.13'te görüldüğü gibi pH 7'ye kadar olan bölgede bor adsorpsiyonu bu nedenle düşük ve sabit olarak gerçekleşmiştir. Bu bölgede yaklaşık %25'lerde gerçekleşen bor adsorpsiyonunun nedeni, Bölüm 4.1.4.1'de açıklandığı üzere vermikülit yüzeyine HDTMA bağlanması Freundlich izoterm modeline göre gerçekleşmekte ve bu nedenle HDTMA ile kaplanmamış yüzey bölgeleri bulunabilmekte ve HDTMA ile kaplanmamış yüzey bölgelerinin (SOH), $B(OH)_3$ ile adsorpsiyonu sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir. Şekil 4.15'te görüldüğü gibi, pH 7'nin üzerindeki değerlerde $B(OH)_3$ 'ün konsantrasyonu azalmakta, buna karşılık olarak $B(OH)_4^-$ iyonunun konsantrasyonu artmaktadır.

pH'ın artmasıyla ortamdaki $B(OH)_4^-$ iyonu konsantrasyonu arttıkça, HDTMA molekülüne elektrostatik olarak bağlanması arttığından bor adsorpsiyonunda da artış görülmektedir. Bu durum, Şekil 4.15'te belirtilmiş olan tür dağılım diyagramı ile uygunluk göztermektedir. pH 10'dan itibaren bor adsorpsiyonunda bir miktar düşüşün görülmesi ise, $B(OH)_4^-$ iyonunun giderek artan miktardaki OH^- iyonu ile olan HDTMA molekülüne bağlanma rekabetine dayanmaktadır.



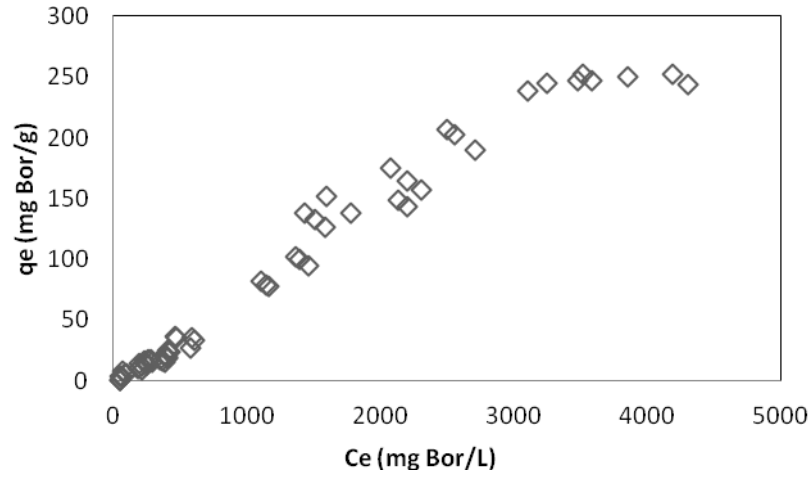
Şekil 4.15 : Borik Asit'in pH'a Bağlı Tür Dağılım Diyagramı.

Şekil 4.13'e göre maksimum bor tutma yüzdesi %54 civarında iken, Şekil 4.14'te belirtilen grafiğe göre maksimum bor tutma kapasitesi 2,40 mg/g olduğu gözlemlenmiştir.

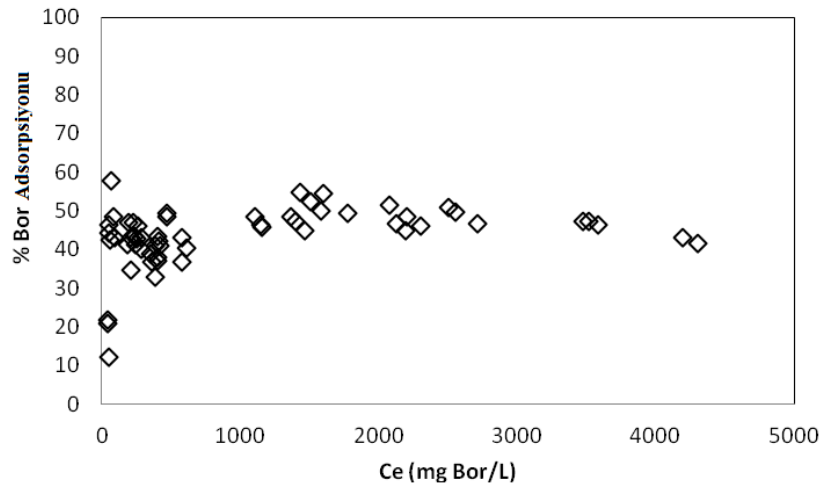
Literatürde , pH'ın bor giderimine olan etkisinin incelendiği çalışmalarda bazık alanda genellikle pH 8,5-10 aralığında en yüksek bor gideriminin elde edildiği bulunmuştur [67,72,89].

4.1.1.9 HDTMA-V izoterm denemesi

İzoterm denemelerinde değişik konsantrasyonlardaki bor çözeltileri Bölüm 3.2.1.8'de belirtildiği şekilde kullanılarak denemeler yapılmıştır. Şekil 4.16'da çözeltilde kalan bor miktarına karşılık bir gram adsorbanın adsorpladığı bor miktarı gösterilmiştir.



Şekil 4.16 : HDTMA-B-V için Sorpsiyon-İzoterm Grafiği
($C_{0,B}=50-8000$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, $t=15$ h).

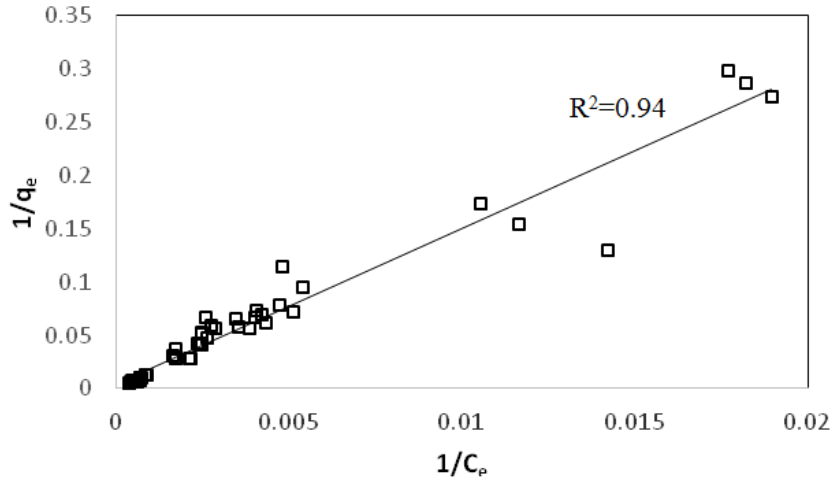


Şekil 4.17 : HDTMA-B-V için (%)Sorpsiyon-İzoterm Grafiği
($C_{0,B}=50-8000$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, $t=15$ h).

Şekil 4.16’da görüldüğü üzere, düşük başlangıç konsantrasyonlarında bir gram adsorbanın tuttuğu bor miktarı düşükken, başlangıç konsantrasyonu arttıkça bir gram adsorbanın tuttuğu madde miktarında artış gözlenmiştir. İzoterm denemesi, adsorbanın daha fazla madde adsorplayamayacağı konsantrasyona kadar devam ettirilmiştir. Şekil 4.16’da verilen izoterm grafiğinde vermikülit kilinin tuttuğu bor miktarı yaklaşık olarak 250 mg/g değerinde sabit kalmıştır. Şekil 4.17’de görüldüğü gibi vermikülit kili için bor tutma yüzdesi %50 civarında gerçekleşmiştir.

4.1.1.10 HDTMA-V izoterm modelleri

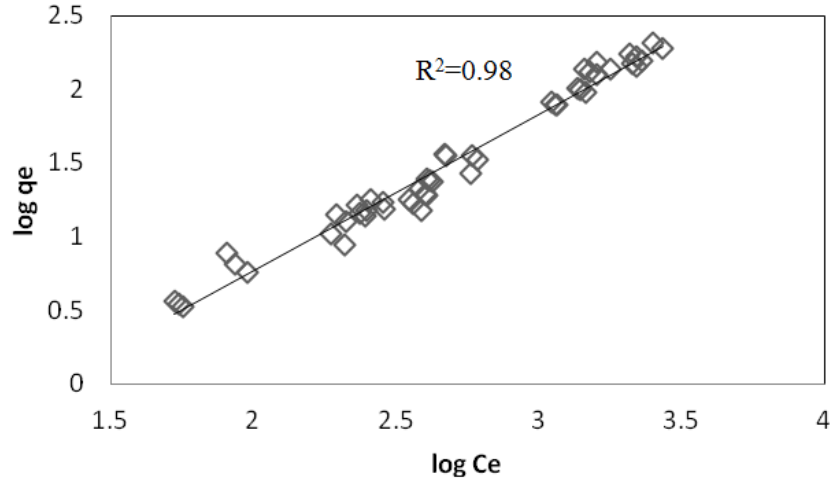
Bor adsorpsiyonunun HV yüzeyinde gerçekleştiği izoterm modelinin belirlenmesi amacıyla Langmuir ve Freunlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Bölüm 2.6.5.2’de açıklandığı şekilde Eşitlik 2.3 kullanılarak $1/c_e$ ’ye karşı $1/q_e$ grafiği çizilmiş ve lineerleştirilmiş Langmuir izoterm modelinin bilinmeyenleri olan Q_m ve b değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.18’de Langmuir izoterm model grafiği verilmektedir.



Şekil 4.18 : HDTMA-B-V için Langmuir İzoterm Modeli Grafiği
($C_{0,B}=50-8000$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, $t=15$ h).

Şekil 4.18’e göre hesaplanmış olan HDTMA-V için maksimum bor tutma kapasitesi 217,39 mg/g, Langmuir sabiti olan b ise 0,31 L/g olarak hesaplanmıştır.

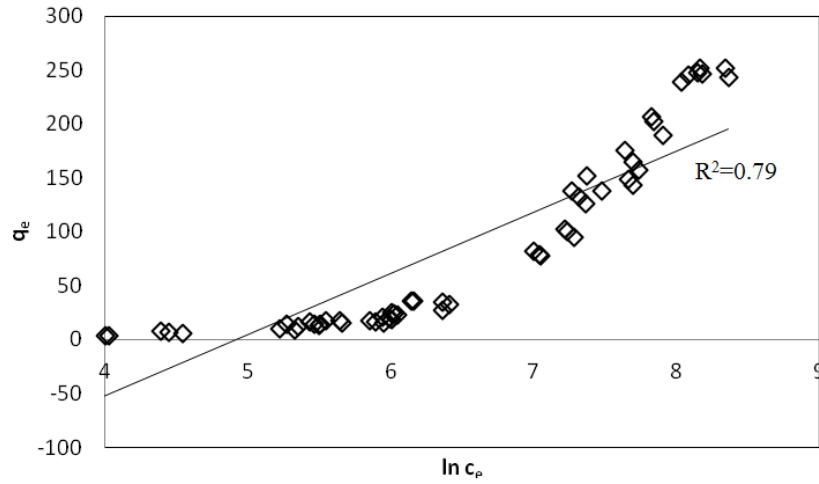
Freundlich izoterm modeli ise Bölüm 2.6.5.2’de belirtilmiş olan Eşitlik 2.5’e göre $\log c_e$ ’ye karşı $\log q_e$ grafiği çizilerek elde edilmiştir. Şekil 4.19’da Freundlich izoterm model grafiği verilmektedir.



Şekil 4.19 : HDTMA-B-V için Freundlich İzoterm Modeli Grafiği
($C_{0,B}=50-8000$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, t=15 h).

Şekil 4.19'a göre hesaplanan n değeri 0,94 ve K_F değeri 0,043 mg/g olarak bulunmuştur.

Bölüm 2.6.5.2'de, Eşitlik 2.9'da verilmiş olan Temkin izoterm modeline göre çizilmiş olan $\ln c_e$ 'ye karşı q_e grafiği Şekil 4.20'de gösterildiği gibidir. Grafikten elde edilen verilerden eğim ve kayım değerleri kullanılarak b ve K_t sabitleri hesaplanmaktadır.

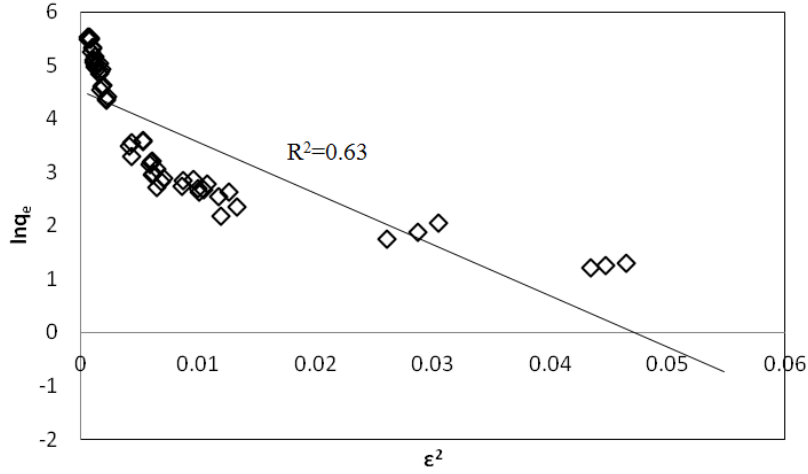


Şekil 4.20 : HDTMA-B-V için Temkin İzoterm Modeli Grafiği
($C_{0,B}=50-8000$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, t=15 h).

Şekil 4.20'e göre hesaplanan b değeri 0,044 ve K_t değeri 0,0073 L/g olarak bulunmuştur.

Bölüm 2.6.5.2'de açıkladığı gibi, Dubinin-Redushkevich izoterm modellemesi için Eşitlik 2.11 kullanılmış ve Şekil 4.21'de verilmiş olan Dubinin-Redushkevich

izoterm grafiği ϵ^2 'ye karşı $\ln q_e$ olarak çizilmiştir. Bu grafiğe göre, eğim -B, kayım ise $\ln Q_m$ değerini vermektedir. Eğim ve kayım değerlerinden B ve Q_m değerleri hesaplanmaktadır.



Şekil 4.21 : HDTMA-B-V için Dubinin-Redushkevich İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, t=15 h).

Şekil 4.21'e göre hesaplanan B değerı 95,652 mmol²/kJ² ve Q_m değerı 91,049 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.6: HDTMA-B-V sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, t=15 h).

İzoterm modelleri	Lineer Denklem	İzoterm sabitleri
Langmuir izotermi	$y=14,58x+0,0046$	$Q_m = 217,40$ $b = 0,315$ $R^2 = 0,94$
Freundlich izotermi	$y=1,065x-1,365$	$K_F = 0,043$ $n = 0,94$ $R^2 = 0,98$
Temkin izotermi	$y=56,81-279,54$	$b = 0,044$ $K_t = 0,0073$ $R^2 = 0,79$
Dubinin-Redushkevich izotermi	$y=-95,65x+4,511$	$B = 95,65$ $Q_m = 91,50$ $E = 0,072$ $R^2 = 0,63$

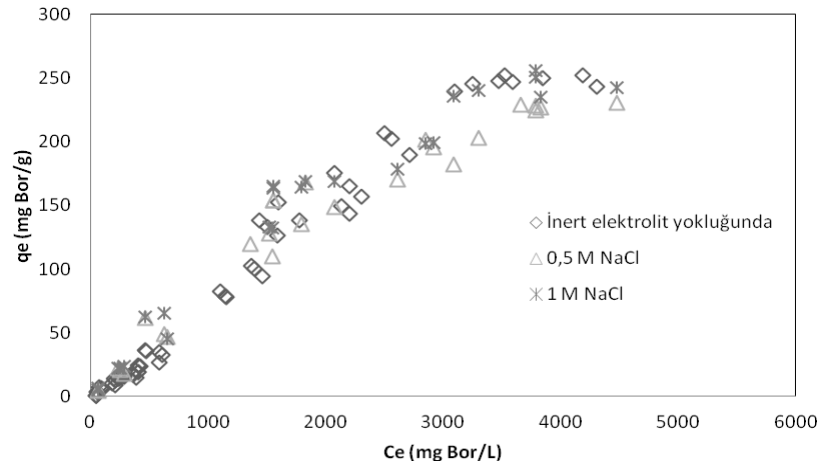
Çizelge 4.6'da izoterm model parametreleri ve izoterm modellerine ait lineer denklemler verilmiştir. Korelasyon katsayıları (R^2) ise Langmuir için 0,94, Freundlich için 0,98, Temkin izoterm modeli için 0,79 ve Dubinin-Redushkevich izoterm modeli için 0,63 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, HDTMA-V yüzeyine

bor adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uygunluk gösterdiği ve birden fazla tabaka oluşturacak şekilde adsorpsiyonun gerçekleştiği gözlenmiştir.

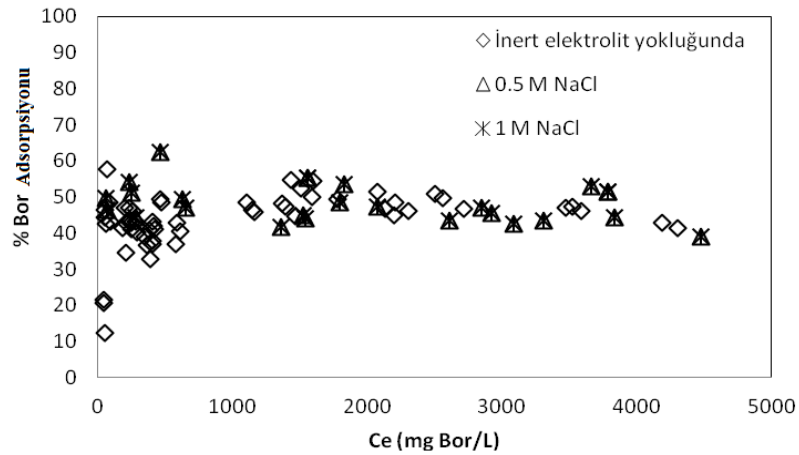
Nonilamonyum klorür ile modifiye edilmiş olan bentonit, sepiolit kullanılarak yapılmış olan çalışmalarda Freundlich izoterm modelinin bor adsorpsiyonu için uygun model olduğu sonucuna ulaşılmıştır [72].

4.1.1.11 HDTMA-V inert elektrolit etkisi

Bölüm 3.2.1.9’da belirtildiği şekilde NaCl tuzunun inert elektrolit olarak kullanıldığı denemelerde iyonik kuvvetin HDTMA varlığında bor adsorpsiyonuna olan etkisi incelenmiştir. Ortamda inert elektrolit yokluğunda, 0,5 ve 1M inert elektrolit varlığında vermikülit kilinin bor tutma kapasitesi Şekil 4.22’de gösterilmiştir.



Şekil 4.22 : HDTMA-B-V için Sorpsiyon-İnert Elektrolit Etkisi Grafiği
($C_{0,B}=50-8000$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $M_{NaCl}=0,5-1$ M, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, t=15 h).



Şekil 4.23 : HDTMA-B-V için (%)Sorpsiyon-İnert Elektrolit Etkisi Grafiği
($C_{0,B}=50-8000$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $M_{NaCl}=0,5-1$ M, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, t=15 h).

Şekil 4.23'te inert elektrolit yokluğunda ve inert elektrolit varlığında vermikülit kilinin bor tutma yüzdesi verilmiştir.

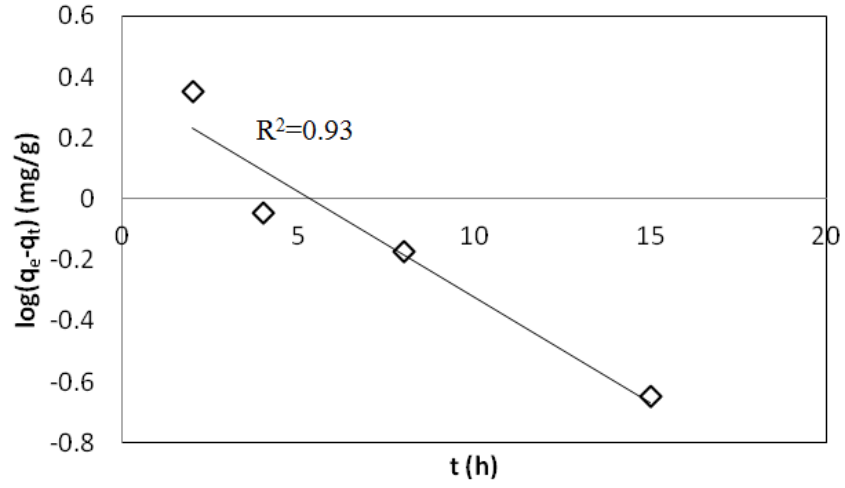
Yapılan denemeler sonucunda, iyonik kuvvetin bor adsorpsiyonuna etkisinin olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, iyonik kuvvetin artırılmasına karşın bor adsorpsiyonunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 4.22'de verilmiş olan izoterm grafiklerinde inert elektrolit yokluğunda ve varlığında vermikülit kilinin bor tutma kapasitesinin 250 mg/g civarında olduğu ve Şekil 4.23'te bor tutma yüzdelерinin de ortamda inert elektrolit olmasına rağmen %50 civarında kaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, NaCl çözelti ortamına eklendiğinde Cl^- iyonları oluşmakta ve pozitif yüklü HDTMA molekülüne bağlanmaya çalışmaktadır. Ancak Cl^- iyonlarının HDTMA molekülüne bağlanma isteği $B(OH)_4^-$ iyonlarının bağlanmasına göre daha düşüktür. $B(OH)_4^-$ iyonu büyük yapıya sahiptir ve HDTMA gibi büyük yapıli başka bir iyon ile etkileştiğinde daha kararlı yapı oluşturmaktadır. Bu nedenle, yapılan denemelerde ortama inert elektrolit katılmasının bor adsorpsiyonu üzerinde etki göstermemekte olduğu gözlenmiştir.

Wei ve diğ. (2011) yapmış oldukları çalışmada, NaCl kullanılarak N-metil-D-glukamin ile modifiye edilmiş kitosan adsorbanının bor adsorpsiyonu üzerine inert elektrolit etkisi incelendiğinde NaCl varlığının bor adsorpsiyonuna etkisinin olmadığı sonucuna ulaşılmıştır [90].

4.1.1.12 HDTMA-V adsorpsiyon kinetiğı

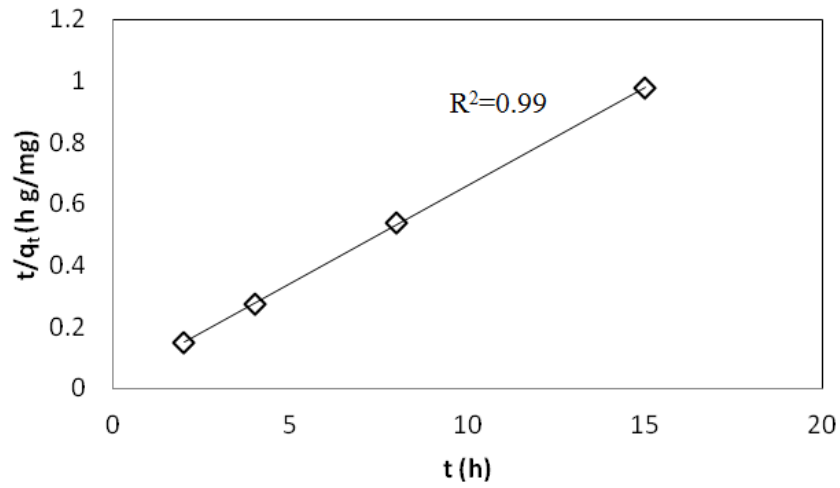
Vermikülit kilinin bor adsorpsiyon kontrol mekanizmasını daha iyi açıklayabilmek için adsorpsiyon kinetiğı incelenmektedir. Bölüm 2.6.5.3'te açıklandığı gibi literatürde en çok kullanılan kinetik eşitliklerden Lagergren eşitliğı, yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliğı, partikül içi difüzyon eşitliğı ve Elovich eşitliğı adsorpsiyon kontrol mekanizmasının belirlenmesi için kullanılmaktadırlar.

Eşitlik 2.20'de verilen Lagergren eşitliğine göre t'ye karşı çizilen $\log(q_e - q_t)$ grafiğı Şekil 4.24'te gösterilmiştir.



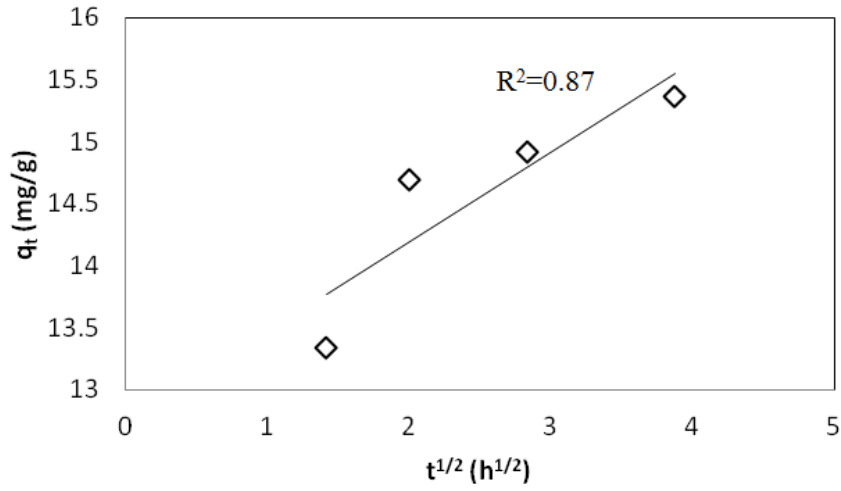
Şekil 4.24 : HDTMA-B-V için Lagergren Kinetik modeli
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, $t=2-24$ h).

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli Eşitlik 2.21’de verilmekte ve t ’ye karşı t/q_t grafiği Şekil 4.25’te gösterilmektedir.



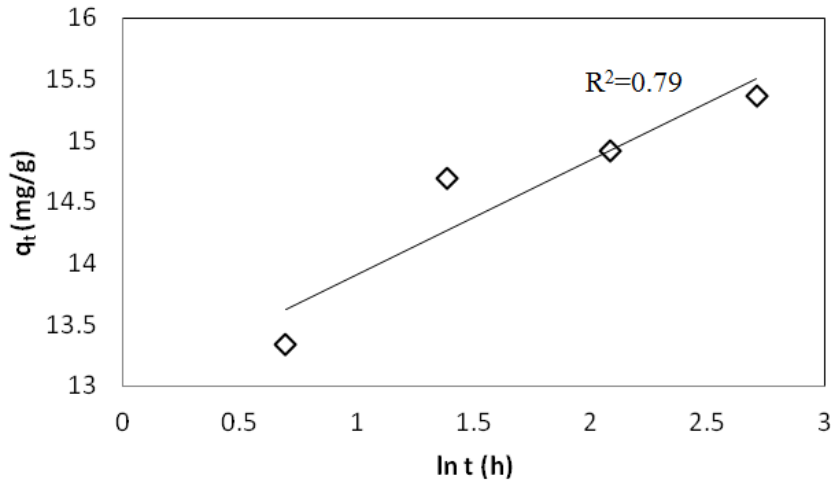
Şekil 4.25 : HDTMA-B-V için Yalancı İkinci Dereceden Kinetik modeli
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, $t=2-24$ h).

Partikül içi difüzyon modeli ise Eşitlik 2.22’de belirtildiği gibidir ve $t^{1/2}$ ’ye karşı çizilen q_t grafiği Şekil 4.26’da gösterildiği gibidir.



Şekil 4.26 : HDTMA-B-V için Partikül içi Difüzyon modeli
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, $t=2-24$ h).

Son olarak da Elovich kinetik modeli incelenmiş ve $\ln t$ değerlerine karşı çizilen q_t değerleri Şekil 4.27’de gösterilmiştir.



Şekil 4.27 : HDTMA-B-V için Elovich modeli
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 8,5-9, $t=2-24$ h).

Şekil 4.24, Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de verilen grafiklere göre hesaplanan k_1 , k_2 , hesaplanan q_e değerleri, k_{int} , β ve α değerleri ve grafiklerin korelasyon katsayıları Çizelge 4.7’de verilmektedir.

Çizelge 4.7 : HDTMA-B-V adsorpsiyonunun kinetik parametreleri.
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,HDTMA}=50$ mmol/L, $m_{Na-V}=0.5$ g, pH= 8.5-9, $t=2-24$ h).

Kinetik modelleri	Lineer Denklem	Kinetik sabitleri
Lagergren eşitliği	$y=-0,069x+0,373$	$k_1 = 0,159$ $q_{e,hesap.} = 2,359$ $R^2 = 0,93$
Yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlik	$y=0,064x+0,021$	$k_2 = 0,190$ $q_{e,hesap.} = 15,674$ $R^2 = 0,99$
Elovich eşitliği	$y=0,93x+12,97$	$\alpha = 1,123 \times 10^6$ $\beta = 0,935$ $R^2 = 0,87$
Partikülü difüzyon modeli eşitliği	$y=0,72x+12,75$	$k_{int} = 0,722$ $c = 12,747$ $R^2 = 0,79$

Çizelge 4.7’de de belirtildiği gibi, kinetik eşitliklerin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliğin korelasyon katsayısı 0,99 iken, Lagergren eşitliğinininki 0,93 olarak bulunmuştur. Elovich ve partikül içi difüzyon modellerinin korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,87 ve 0,79 olarak hesaplanmıştır. Buna göre, bor adsorpsiyonu için en uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu kabul edilmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlikte hesaplanan q_e değeri 15,674 olarak bulunmuş ve deneysel olarak bulunan q_e değeri 15,583 mg/g ile uygunluk göstermiştir. Vermikülit kilinin HDTMA yüzey aktif maddesi varlığında bor adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiğinden partikül içi difüzyon modelinin hız belirleyici basamak olmadığı, diğer basamakların hız belirleyici basamaklar olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Literatürde çeşitli adsorbanlar kullanılarak yapılmış olan bor adsorpsiyonu çalışmalarında da yalancı ikinci dereceden kinetik modelin bor adsorpsiyon mekanizmasına uygunluk gösterdiği belirtilmiş ve yapılan deneysel çalışmanın literatür verileri ile uygunluk gösterdiği gözlemlenmiştir. Çizelge 4.8’de kullanılan adsorbanlar ve yalancı ikinci dereceden kinetik denklemi hız sabiti (k_2) ve korelasyon katsayısı (R^2) verilmiştir [91-93].

Çizelge 4.8 : Farklı adsorbanlar kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonu hız sabitleri [91-93].

Adsorban	$k_2(\text{g/mgdk})$	R^2
Uçucu kül	2.85×10^4	0.98
Siral 5	0.252	0.99
ATG*	0.038	0.99
Si-MG*	0.116	0.99

ATG: Amine-modified tannin gel
Si-MG: Silica-supported N-methyl-D-glucamine

4.1.1.13 HDTMA-V adsorpsiyon termodinamiği

Sıcaklığa bağlı yapılan adsorpsiyon çalışması, adsorpsiyon boyunca gerçekleşen entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişiklikleri ile ilgili bilgi vermektedir. ΔH° değeri Bölüm 2.6.5.4’te verilmiş olan Eşitlik 2.25 kullanılarak hesaplanmıştır. ΔG° değerini hesaplamak için kullanılacak olan K değeri Eşitlik 2.26 kullanılarak hesaplanmış ve bulunan K değeri Eşitlik 2.27’de yerine yazılarak ΔG° değeri elde edilmiştir. ΔS° değeri ise Eşitlik 2.25 ve Eşitlik 2.27 kullanılarak hesaplanmış olan ΔH° ve ΔG° değerlerinin Eşitlik 2.28’de yerlerine konmasıyla elde edilmiştir. ΔH° , ΔG° ve ΔS° değerlerinin hesaplanmasında ideal gaz sabiti (R) $8,314 \times 10^{-3}$ kJ/molK olarak kullanılmıştır. Literatürde bor adsorpsiyon termodinamik çalışmaları baz alınarak seçilen sıcaklık değerlerinde (25, 45 ve 60 °C) gerçekleştirilmiş olan adsorpsiyon denemelerine ait vermikülit adsorbanının bor tutma kapasitesi ve bor tutma yüzdesi Çizelge 4.9’da verilmektedir [66, 73].

Çizelge 4.9 : HDTMA varlığında farklı sıcaklıklarda Na-V yüzeyine bor adsorpsiyonu.

T (°C)	25	45	60
q_e (mg/g)	16,518	18,085	19,888
% Bor ads.	43,092	47,178	51,884

Çizelge 4.10’da 25, 45 ve 60 °C’de gerçekleştirilmiş denemeler sonucunda Eşitlik 2.25, Eşitlik 2.27 ve Eşitlik 2.28 kullanılarak hesaplanmış olan termodinamik parametreler verilmektedir.

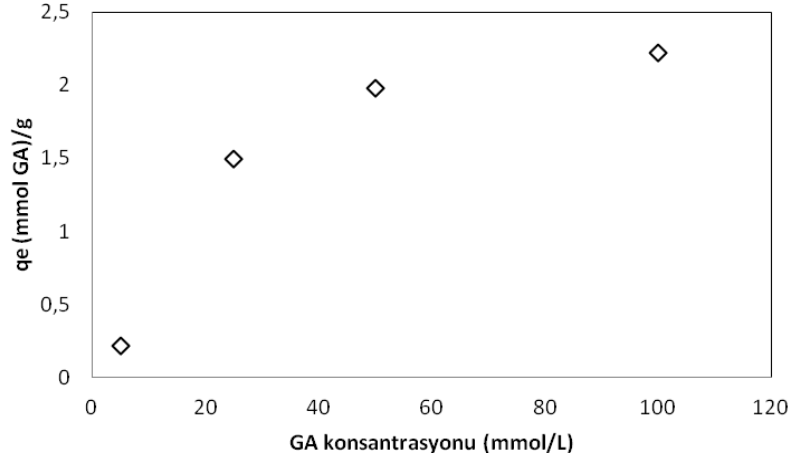
Çizelge 4.10 : HDTMA varlığında Na-V üzerine bor adsorpsiyonu termodinamik parametreleri.

T (K)	K	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
298	0,757	3,956	0,689	10,962
313	0,893		0,294	11,699
333	1,078		-0,209	12,506

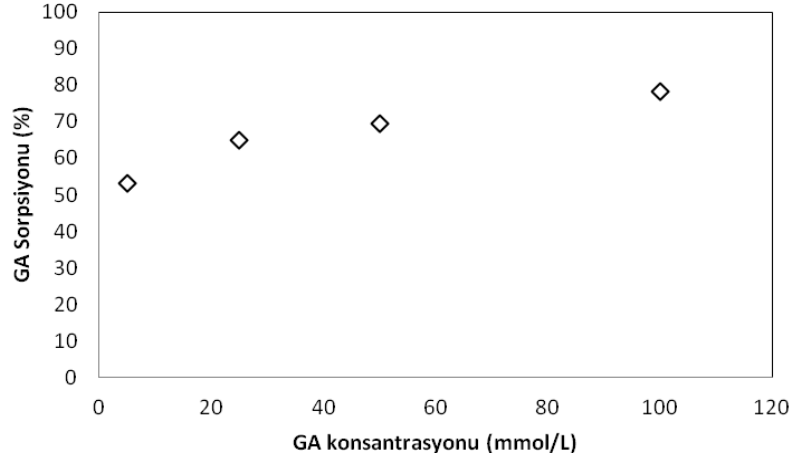
HV kilinin HDTMA yüzey aktif maddesi varlığında bor adsorpsiyonu ΔH° değerinin pozitif çıkmasından dolayı endotermik olarak gerçekleşmektedir. Bu adsorpsiyonun ısı artışı ile arttığının göstergesidir. Sıcaklığın artması denge sabiti değerinde artışa sebep olmuştur. Bu durum, sıcaklık arttıkça bor adsorpsiyonunun artmasıyla açıklanabilmekte ve adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. ΔG° değerinin sıcaklık arttıkça düşmesi ve en sonunda negatif değere ulaşması sıcaklık artışının adsorpsiyonunun daha kolay gerçekleşmesi ile sonuçlanmakta olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔG° değerlerinde adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmezken, yüksek sıcaklıkta negatif ΔG° değeri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. ΔS° değerinin pozitif çıkması çözelti fazına göre adsorban/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını göstermektedir [94]. Literatürde endotermik olarak gerçekleşen Bor adsorpsiyonu çalışmaları bulunmakta ve deneysel verinin literatür verileriyle uygunluk gösterdiği görülmektedir [92,93,95]. ΔG° değerinin 25 ve 45 °C’de pozitif değerde çıkması reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini ancak sıcaklığın 60 °C’ye çıkarılmasıyla reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşebildiğini göstermektedir.

4.1.1.14 GA sorpsiyonu

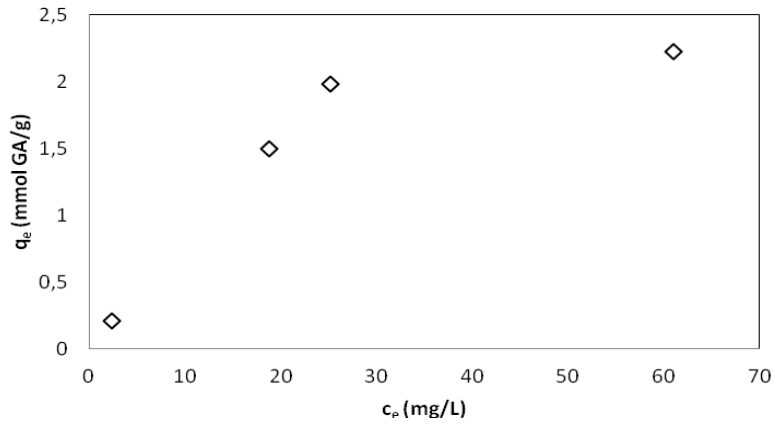
Bölüm 3.2.1.12’de açıklanmış olan denemeler sonucunda GA molekülünün Na-V yüzeyine sorpsiyonu incelenmiştir. GA sorpsiyon yüzdeleri başlangıç çözeltilerine ve sorpsiyon işleminden sonra elde edilen süzüntülere TOC analizi yapılarak elde edilmiştir. Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’da Na-V yüzeyine GA sorpsiyon kapasitesi ve sorpsiyon yüzdeleri izoterm grafiği, Şekil 4.30’da ise izoterm grafiği verilmektedir.



Şekil 4.28 : GA-V için Sorpsiyon-Konsantrasyon Grafiği
($c_{0,GA}=5-100$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, $t=24$ h).



Şekil 4.29 : GA-V için (%)Sorpsiyon-Konsantrasyon Grafiği
($c_{0,GA}=5-100$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, $t=24$ h).



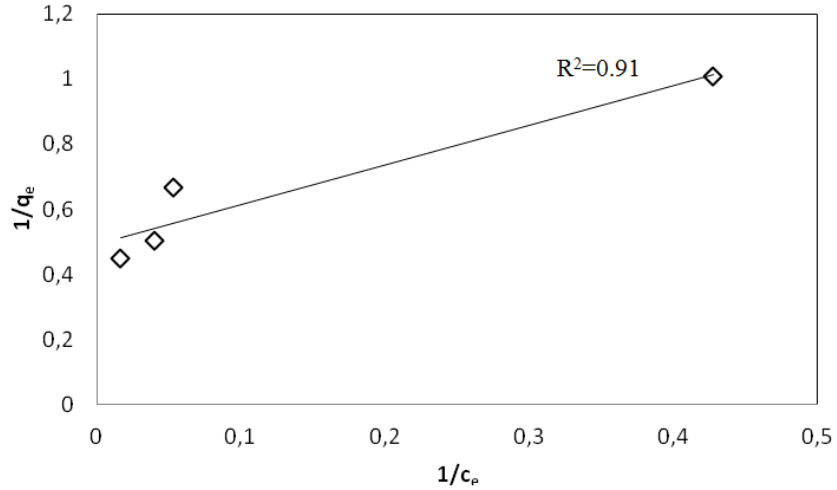
Şekil 4.30 : GA-V için İzoterm Grafiği
($c_{0,GA}=5-100$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.28 ve Şekil 4.30’da gösterildiği gibi, GA konsantrasyonunun artması Na-V yüzeyine olan sorpsiyonunu artmasına neden olmuş ve 2,20 mg/g civarında vermikülit kilinin GA sorpsiyon kapasitesi olduğu bulunmuştur. Negatif yüzey yüküne sahip HV kili Na^+ iyonu ile homoiyonik forma getirilerek negatif yüklü GA elektrostatik etkileşim ile HV yüzeyine tutunmaktadır.

Şekil 4.29’da Na-V yüzeyinde gerçekleşen GA sorpsiyonuna ait sorpsiyon yüzdesi grafiğinde Na-V yüzeyine GA sorpsiyon yüzdesi %70 civarında gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

4.1.1.15 GA-V sorpsiyon izoterm modelleri

Bölüm 2.6.5.2’de açıklandığı gibi, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri HP yüzeyinde GA sorpsiyonunun ne şekilde gerçekleştiği ile ilgili bilgi vermektedir. Eşitlik 2.3’te verilen linearize Langmuir denklemine göre $1/c_e$ ’ye karşı $1/q_e$ grafiği çizildiğinde eğim ve kayım değerlerinden adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_m) ve Langmuir sabiti (b) hesaplanmaktadır. Şekil 4.31’de Langmuir izoterm grafiğini göstermektedir.

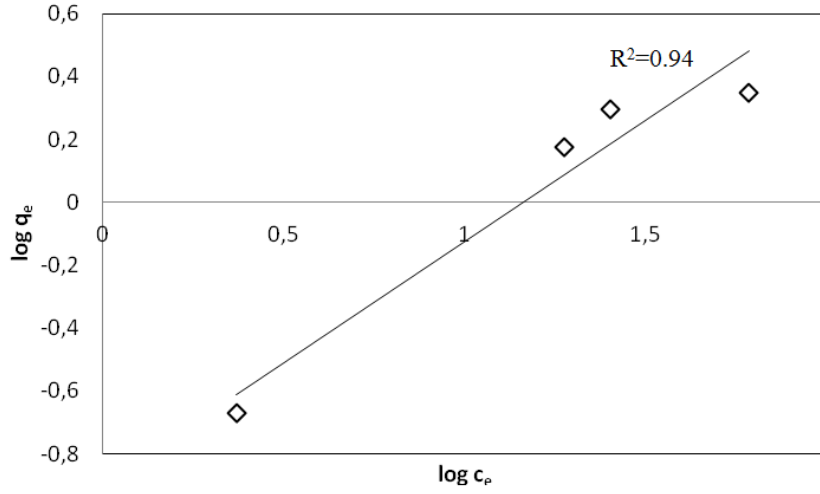


Şekil 4.31 : GA-V için Langmuir İzoterm Modeli Grafiği
($C_{0,GA}=5-100$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.31’e göre, Na-V kilinin maksimum GA sorpsiyon kapasitesi 0,821 mmol/g, b değeri ise 2,467 L/mmol olarak bulunmuştur.

Freundlich izoterm modelinin lineerleştirilmiş hali Eşitlik 2.5’de belirtildiği gibidir. Eşitlik 2.5’e göre, $\log c_e$ ’ye karşı $\log q_e$ grafiği çizildiğinde eğim ve kayım

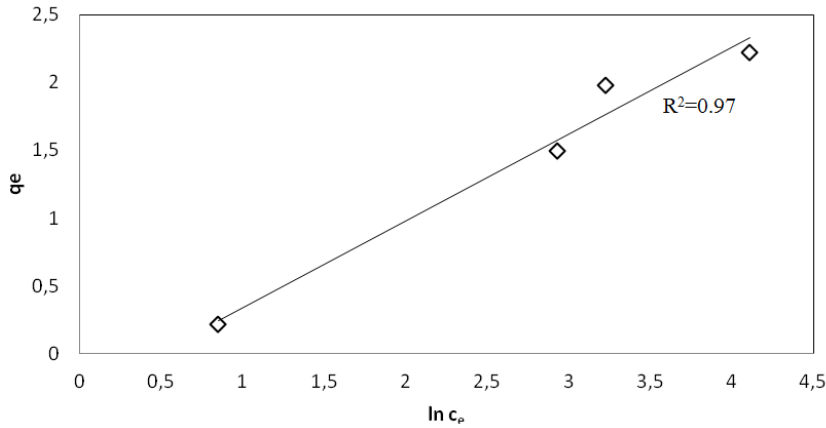
değerlerinden n ve K_F sabitleri bulunmaktadır. Şekil 4.32’de Freundlich izoterm modelinin grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.32 : GA-V için Freundlich İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,GA}=5-100$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.32’e göre, n değeri 1,295, K_F değeri ise 0,408 mmol/g olarak bulunmuştur.

Eşitlik 2.9’da verilmiş olan Temkin izoterm modeline göre çizilmiş olan $\ln c_e$ ’ye karşı q_e grafiği Şekil 4.33’te gösterildiği gibidir. Grafikten elde edilen verilerden eğim ve kayım değerleri kullanılarak b ve K_t sabitleri hesaplanmaktadır.

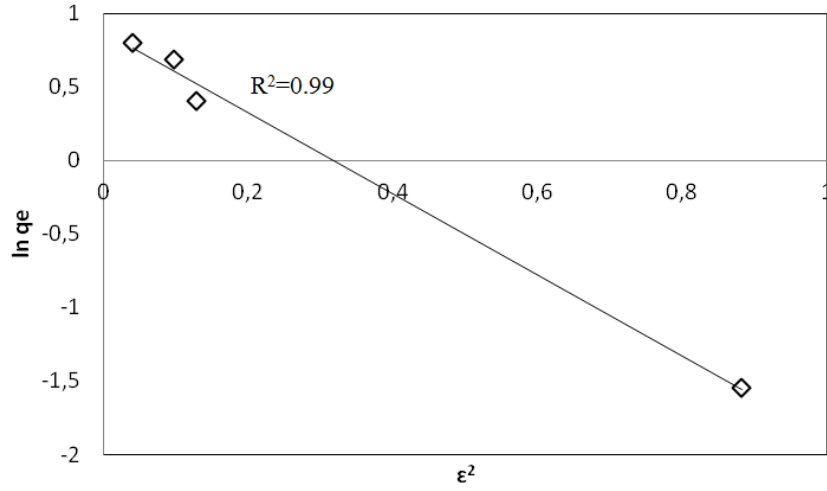


Şekil 4.33 : GA-V için Temkin İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,GA}=5-100$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.33’e göre, b değeri 3,872, K_t değeri ise 0,625 L/g olarak bulunmuştur.

Dubinin-Redushkevich izoterm modellemesi için Eşitlik 2.11 kullanılmış ve Şekil 4.34’te verilmiş olan Dubinin-Redushkevich izoterm grafiği ϵ^2 ’ye karşı $\ln q_e$ olarak

izilmiştir. Bu grafiğe göre, eğim -B, kayım ise $\ln Q_m$ değerini vermektedir. Eğim ve kayım değerlerinden B ve Q_m değerleri hesaplanmaktadır.



şekil 4.34 : GA-V için Dubinin-Redushkevich İzoterm Modeli Grafiği
($C_{0,GA}=5-100$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, $t=24$ h).

şekil 4.34'e göre, B değeri $2,756 \text{ mmol}^2/\text{kJ}^2$, Q_m değeri ise $2,398 \text{ mmol/g}$ olarak bulunmuştur. İzoterm modellerine ait grafiklerden elde edilmiş olan lineerize denklemler ve bu denklemler yardımı ile hesaplanmış olan izoterm parametreleri izelge 4.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11: GA-V sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri
($C_{0,GA}=5-100$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, $t=24$ h).

İzoterm modelleri	Lineer Denklem	İzoterm sabitleri
Langmuir izotermi	$y=1,218x+0,434$	$Q_m = 0,821$ $b = 2,467$ $R^2 = 0,91$
Freundlich izotermi	$y=0,772x-0,896$	$K_F = 0,408$ $n = 1,295$ $R^2 = 0,94$
Temkin izotermi	$y=0,640x-0,301$	$b = 3,872$ $K_t = 0,625$ $R^2 = 0,97$
Dubinin-Redushkevich izotermi	$y=-2,756x+0,875$	$B = 2,756$ $Q_m = 2,398$ $E = 0,426$ $R^2 = 0,99$

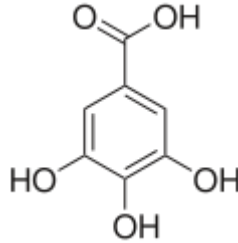
Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm modellerinin korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,91, 0,94, 0,97 ve 0,99 olarak hesaplanmıştır. Buna göre, Dubinin-Redushkevich izoterm modelinin GA-V sorpsiyonu için uygun

izoterm modeli olduğu ve sorpsiyonun heterojen olarak gerçekleştiği kabul edilmektedir.

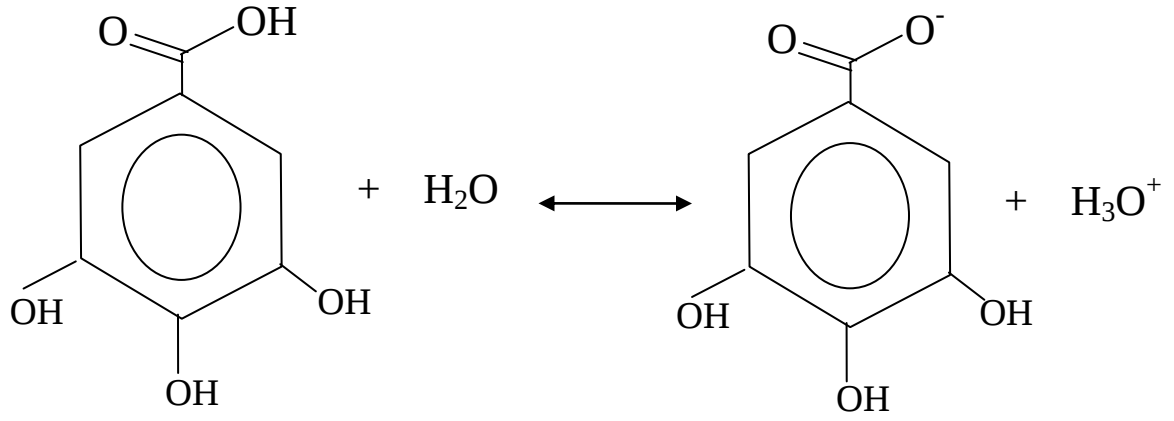
4.1.1.16 GA konsantrasyonu etkisi

Deneylerde kullanılacak uygun GA konsantrasyonunu bulmak amacıyla değişik konsantrasyonlarda GA çözeltileri hazırlanarak Bölüm 3.2.1.13'te belirtildiği şekilde bor adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. şekil 4.36 ve şekil 4.37'de ölçümler sonucunda elde edilen verilerin GA konsantrasyonuna karşılık adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yüzdesi verilmektedir.

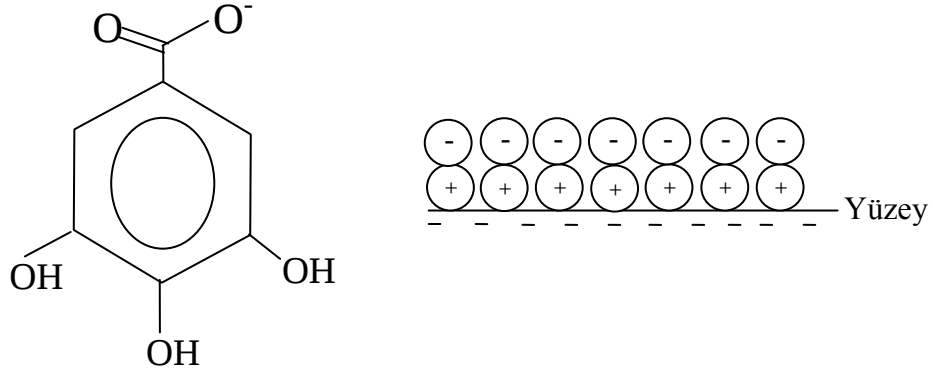
Bir karboksilik asit türevi olan GA bazik ortamda yapısındaki bir hidrojeni ortama vererek negatif yüklü olarak ortamda bulunmaktadır. GA'in negatif yüklü kısmı Na-P yüzeyinde bulunan pozitif yüklü Na^+ iyonlarına elektrostatik etkileşim ile bağlanmaktadır. Bazik alanda, borun GA'in hidroksil uçlarından tutunarak ortamdan uzaklaştığı düşünölmektedir. şekil 4.35'te GA'in molekül şekli, şekil 4.36'da ise GA'in su ile reaksiyonu ve adsorban yüzeyine tutunması gösterilmektedir.



şekil 4.35 : GA Molekül Yapısı.

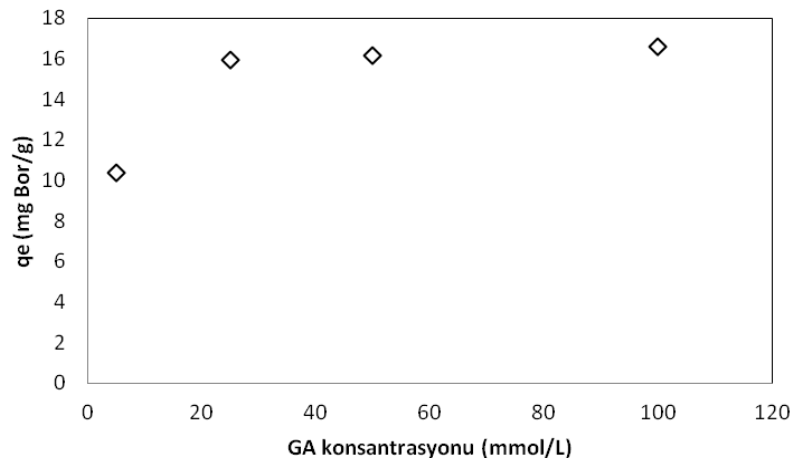


a)

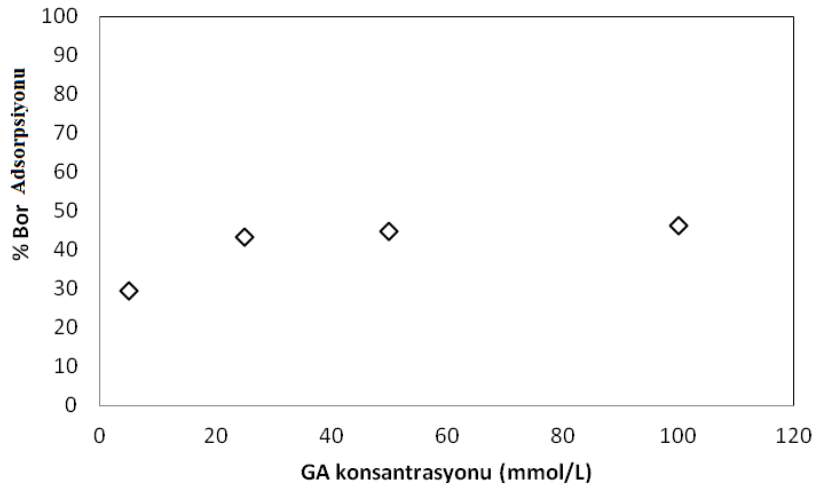


b)

Şekil 4.36 : a) GA'nın su ile reaksiyonu, b) GA'nın adsorban yüzeyine tutunması.



Şekil 4.37 : GA-B-V için Sorpsiyon-GA Konsantrasyonu Grafiği
($c_{0,B}=450$ ppm, $c_{0,GA}=5-100$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH=7,5-8,5, $t=24$ h).

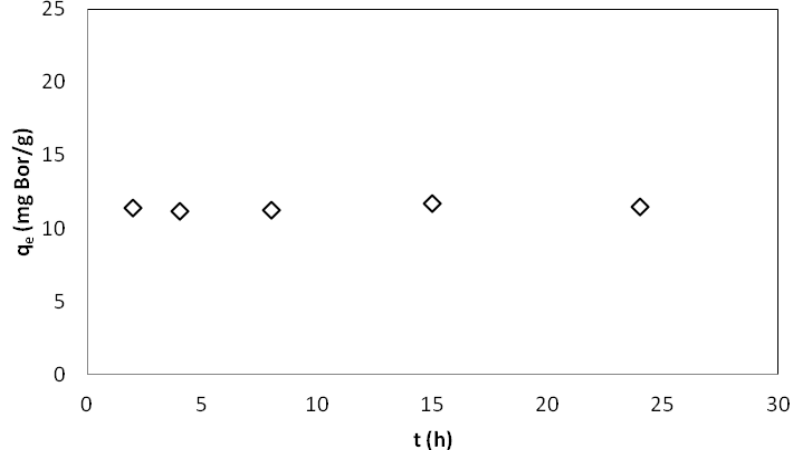


Şekil 4.38 : GA-B-V için (%)Sorpsiyon-GA Konsantrasyonu Grafiği
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,GA}=5-100$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH=7,5-8,5, t=24 h).

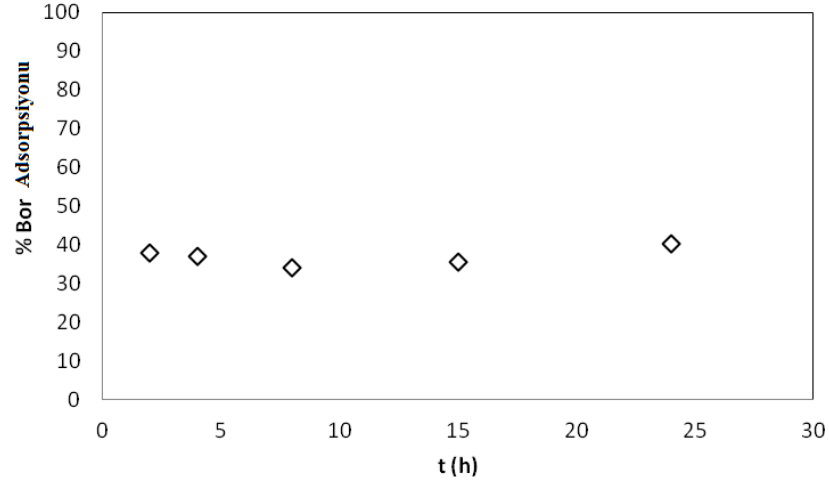
Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'e göre, 5 mmol/L'lik GA konsantrasyonunda bor giderimi düşük iken, 25 mmol/L ve üzerindeki GA konsantrasyonlarında bor giderimi artmış ve sabit giderime ulaşmıştır. Şekil 4.37'de belirtilmiş olan vermikülit kilinin bor tutma kapasitesi 25 mmol/L'lik GA konsantrasyonunda yaklaşık olarak 16 mg/g değerinde sabit kalmıştır. Şekil 4.38'de verilmiş olan GA varlığında vermikülit kilinin bor tutma yüzdesi ise 25 mmol/L GA konsantrasyonunda %45 civarında sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, bor giderimi için daha sonraki denemelerde kullanılmak üzere 25 mmol/L GA konsantrasyonunun yeterli olduğu kabul edilmiştir.

4.1.1.17 GA-V temas süresi etkisi

Adsorpsiyon denemelerinin gerçekleşeceği uygun temas süresinin bulunması amacıyla Bölüm 3.2.1.14'te belirtilen yöntem kullanılarak 2, 4, 8, 15 ve 24 saat süreyle çalkalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemelerden elde edilen verilere göre Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da verilmiş olan zamana karşı vermikülit kilinin bor tutma kapasitesini ve bor tutma yüzdesini gösteren grafikler elde edilmiştir.



Şekil 4.39 : GA-B-V için Sorpsiyon-Temas Süresi Grafiği
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,GA}=25$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH=7,5-8,5, $t=2-24$ h).



Şekil 4.40 : GA-B-V için (%)Sorpsiyon-Temas Süresi Grafiği
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,GA}=25$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH=7,5-8,5, $t=2-24$ h).

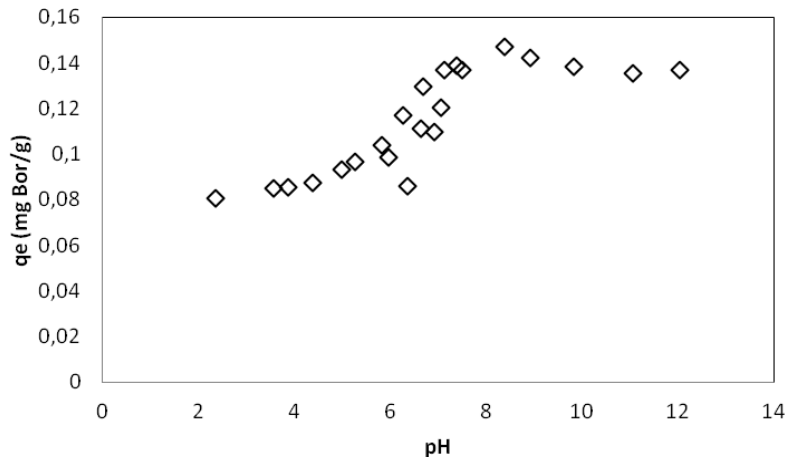
2 saatlik sürede vermikülit kilinin GA varlığında bor tutma kapasitesi Şekil 4.39’da görüldüğü gibi 11 mg/g civarında gerçekleşmiş ve bundan itibaren ölçülen saatlerde bor tutma kapasitesinde bir değişim gözlemlenmemiştir. Aynı şekilde Şekil 4.40’da verilmiş olan vermikülit kilinin bor tutma yüzdesi 2 saatlik sürede %35 civarında gerçekleşmiş ve zamandaki artışın bor adsorpsiyonuna etki etmediği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, daha sonraki denemelerde 2 saatlik temas süresi sabit tutularak denemeler yapılmıştır.

Literatürde farklı adsorbanlar kullanılarak yapılmış olan bor adsorpsiyonu çalışmalarında 30 dakika ile 48 saat arasında değişen sürelerde temas süreleri bulunmuştur [90, 92, 93, 96]. Karahan ve diğ. (2006) modifiye edilmiş bentonit,

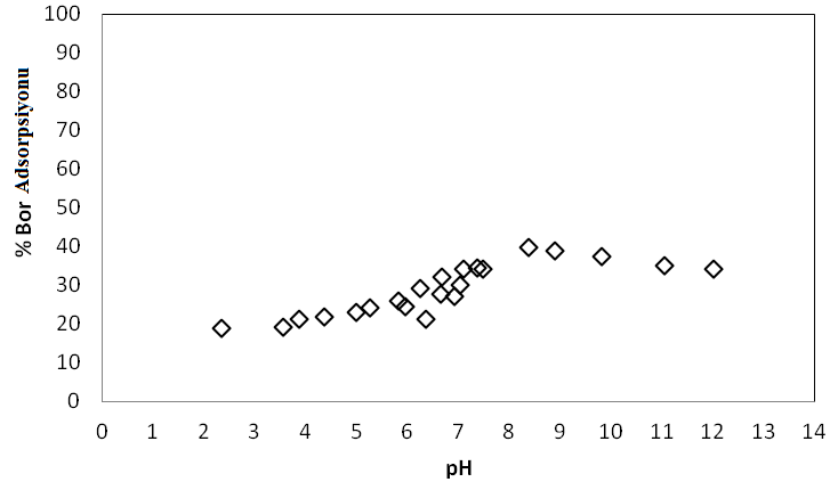
sepiolit ve illit killeri ile bor adsorpsiyonunda 3 saat temas süresi uygun bulunmuşken, Yurdakoç ve diğ. (2005) Sıral 5, Sıral 40 ve Sıral 80 ile gerçekleştirdikleri bor adsorpsiyonunda da 3 saat temas süresi bulunmuştur [72, 92]. Bor adsorpsiyonu için literatürde belirtilen en kısa temas süresi Xu ve diğ. (2012) modifiye edilmiş silika yüzeyinde gerçekleştirmiş oldukları bor adsorpsiyonu sonucu 30 dakika olarak elde edilmiştir [93].

4.1.1.18 GA-V pH etkisi

Denemelerde kullanılacak uygun pH değerinin bulunması için 5 ppm Bor çözeltisinin, 25 mmol/L HDTMA çözeltisi ve 0,5 g Na-V değişik pH değerlerine ayarlanarak 2 saat süreyle çalkalanması ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.41 : GA-B-V için Sorpsiyon-pH Grafiği
($C_{0,B}=5$ ppm, $C_{0,GA}=25$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 2-12, t=2 h).



Şekil 4.42 : GA-B-V için (%)Sorpstyon-pH Grafiği
($c_{0,B}=5$ ppm, $c_{0,GA}=25$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 2-12, $t=2$ h).

Yapılan ölçümler sonucunda Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’de belirtilen pH’a karşı vermikülit kilinin bor tutma kapasitesi ve adsorpsiyon yüzdesi grafikleri elde edilmiştir. Bu grafiklere göre, pH artışının bor adsorpsiyonunda artışa neden olduğu görülmüştür. Bor adsorpsiyonu pH 6’ya kadar çok fazla bir değişim göstermezken, pH 6,5-7,5 arasında artışa geçmiş, pH 7,5-8,5 arasında en yüksek bor adsorpsiyon değeri elde edilmiştir. Bu durum, Şekil 4.15 verilmiş olan borik asit tür dağılım diyagramı ile uygunluk göstermektedir. pH 6’dan itibaren $B(OH)_4^-$ iyonunun konsantrasyonunun artışı gerçekteştiği için aynı bölgelerde pH artımı ile bor giderimi de artmaktadır. Buna göre, GA varlığında vermikülit kilinin bor adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin 7,5-8,5 aralığında olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.41’e göre, en yüksek bor gideriminin görüldüğu pH 7,5-8,5 aralığında bor tutma kapasitesinin 15 mg/g olduğu ve Şekil 4.42’e göre de %40 civarında bor adsorpsiyonunun gerçekteştiği gözlemlenmiştir.

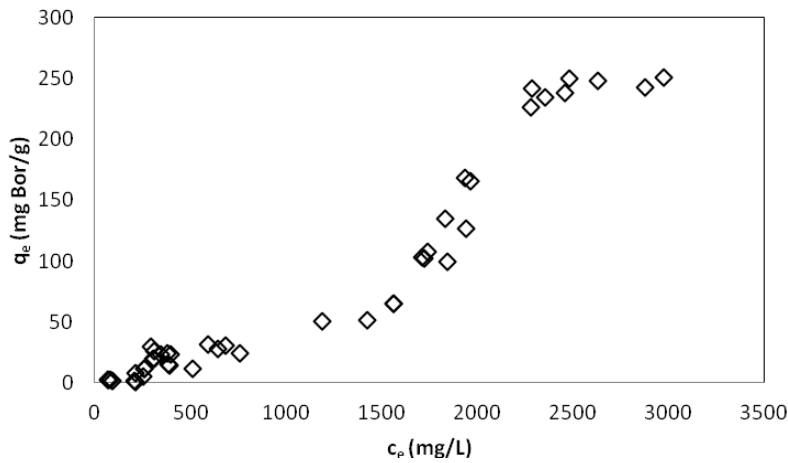
Literatürde bor adsorpsiyonuna pH etkisinin incelendiği çalışmalarda bazık alanda bor adsorpsiyonunun daha fazla olduğu bulunmuştur [67, 72,73, 89]. Goldberg ve diğ.(2005) geotit ile yaptıkları bor adsorpsiyonu çalışmalarında en yüksek bor gideriminin pH 7,5-8,5 aralığında olduğu bulunmuştur [96].

Şekil 4.42’de görüldüğu gibi, pH 6’ya kadar olan bölgede bor adsorpsiyonu yaklaşık %20’lerde gerçekteşmiştir. Bölüm 4.1.13.1’de açıklandığı üzere vermikülit yüzeyine GA bağlanması Freundlich izoterm modeline göre gerçekteşmekte ve bu nedenle GA ile kaplanmamış yüzey bölgeleri bulunabilmektedir. GA ile kaplanmamış yüzey bölgelerinin (SOH), $B(OH)_3$ ile adsorpsiyonu sonucu asidik alanda %20’lerde bor

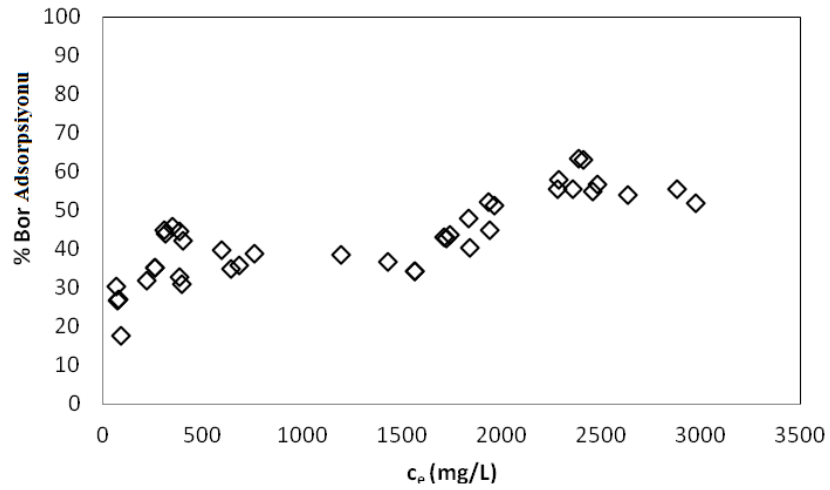
adsorpsiyonunun gerçekleştiği düşünülmektedir. pH'ın artmasıyla ortamdaki $B(OH)_4^-$ iyonu artışa geçmekte ve ayrıca GA molekülü karboksil grubunda bulunan bir hidrojenin kopması ile negatif yüklü olmaktadır. Negatif yüklü GA molekülü Na-V yüzeyi ile elektrostatik etkileşim sonucu tutunabilmektedir. Garcia-Soto ve diğ. (2009) N-metil-D-glukamin yapısına sahip Amberlite IRA-743 bor spesifik reçine kullanılarak yapmış oldukları çalışmada, $B(OH)_4^-$ iyonu bazik alanda poliol yapısındaki hidroksil gruplarıyla esterleşme reaksiyonu sonucu bağlanmaktadır [89]. Benzer şekilde GA'in de $B(OH)_4^-$ iyonunu yapısındaki iki hidroksil grubu ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirerek adsorpsiyonun gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

4.1.1.19 GA-V izoterm denemesi

İzoterm denemelerinde 50-8000 ppm arasında değişik konsantrasyonlardaki bor çözeltileri kullanılarak denemeler yapılmıştır. Şekil 4.43'te çözeltide kalan bor miktarına karşılık bir gram adsorbanın adsorpladığı bor miktarı ve Şekil 4.44'te de vermikülit kilinin GA varlığında bor tutma yüzdeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.43 : GA-B-V için İzoterm Grafiği
($c_{0,B}$ =50-8000 ppm, $c_{0,GA}$ =25 mmol/L, m_{Na-V} =0,5 g, pH= 7,5-8,5, t=2 h).

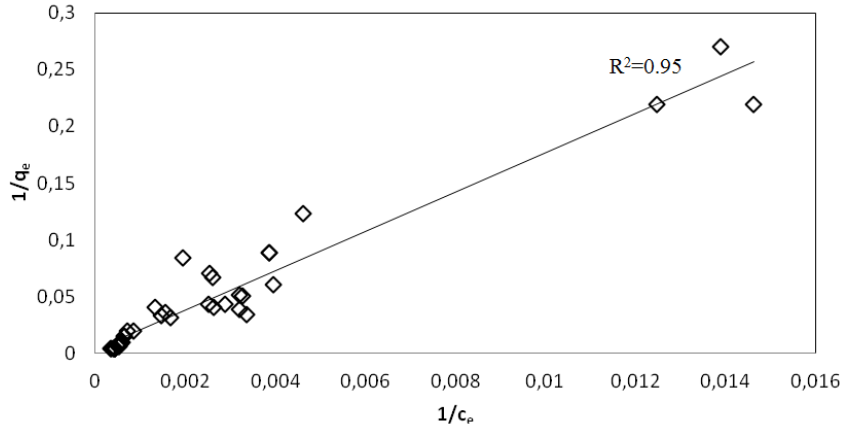


Şekil 4.44 : GA-B-V için (%)Sorpsiyon-İzoterm Grafiği
 $(c_{0,B}=50-8000 \text{ ppm}, c_{0,GA}=25 \text{ mmol/L}, m_{Na-V}=0,5 \text{ g}, \text{pH}= 7,5-8,5, t=2 \text{ h}).$

Şekil 4.43'te görüldüğü üzere, düşük başlangıç konsantrasyonlarında bir gram adsorbanın tuttuğu bor miktarı düşükken, başlangıç konsantrasyonu arttıkça bir gram adsorbanın tuttuğu madde miktarında artış gözlenmiştir. Bu artış durumu, adsorbanın doygunluğa erişmesine kadar devam etmiştir. Doygunluğa ulaşmış olan adsorban artık daha fazla bor adsorplayamayacağından bir gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı değişmemiştir. Vermikülit kilinin GA varlığında bor tutma kapasitesi yaklaşık olarak 250 mg/g değerinden itibaren değişim göstermemiştir. Şekil 4.44'te ise en yüksek adsorpsiyon yüzdesinin %55 civarında gerçekleştiği ve daha sonra değişim göstermediği gözlemlenmiştir.

4.1.1.20 GA-V izoterm modelleri

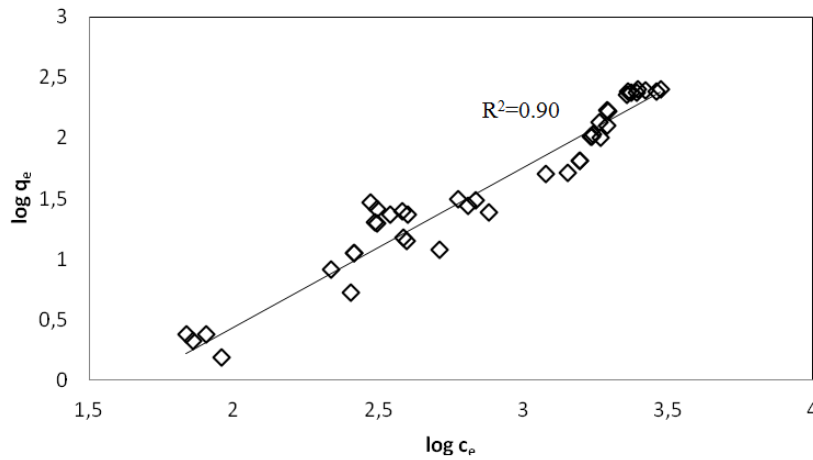
Bor adsorpsiyonunun HV yüzeyinde gerçekleştiği izoterm modelinin belirlenmesi amacıyla Langmuir ve Freunlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Bölüm 2.6.5.2'de açıklandığı şekilde Eşitlik 2.3 kullanılarak $1/c_e$ 'ye karşı $1/q_e$ grafiği çizilmiş ve linearize Langmuir izoterm modelinin bilinmeyenleri olan Q_m ve b değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.45'te Langmuir izoterm model grafiği verilmektedir.



Şekil 4.45 : GA-B-V için Langmuir İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,GA}=25$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 7,5-8,5, $t=2$ h).

Şekil 4.45'e göre hesaplanmış olan GA-V için maksimum bor tutma kapasitesi 303,03 mg/g, Langmuir sabiti olan b ise 0,19 L/g olarak hesaplanmıştır.

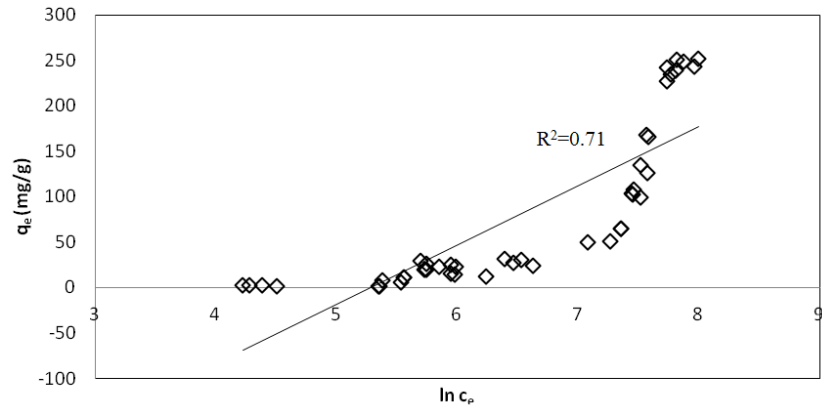
Freundlich izoterm modeli ise Bölüm 2.6.5.2'de belirtilmiş olan Eşitlik 2.5'e göre $\log c_e$ 'ye karşı $\log q_e$ grafiği çizilerek elde edilmiştir. Şekil 4.46'da Freundlich izoterm model grafiği verilmektedir.



Şekil 4.46 : GA-B-V için Freundlich İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,GA}=25$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 7,5-8,5, $t=2$ h).

Şekil 4.46'a göre hesaplanan n değeri 0,76 ve K_F değeri 0,111 mg/g olarak bulunmuştur.

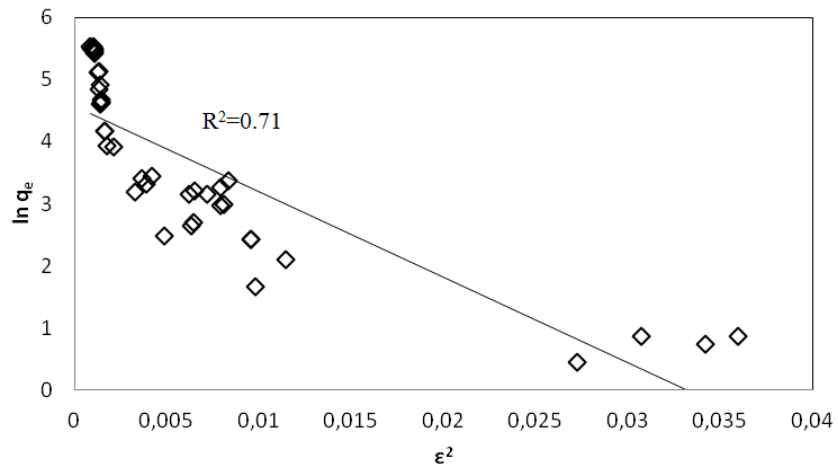
Bölüm 2.6.5.2'de, Eşitlik 2.9'da verilmiş olan Temkin izoterm modeline göre çizilmiş olan $\ln c_e$ 'ye karşı q_e grafiği Şekil 4.47'de gösterildiği gibidir. Grafikten elde edilen verilerden eğim ve kayım değerleri kullanılarak b ve Kt sabitleri hesaplanmaktadır.



Şekil 4.47 : GA-B-V için Temkin İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,GA}=25$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 7,5-8,5, $t=2$ h).

Şekil 4.47'e göre hesaplanan b değeri 0.038 ve K_t değeri 0,005 L/g olarak bulunmuştur.

Dubinin-Redushkevich izoterm modellemesi için Eşitlik 2.11 kullanılmış ve Şekil 4.48'de verilmiş olan Dubinin-Redushkevich izoterm grafiği ϵ^2 'ye karşı $\ln q_e$ olarak çizilmiştir. Bu grafiğe göre, eğim $-B$, kayım ise $\ln Q_m$ değerini vermektedir. Eğim ve kayım değerlerinden B ve Q_m değerleri hesaplanmaktadır.



Şekil 4.48 : GA-B-V için Dubinin-Redushkevich İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,GA}=25$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 7,5-8,5, $t=2$ h).

Şekil 4.48'e göre hesaplanan B değeri $137,38 \text{ mmol}^2/\text{kJ}^2$ ve Q_m değeri $96,101 \text{ mg/g}$ olarak bulunmuştur. İzoterm modellerine ait grafiklerden elde edilmiş olan lineerize denklemler ve bu denklemler yardımı ile hesaplanmış olan izoterm parametreleri Çizelge 4.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12: GA-B-V sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,GA}=25$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH= 7,5-8,5, $t=2$ h).

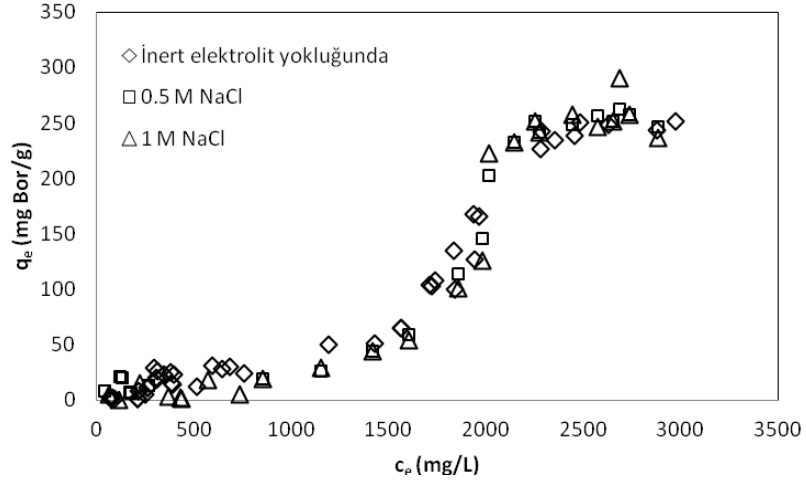
İzoterm modelleri	Lineer Denklem	İzoterm sabitleri
Langmuir izotermi	$y=17,33x+0,003$	$Q_m = 303,03$ $b = 0,19$ $R^2 = 0,95$
Freundlich izotermi	$y=1,317x-2,194$	$K_F = 0,111$ $n = 0,759$ $R^2 = 0,90$
Temkin izotermi	$y=65,36x-345,5$	$b = 0,038$ $K_t = 0,005$ $R^2 = 0,71$
Dubinin-Redushkevich izotermi	$y=-137,38x+4,565$	$B = 137,38$ $Q_m = 96,1$ $E = 0,063$ $R^2 = 0,71$

Korelasyon katsayıları (R^2) ise Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm modelleri için sırasıyla 0,95, 0,91, 0,68 ve 0,71 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, GA-V yüzeyine bor adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uygunluk gösterdiği ve tek tabaka oluşturacak şekilde adsorpsiyonun gerçekleştiği gözlenmiştir.

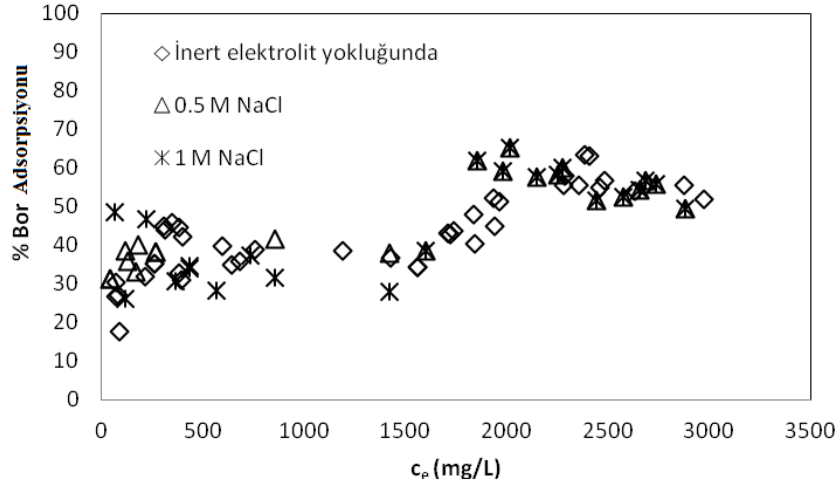
Literatürde HDTMA ile modifiye edilmiş vermikülit kilinin gerçekleştirdiği antimonat adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygun olduğu çalışma bulunmaktadır [86]. Bor adsorpsiyonu ile ilgili literatürde bulunan Wei ve diğ. (2005)'nın kitosanın N-metil-D-glukamin'in adsorban olarak kullanıldığı ve Öztürk ve diğ. (2011) uçucu külün adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda Langmuir izoterm modelinin bor adsorpsiyonu için uygun izoterm modeli olduğu bulunmuştur [88, 90].

4.1.1.21 GA-V inert elektrolit etkisi

NaCl tuzunun inert elektrolit olarak kullanıldığı denemelerde iyonik kuvvetin GA varlığında bor adsorpsiyonuna olan etkisi incelenmiştir. Deneme sonuçları Şekil 4.49 ve Şekil 4.50'de gösterilmiştir.



Şekil 4.49 : GA-B-V için Sorpsiyon-İnert Elektrolit Etkisi Grafiği
($c_{0,B}$ =50-8000 ppm, $c_{0,GA}$ =25 mmol/L, M_{NaCl} =0,5-1 M, m_{Na-V} =0,5 g, pH= 7,5-8,5, t=2 h).



Şekil 4.50 : GA-B-V için (%)Sorpsiyon-İnert Elektrolit Etkisi Grafiği
($c_{0,B}$ =50-8000 ppm, $c_{0,GA}$ =25 mmol/L, M_{NaCl} =0,5-1 M, m_{Na-V} =0,5 g, pH= 7,5-8,5, t=2 h).

Yapılan denemeler sonucunda, iyonik kuvvetin bor adsorpsiyonuna etkisinin olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, iyonik kuvvetin arttırılmasına karşın bor adsorpsiyonunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bunun nedeni, NaCl çözelti ortamına eklendiğinde Cl^- iyonları oluşmakta ve negatif yüklü GA molekülüne bağlanma isteği duymayacaktır. $B(OH)_4^-$ iyonlarının GA molekülüne bağlanması hidroksil grupları vasıtasıyla meydana gelen kimyasal adsorpsiyon sonucu olduğundan Cl^- iyonları yapısı gereği bu şekilde bir bağlanma gerçekleştiremeyecektir. Bu nedenle, yapılan denemelerde ortama inert elektrolit katılmasının bor adsorpsiyonu üzerinde etki göstermemekte olduğu sonucuna varılmıştır.

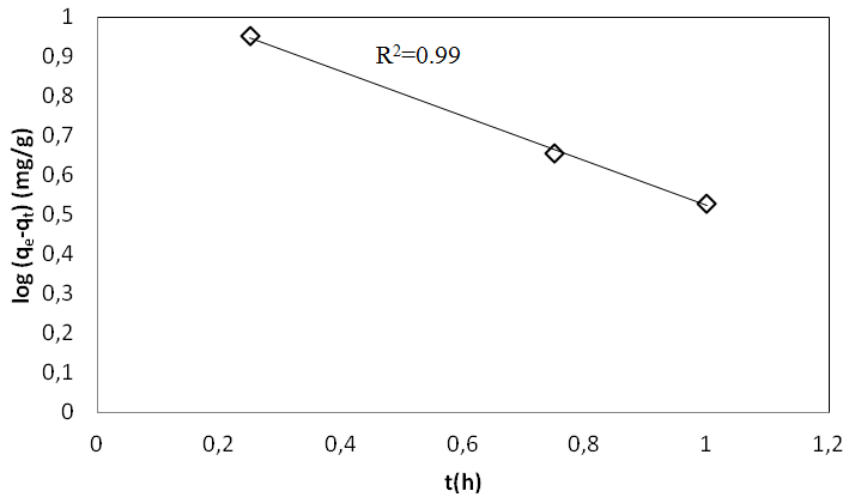
Şekil 4.49’da ortamda inert elektrolit varlığında ve yokluğunda vermikülit kilinin GA varlığında gerçekleştirdiği bor tutma kapasitesinin yine 15 mg/g civarında gerçekleştiği, Şekil 4.50’e göre ise bor tutma yüzdesinin %55-60 civarında kaldığı gözlemlenmiştir.

Wei ve diğ. (2011) yapmış oldukları çalışmada, NaCl kullanılarak N-metil-D-glukamin ile modifiye edilmiş çitosan adsorbanının bor adsorpsiyonu üzerine inert elektrolit etkisi incelendiğinde NaCl varlığının bor adsorpsiyonuna etkisinin olmadığı sonucuna ulaşılmıştır [90]. Majidi ve diğ.(2010) kireçli toprak kullanarak yapmış oldukları bor giderim çalışmalarında inert elektrolit varlığı ile bor gideriminin nispeten arttığı sonucuna ulaşılmıştır [97].

4.1.1.22 GA-V adsorpsiyon kinetiği

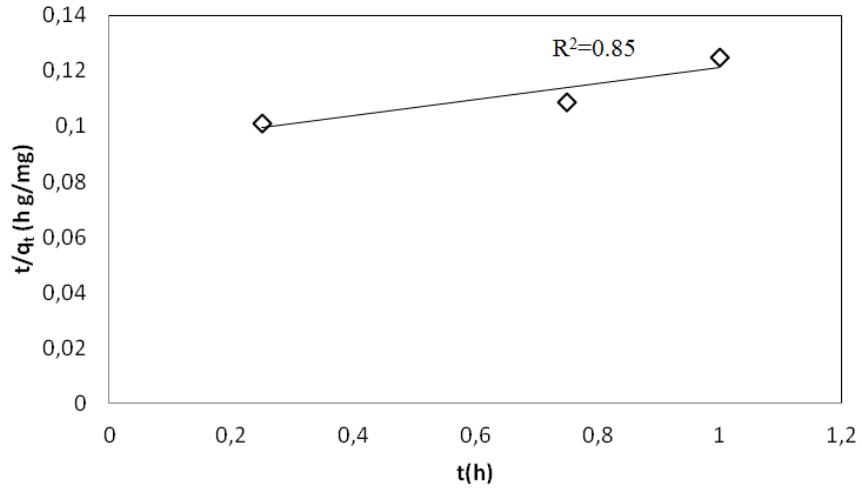
Vermikülit kilinin bor adsorpsiyon kontrol mekanizmasını daha iyi açıklayabilmek için adsorpsiyon kinetiği incelenmektedir. Bölüm 2.6.5.3’te açıklandığı gibi literatürde en çok kullanılan kinetik eşitliklerden Lagergren eşitliği, yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliği, partikül içi difüzyon eşitliği ve Elovich eşitliği adsorpsiyon kontrol mekanizmasının belirlenmesi için kullanılmaktadırlar.

Eşitlik 2.20’de verilen Lagergren eşitliğine göre t’ye karşı çizilen $\log(q_e - q_t)$ grafiği Şekil 4.51’de gösterilmiştir.



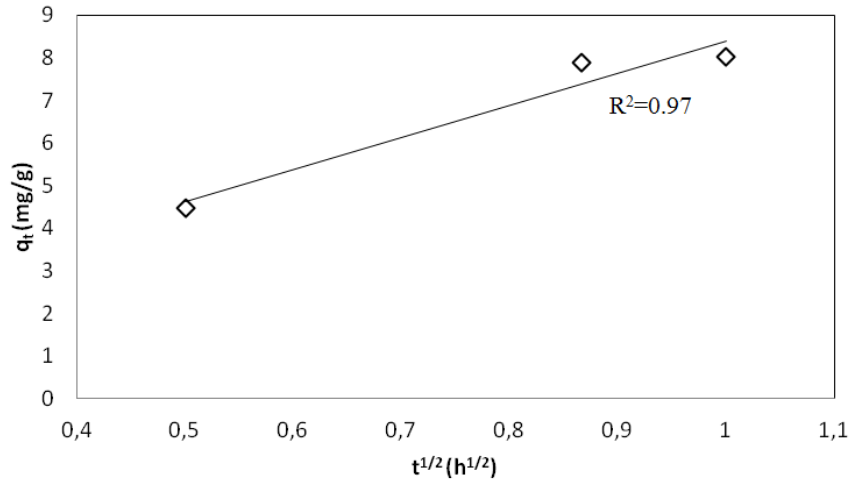
Şekil 4.51 : GA-B-V için Lagergren Kinetik modeli
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,GA}=25$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH=7,5-8,5, t=2-24 h).

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli Eşitlik 2.21’de verilmekte ve t’ye karşı t/q_t grafiği Şekil 4.52’de gösterilmektedir.



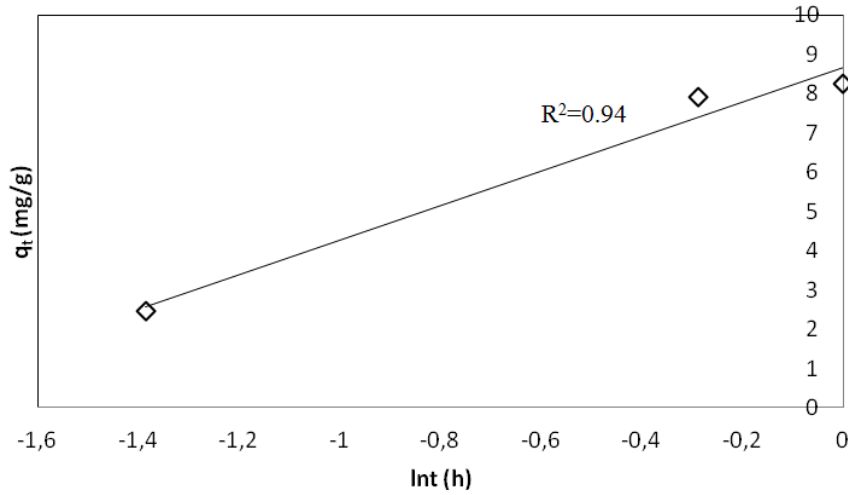
Şekil 4.52 : GA-B-V için Yalancı İkinci Dereceden Kinetik modeli
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,GA}=25$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH=7,5-8,5, $t=2-24$ h).

Partikül içi difüzyon modeli ise Eşitlik 2.22’de belirtildiği gibidir ve $t^{1/2}$ ’ye karşı çizilen q_t grafiği Şekil 4.53’te gösterildiği gibidir.



Şekil 4.53 : GA-B-V için Partikül içi Difüzyon modeli
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,GA}=25$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, pH=7,5-8,5, $t=2-24$ h).

Son olarak da Elovich kinetik modeli incelenmiş ve $\ln t$ değerlerine karşı çizilen q_t değerleri Şekil 4.54’te gösterilmiştir.



Şekil 4.54 : GA-B-V için Elovich modeli
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,GA}=25$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, $pH=7,5-8,5$, $t=2-24$ h).

Şekil 4.51, Şekil 4.52, Şekil 4.53 ve Şekil 4.54'te verilen grafiklere göre hesaplanan k_1 , k_2 , hesaplanan q_e değerleri, k_{int} , β ve α değerleri ve grafiklerin korelasyon katsayıları Çizelge 4.13'te verilmektedir.

Çizelge 4.13 : GA-B-V adsorpsiyonunun kinetik parametreleri.
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,GA}=25$ mmol/L, $m_{Na-V}=0,5$ g, $pH=7,5-8,5$, $t=2-24$ h).

Kinetik modelleri	Lineer Denklem	Kinetik sabitleri
Lagergren eşitliği	$y=-0,56x+1,09$	$k_1 = 1,31$ $q_{e,hesap.} = 12,288$ $R^2 = 0,99$
Yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlik	$y=0,03x+0,092$	$k_2 = 9,121 \cdot 10^{-3}$ $q_{e,hesap.} = 34,483$ $R^2 = 0,85$
Elovich eşitliği	$y=4,38x+8,65$	$\alpha = 1,847$ $\beta = 4,012$ $R^2 = 0,97$
Partiküli difüzyon modeli eşitliği	$y=7,58x+0,82$	$k_{int} = 7,583$ $c = 0,813$ $R^2 = 0,94$

Çizelge 4.14'te de belirtildiği gibi, kinetik eşitliklerin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında Lagergren eşitliğinin korelasyon katsayısı 0,99 iken, yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliğinin 0,85 olarak bulunmuştur. Elovich ve partikül içi difüzyon modellerinin korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,97 ve 0,94 olarak hesaplanmıştır. Buna göre, bor adsorpsiyonu için en uygun kinetik modelin Lagergren kinetik modeli olduğu kabul edilmiş ve Lagergren kinetik eşitliğinin uygun çıkması temas süresinin çalışılan diğer adsorbanlara göre daha kısa olması ile

uygunluk göstermiştir. Lagergren kinetik eşitliğinde hesaplanan q_e değeri 12,288 mg/g olarak bulunmuş ve deneysel olarak bulunan q_e değeri 11,407 mg/g ile uygunluk göstermiştir. Vermikülit kilinin GA varlığında bor adsorpsiyonu Lagergren kinetik modeline uygunluk gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

4.1.1.23 GA-V adsorpsiyon termodinamiği

GA varlığında Na-V üzerine bor adsorpsiyonunun termodinamik parametrelerini hesaplamak için Bölüm 2.6.5.4'te verilmiş olan eşitlikler kullanılmıştır. Eşitlik 2.25 kullanılarak ΔH° değeri hesaplanmaktadır. Eşitlik 2.26'dan elde edilmiş olan K değeri Eşitlik 2.27'de yerine konarak ΔG° değeri hesaplanmış ve elde edilmiş olan ΔH° ve ΔG° değerleri Eşitlik 2.28'de yerlerine konarak ΔS° değeri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda ideal gaz sabiti (R) $8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/molK olarak kullanılmıştır. Sıcaklığa bağlı yapılan adsorpsiyon çalışmalarının sonucunda elde edilmiş olan vermikülit kilinin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde adsorpsiyon değerleri Çizelge 4.14'te verilmektedir. Termodinamik parametreler olan ΔH° , ΔS° ve ΔG° verilmiş olan Eşitlik 2.24, Eşitlik 2.25, Eşitlik 2.26 ve Eşitlik 2.28'e göre hesaplanmakta ve sonuçlar Çizelge 4.15'te verilmektedir.

Çizelge 4.14 : GA varlığında farklı sıcaklıklarda Na-V yüzeyine bor adsorpsiyonu.

T (°C)	25	45	60
q_e (mg/g)	6,685	6,159	5,497
% Bor ads.	26,297	24,229	21,623

Eşitlik 2.24, Eşitlik 2.25, Eşitlik 2.26 ve Eşitlik 2.28'e göre hesaplanmış olan termodinamik parametreler Çizelge 4.16'da verilmektedir.

Çizelge 4.15 : GA varlığında Na-V üzerine bor adsorpsiyonu termodinamik parametreleri.

T (K)	K	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
298	0,357	-1,450	1,109	-8,585
313	0,320		2,967	-14,110
333	0,276		3,565	-15,059

HV kilinin GA varlığında bor adsorpsiyonu ΔH° değerinin negatif çıkmasından dolayı egzotermik olarak gerçekleşmekte ve adsorpsiyon ısı artışı ile azalmaktadır.

Bu durum, sıcaklığın artışının denge sabiti değerinde azalmaya sebep olması ile desteklenmektedir. ΔG° değerinin pozitif çıkması reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermekte ve sıcaklık artışı ile ΔG° değerinde gözlenen artış adsorpsiyonun gittikçe daha zor gerçekleştiğini belirtmektedir. ΔS° değerinin negatif çıkması ise katı/çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin çözelti fazına göre daha az olduğunu ve sıcaklık artışı ile ΔS° değerinin negatif değerdeki artışı katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizlikte giderek daha çok azalmaya sebep olduğunu göstermektedir [94]. Bor adsorpsiyonunun egzotermik olarak gerçekleştiği çalışmalar literatürde mevcut olup, elde edilen sonuçlar ile uygunluk gösterdiği gözlemlenmiştir [66, 89].

4.1.2 Perlit denemeleri sonuçları

4.1.2.1 Yapısal analiz

Bölüm 3.2.2.1’de belirtildiği şekilde, perlit yapısal analiz denemesi sonucunda kil yapısındaki katyonlar bulunmuştur. Çözeltideki Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ iyonlarının miktarlarının ölçüm sonuçları Çizelge 4.16’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.16 : HP Kilinin 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

Bölüm 2.2’de verilmiş olan literatürde yapılmış perlit yapısal analiz sonuçları ile deneysel olarak bulunan yapısal analiz sonuçları uygunluk göstermektedir [21].

4.1.2.2 Yüzeyin homoiyonik forma getirilmesi

HP yüzeyi aynı iyonik forma getirilerek HDTMA’nın daha kolay bir şekilde yüzeye bağlanması amaçlanmış ve Bölüm 3.2.2.2’de belirtilen deneme yapılarak yüzey Na formuna getirilmiştir. Yüzeyin hidrojen ile doyurulması ve ardından Na^+ formuna getirilmesi denemelerinin sonuçları Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.17 : HP Kil Yüzeyindeki İyon Miktarları.

Kil	Na ⁺ (mmol)	Ca ²⁺ (mmol)	Mg ²⁺ (mmol)	K ⁺ (mmol)
Perlit	0,0250	0,1224	0,0030	0,0314

Çizelge 4.18: Çözeltide Kalan Na⁺ İyonu Miktarı.

Kil	Na ⁺ (mmol)
Perlit	1,47*10 ⁻⁴

Çizelge 4.18’den de görüldüğü gibi süzüntüde kalan Na⁺ konsantrasyonu oldukça düşüktür. Yapılan deneme sonucunda HP kil yüzeyinin tamamen Na⁺ iyonu ile kaplandığı sonucuna ulaşılmıştır.

4.1.2.3 Katyon değişim kapasitesi

HP’in katyon değişim kapasitesi amonyum asetat metoduna Bölüm 3.2.2.3’te belirtildiği gibi bulunmuştur. Bu metoda göre, süzüntüdeki Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ ve K⁺ iyonlarının miktarları Çizelge 4.19’da belirtilmiştir.

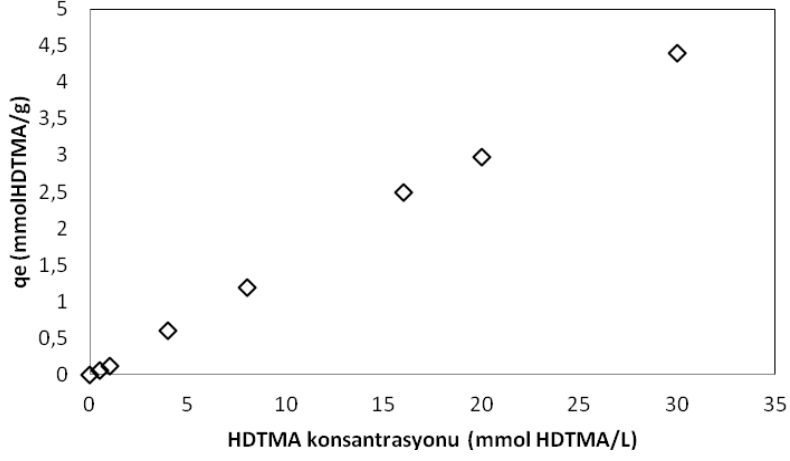
Çizelge 4.19 : HP için CEC İyon Miktarları.

Kil	Na ⁺ (meq/100 g)	Ca ²⁺ (meq/100 g)	Mg ²⁺ (meq/100 g)	K ⁺ (meq/100 g)
Perlit	2,7644	1,3908	0,2318	0,6623

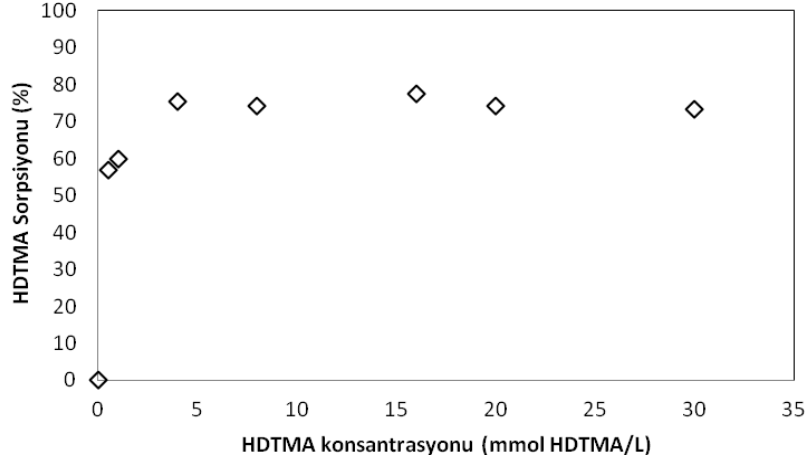
Bunun sonucunda, HP’in toplam katyon değişim kapasitesi 5,0493meq/100g olarak bulunmuştur.

4.1.2.4 HDTMA sorpsiyonu

Bölüm 3.2.2.4’te belirtildiği şekilde gerçekleştirilen denemeler sonucunda HDTMA yüzey aktif maddesinin Na-P üzerine sorpsiyonu incelenmiştir. HDTMA sorpsiyon yüzdeleri başlangıç çözeltileri ve süzüntülere TOC analizi gerçekleştirilerek bulunmuştur. Şekil 4.55’te yüzey modifikasyon ajanı olan HDTMA’nın Na-P yüzeyine sorpsiyon kapasitesi ve Şekil 4.56’da HDTMA tutma yüzdesi gösterilmektedir.

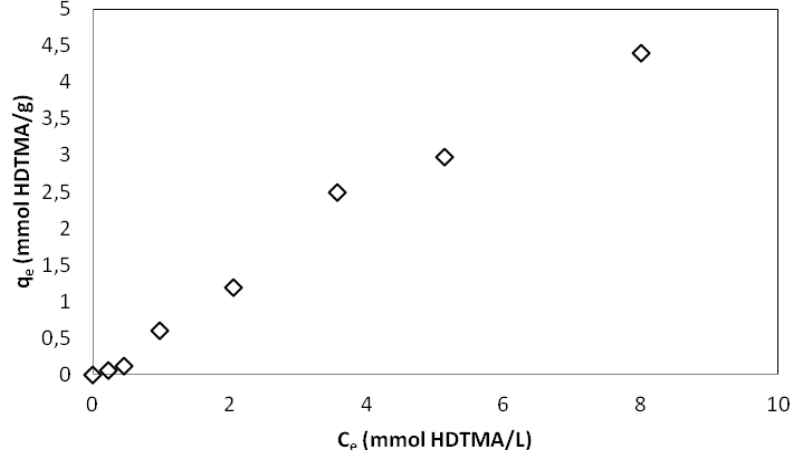


Şekil 4.55 : HDTMA-P için Sorpsiyon-Konsantrasyon Grafiği.
($c_{0,HDTMA}=1-30$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h)



Şekil 4.56 : HDTMA-P için (%)Sorpsiyon-Konsantrasyon Grafiği.
($c_{0,HDTMA}=1-30$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h)

Şekil 4.55 ve Şekil 4.56’da gösterildiği gibi, HDTMA konsantrasyonunun artması Na-P yüzeyine olan sorpsiyonunu artmasına neden olmuştur. Bölüm 4.2.4’te de açıklandığı gibi negatif yüzey yüküne sahip HP kili Na^+ iyonu ile homoiyonik forma getirilerek HDTMA katyonik yüzey aktif maddesi ile iyon değişimi gerçekleştirmektedir. Bu şekilde, Na-P yüzeyine HDTMA sorpsiyon yüzdesi %80 civarında gerçekleşirken HDTMA tutma kapasitesi yaklaşık 4 mmol/g olduğu gözlemlenmiştir.

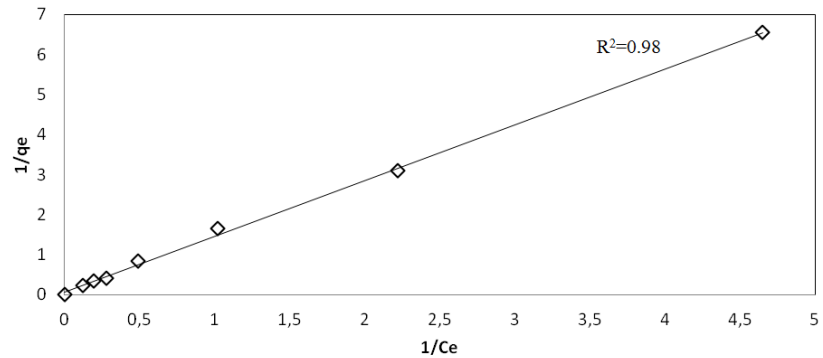


Şekil 4.57 : HDTMA-P için İzoterm Grafiği.
($C_{0,HDTMA}=1-30$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h)

Şekil 4.57’de Na-P yüzeyinde gerçekleşen HDTMA sorpsiyonuna ait izoterm grafiği verilmektedir. Bu grafiğe göre, HDTMA konsantrasyonunun artması, Na-P yüzeyinde HDTMA sorpsiyonunda artışa sebep olmaktadır.

4.1.2.5 HDTMA-P sorpsiyon izoterm modelleri

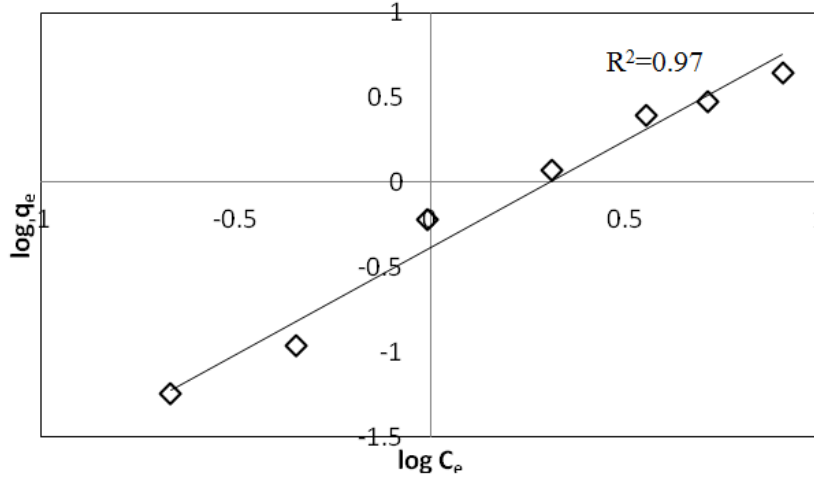
Bölüm 2.6.5.2’de açıklandığı gibi, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri Na-P yüzeyinde HDTMA adsorpsiyonunun ne şekilde gerçekleştiği ile ilgili bilgi vermektedir. Eşitlik 2.3’te verilen linearize Langmuir denkleminde $1/q_e$ ’ye karşı $1/C_e$ grafiği çizildiğinde eğim ve kayım değerlerinden adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_m) ve Langmuir sabiti (b) hesaplanmaktadır. Şekil 4.58’de Langmuir izoterm grafiğini göstermektedir.



Şekil 4.58 : HDTMA-P için Langmuir İzoterm Modeli Grafiği
($C_{0,HDTMA}=1-30$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.58'e göre, Na-P kilinin maksimum HDTMA sorpsiyon kapasitesi 0,254 mmol/g, b değeri ise 2,55 L/mmol olarak bulunmuştur.

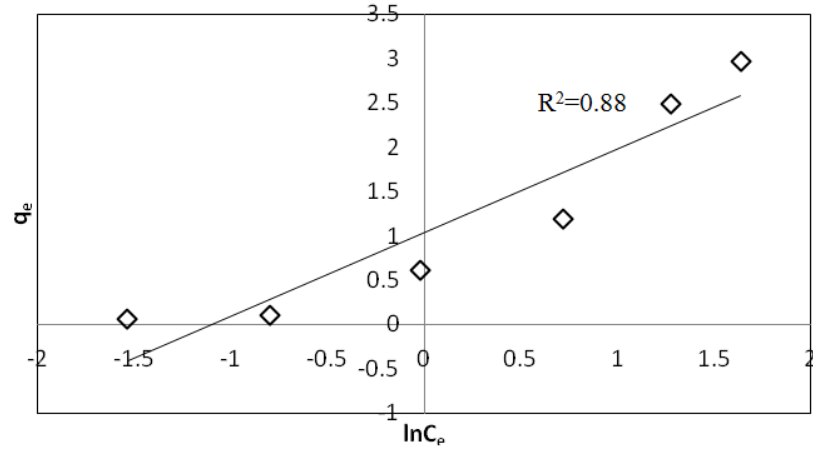
Freundlich izoterm modelinin lineerleştirilmiş hali Eşitlik 2.5'te belirtildiği gibidir. Eşitlik 2.5'e göre, $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiği çizildiğinde eğim ve kayım değerlerinden n ve K_F sabitleri bulunmaktadır. Şekil 4.59'da Freundlich izoterm modelinin grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.59 : HDTMA-P için Freundlich İzoterm Modeli Grafiği
($C_{0,HDTMA}=1-30$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.59'a göre, n değeri 0.795, K_F değeri ise 0.684 mmol/g olarak bulunmuştur.

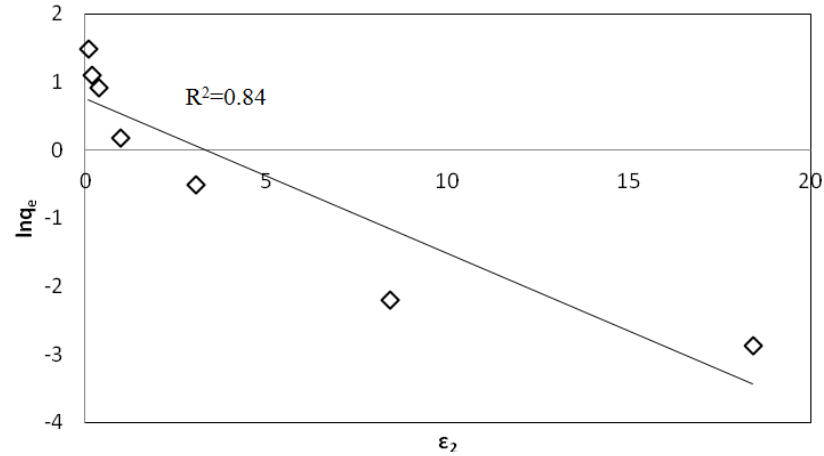
Bölüm 2.6.5.2'de, Eşitlik 2.9'da verilmiş olan Temkin izoterm modeline göre çizilmiş olan $\ln C_e$ 'ye karşı q_e grafiği Şekil 4.60'da gösterildiği gibidir. Grafikten elde edilen verilerden eğim ve kayım değerleri kullanılarak b ve K_t sabitleri hesaplanmaktadır.



Şekil 4.60 : HDTMA-P için Temkin İzoterm Modeli Grafiği
($C_{0,HDTMA}=1-30$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.60'a göre, b değeri 2,624, K_t değeri ise 2,998 L/g olarak bulunmuştur.

Dubinin-Redushkevich izoterm modellemesi için Eşitlik 2.11 kullanılmış ve Şekil 4.61'de verilmiş olan Dubinin-Redushkevich izoterm grafiği ϵ^2 'ye karşı $\ln q_e$ olarak çizilmiştir. Bu grafiğe göre, eğim $-B$, kayım ise $\ln Q_m$ değerini vermektedir. Eğim ve kayım değerlerinden B ve Q_m değerleri hesaplanmaktadır.



Şekil 4.61 : HDTMA-P için Dubinin-Redushkevich İzoterm Modeli Grafiği
($C_{0,HDTMA}=1-30$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.61'e göre, B değeri 0,227 mmol²/kJ², Q_m değeri ise 2,115 mmol/g olarak bulunmuştur. İzoterm modellerine ait lineer denklemler ve lineer denklemlerden hesaplanmış olan izoterm parametreleri Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20: HDTMA-P sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri
($c_{0,HDTMA}=1-30$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h).

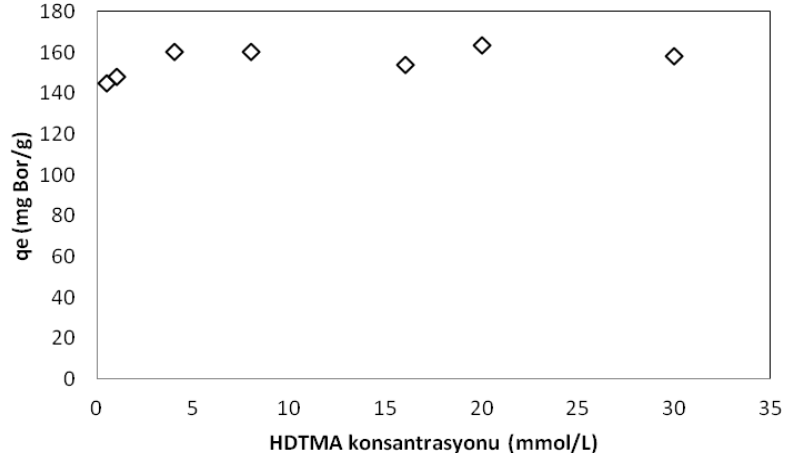
İzoterm modelleri	Lineer Denklem	İzoterm sabitleri
Langmuir izotermi	$y=3,928x+0,649$	$Q_m = 0,254$ $b = 2,551$ $R^2 = 0,98$
Freundlich izotermi	$y=1,257x-0,38$	$K_F = 0,684$ $n = 0,796$ $R^2 = 0,97$
Temkin izotermi	$y=0,944x+1,037$	$b = 2,624$ $K_t = 2,998$ $R^2 = 0,88$
Dubinin-Redushkevich izotermi	$y=-0,227x+0,749$	$B = 0,227$ $Q_m = 2,115$ $E = 1,482$ $R^2 = 0,84$

Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm modellerinin korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,98, 0,97, 0,88 ve 0,84 olarak hesaplanmıştır. Buna göre, Langmuir izoterm modelinin HDTMA-P sorpsiyonu için uygun izoterm modeli olduğu kabul edilmektedir. HDTMA molekülünün Na-P yüzeyine sorpsiyonu homojen tek tabakada gerçekleştiği sonucuna ulaşılmaktadır.

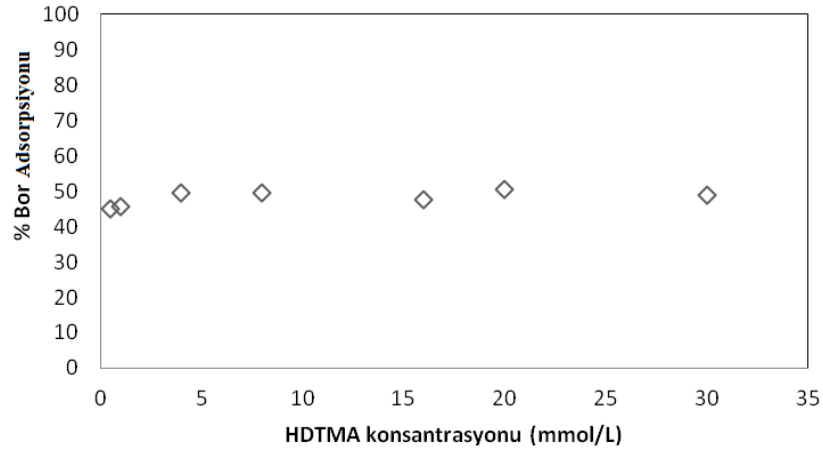
Literatürde perlit kullanılarak yapılmış olan CTAB adsorpsiyonundan elde edilen verilere Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış ve her ikisi için korelasyon katsayıları yüksek değerlerde ve birbirlerine yakın bulunmuştur. Ancak Freundlich izoterm modelinin nispeten daha büyük korelasyon katsayısı olması sebebiyle daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır [22].

4.1.2.6 HDTMA konsantrasyonu etkisi

Deneylerde kullanılacak uygun HDTMA konsantrasyonunu bulmak amacıyla değişik konsantrasyonlarda HDTMA çözeltileri hazırlanarak Bölüm 3.2.2.5'te belirtildiği şekilde bor adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Şekil 4.62 ve Şekil 4.63'te ölçümler sonucunda elde edilen verilerin HDTMA konsantrasyonuna karşılık perlit kilinin bor tutma kapasitesi ve adsorpsiyon yüzdesi verilmektedir.



Şekil 4.62 : HDTMA-B-P için Sorpsiyon-HDTMA Konsantrasyonu Grafiği
($c_{0,B}=450$ ppm, $c_{0,HDTMA}=0,5-30$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=8,5-9, $t=24$ h).



Şekil 4.63 : HDTMA-B-P için (%)Sorpsiyon-HDTMA Konsantrasyonu Grafiği
($c_{0,B}=450$ ppm, $c_{0,HDTMA}=0,5-30$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=8,5-9, $t=24$ h).

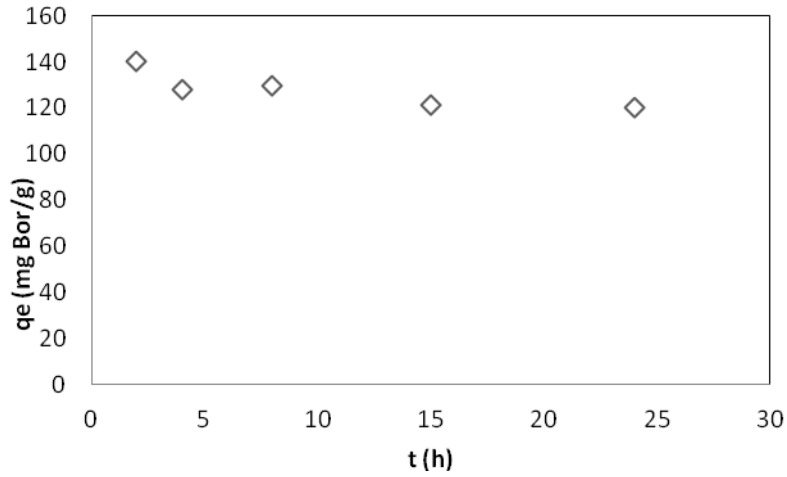
Bölüm 4.1.5'te açıklandığı gibi, HDTMA konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonunu geçtiğinde negatif yüklü HP yüzeyi, HDTMA moleküllerinin hidrofobik kısımlarının biraraya gelmesiyle pozitif yüzey yüküne dönüşmekte ve bor adsorpsiyonu, borun pozitif yüklü HDTMA molekülüne elektrostatik olarak etkileşmesi vasıtasıyla gerçekleşmektedir.

Şekil 4.62 ve Şekil 4.63'e göre, 0,5 mmol/L'lık HDTMA konsantrasyonunda bor giderimi düşük iken, 4 mmol/L ve üzerindeki HDTMA konsantrasyonlarında bor giderimi artmış ve sabit giderime ulaşmıştır. 4 mmol/L HDTMA varlığında perlit kilinin bor tutma kapasitesi 160 mg/g civarında elde edilirken, bor adsorpsiyon yüzdesinin yaklaşık %50 olduğu ve 4 mmol/L'lık HDTMA konsantrasyonundan

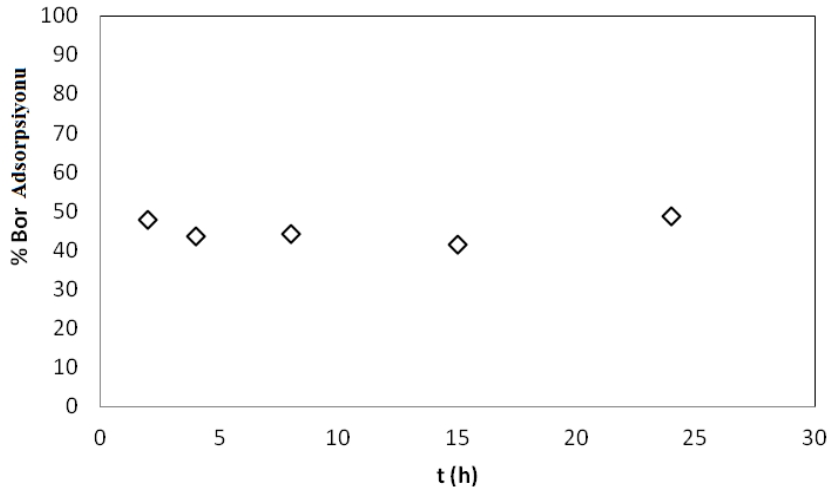
itibaren bu değerlerde bir değişim gözlemlenmediği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, bor giderimi için daha sonraki denemelerde kullanılmak üzere 4 mmol/L HDTMA konsantrasyonunun yeterli olduğu kabul edilmiştir.

4.1.2.7 HDTMA-P temas süresi etkisi

Adsorpsiyon denemelerinin gerçekleşeceği uygun temas süresinin bulunması amacıyla Bölüm 3.2.2.6’da belirtilen yöntem kullanılarak 2, 4, 8, 15 ve 24 saat süreyle çalkalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemelerden elde edilen verilere göre Şekil 4.64 ve Şekil 4.65’te gösterilmiş olan zamana karşı bor tutma kapasitesi ve bor tutma yüzdesi grafikleri elde edilmiştir.



Şekil 4.64 : HDTMA-B-P Sorpsiyon-Temas Süresi Grafiği
($c_{0,B}=450$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=8,5-9, t=2-24 h).

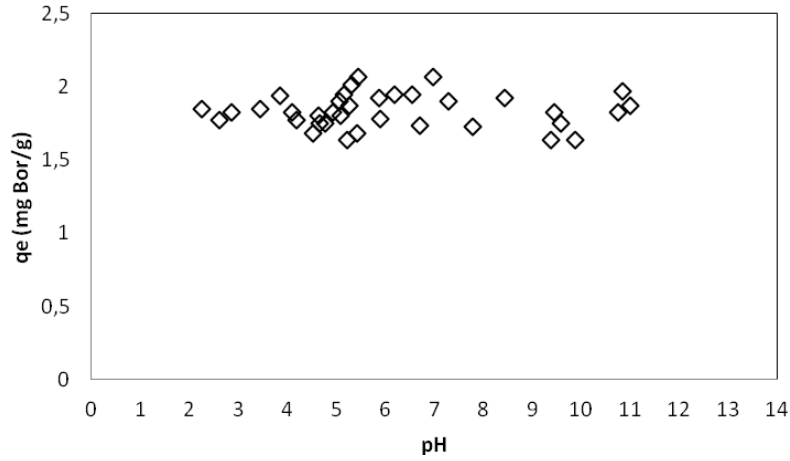


Şekil 4.65 : HDTMA-B-P (%)Sorpsiyon-Temas Süresi Grafiği
($c_{0,B}=450$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=8,5-9, t=2-24 h).

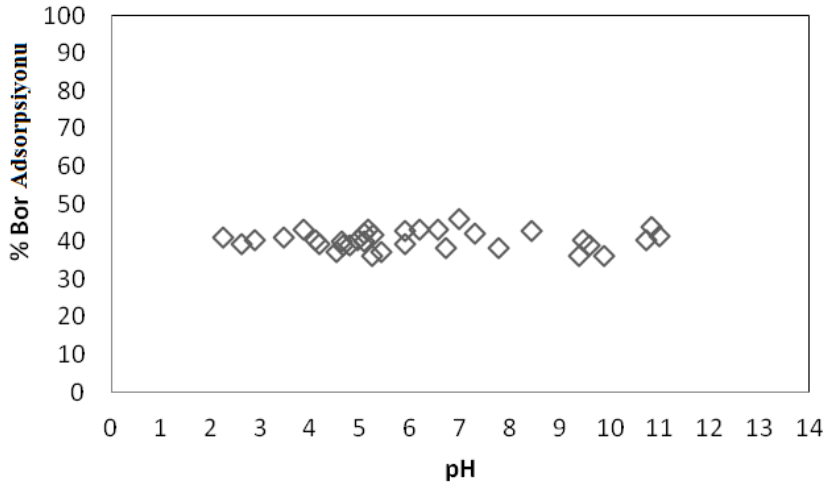
Temas süresi belirlenirken adsorbanın adsorbata doyduğu, artık daha fazla madde adsorplayamayacağı nokta esas alınır. Şekil 4.64 ve Şekil 4.65'te görüldüğü üzere, 4 saatten itibaren bor adsorpsiyonunda çok büyük bir değişim gözlenmemiştir. Perlit kilinin HDTMA varlığında bor tutma kapasitesi 128 mg/g iken, bor adsorpsiyon yüzdesi %44 civarında gerçekleşmiş ve 4 saatten itibaren bu değerlerde değişim gözlemlenmemiştir. Bu nedenle, daha sonraki denemelerde 4 saatlik temas süresi sabit tutularak denemeler yapılmıştır.

4.1.2.8 HDTMA-P pH etkisi

Bölüm 3.2.2.7'de belirtildiği şekilde denemelerde kullanılacak uygun pH değerinin bulunması için denemeler yapılmıştır. pH denemeleri sonuçları Şekil 4.66 ve Şekil 4.67'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.66 : HDTMA-B-P için Sorpsiyon-pH Grafiği
($c_{0,B}=5$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=2-12, t=4 h).

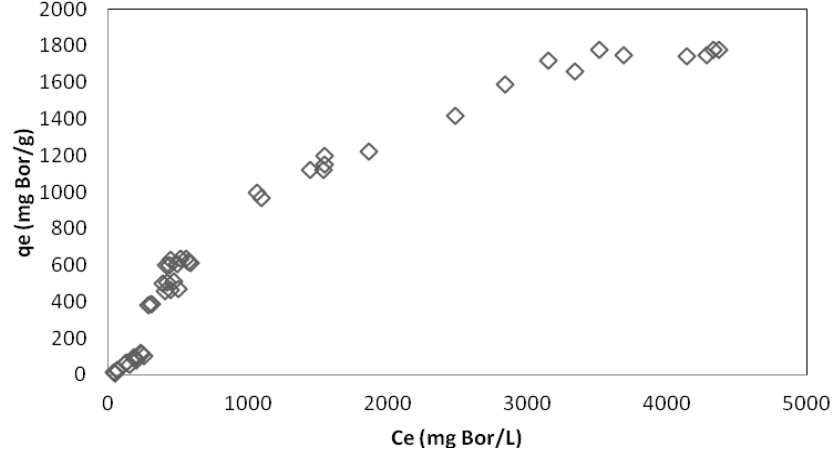


Şekil 4.67 : HDTMA-B-P için (%) Sorpsiyon-pH Grafiği
($C_{0,B}=5$ ppm, $C_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=2-12, $t=4$ h).

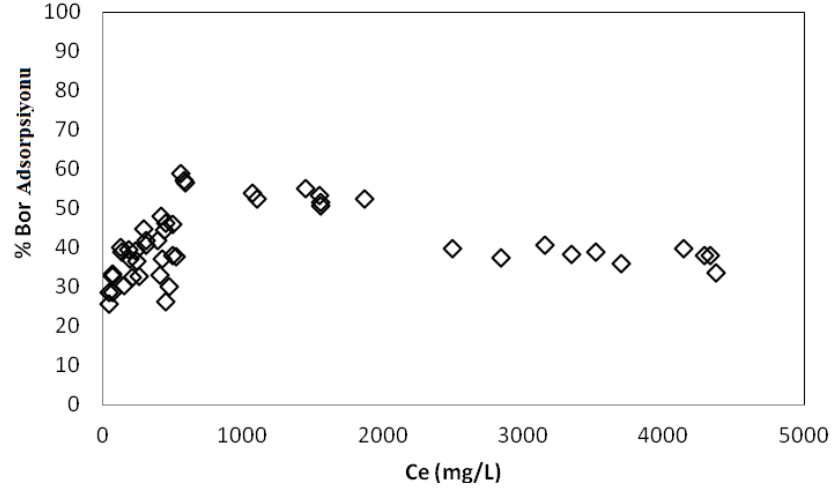
Şekil 4.66 ve Şekil 4.67'e göre HDTMA varlığında perlit kilinin bor tutma kapasitesi bütün pH değerleri için yaklaşık olarak 2 mg/g iken, bor adsorpsiyon yüzdesi %43 civarında elde edilmiştir. Vermikülit denemelerinde pH'ın artması bor adsorpsiyonunda artışa neden olmuşken, perlit pH denemelerinde, pH değişiminin bor adsorpsiyonunda herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bölüm 4.2.4.1'de belirtildiği üzere, Na-P yüzeyine HDTMA sorpsiyonu Langmuir izoterm modeline göre gerçekleşmekte ve kil yüzeyi tamamen tek tabaka halinde HDTMA yüzey aktif maddesi ile kaplanmaktadır. Ancak, HDTMA molekülü büyük bir molekül olduğundan gözenekli yapıdaki perlit kilinin gözeneklerinin içine giremediği ve dolayısıyla, sadece yüzey üzerinde HDTMA sorpsiyonu gerçekleştiği düşünülmektedir. Bor adsorpsiyonu asidik alanda H_3BO_3 formunda bulunmakta ve HDTMA ile etkileşime giremediği kabul edilmektedir. Bu durumda bor adsorpsiyonunun, H_3BO_3 'ün gözenek içine girerek yüzeydeki SOH grupları ile adsorpsiyonu gerçekleştirdiği kabul edilmektedir. pH'ın artması ile $B(OH)_4^-$ iyonu oluşmakta ve adsorpsiyon HDTMA üzerine tutunma ile gerçekleşmektedir.

4.1.2.9 HDTMA-P izoterm denemesi

İzoterm denemelerinde Bölüm 3.2.2.8'de açıklandığı şekilde 50-8000 ppm arasında değişik konsantrasyonlarda bor çözeltileri kullanılarak izoterm denemeleri gerçekleştirilmiştir. İzoterm çalışmalarının sonucu Şekil 4.68 ve Şekil 4.69'da gösterilmiştir.



Şekil 4.68 : HDTMA-B-P için İzoterm Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na,perlit}=0,05$ g, pH=4, t=4 h).

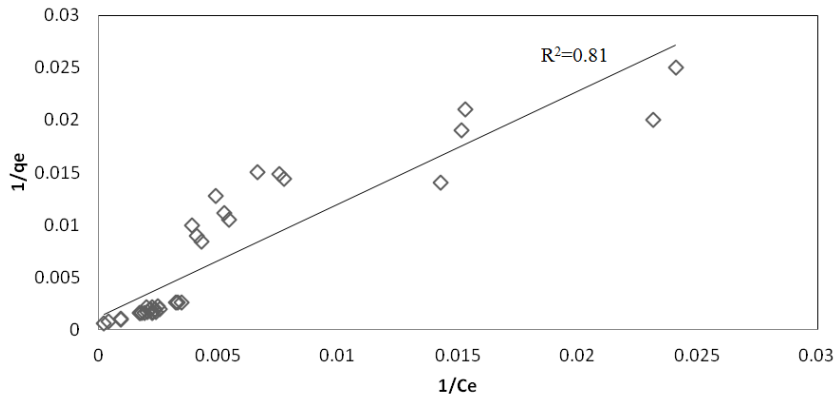


Şekil 4.69 : HDTMA-B-P için (%)Sorption-İzoterm Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na,perlit}=0,05$ g, pH=4, t=4 h).

Şekil 4.68’de görüldüğü üzere, düşük başlangıç konsantrasyonlarında gram adsorbanın tuttuğu bor miktarı düşükken, başlangıç konsantrasyonu arttıkça gram adsorbanın tuttuğu madde miktarında artış gözlenmiştir. İzoterm denemesi, plato bölgesine erişinceye kadar başlangıç konsantrasyonu arttırılarak devam edilmiştir. Plato bölgesine 1800 mg/g bor tutma kapasitesi ile ulaşılmış ve bu değerde sabit kalmıştır. Bor adsorpsiyon yüzdesi ise Şekil 4.69’da görüldüğü üzere %55 civarında gerçekleşmiştir.

4.1.2.10 HDTMA-P izoterm modelleri

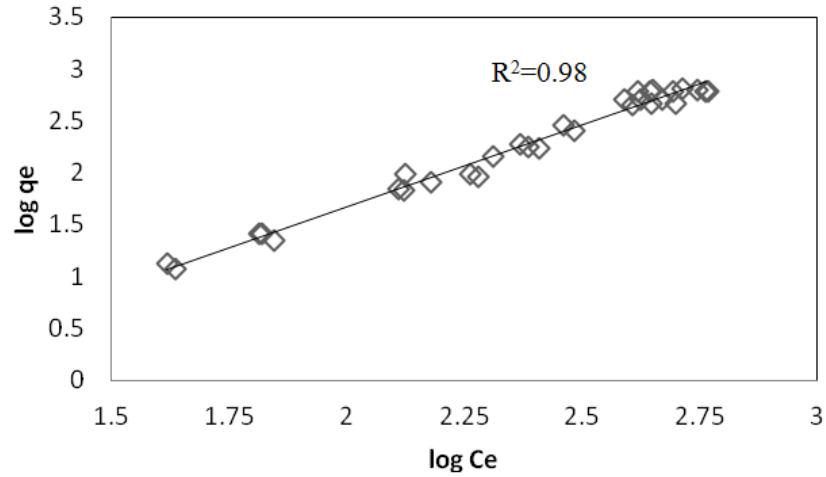
Bölüm 2.6.5.2’de belirtilen Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri HDTMA yüzey aktif maddesi varlığında Na-P yüzeyine bor adsorpsiyonunun oluşum mekanizması ile ilgili bilgi vermektedir. Bölüm 2.6.5.2’de verilen Eşitlik 2.3 kullanılarak $1/c_e$ ’ye karşı $1/q_e$ grafiği çizilmiş ve linearize Langmuir izoterm modelinin bilinmeyenleri olan Q_m ve b değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.70’de Langmuir izoterm model grafiği verilmektedir.



Şekil 4.70 : HDTMA-B-P için Langmuir İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na,perlit}=0,05$ g, pH=4, t=4 h).

Şekil 4.70’e göre hesaplanmış olan HDTMA varlığında Na-P yüzeyinin maksimum bor tutma kapasitesi 833,33 mg/g, Langmuir sabiti olan b ise 0,0011 L/g olarak hesaplanmıştır.

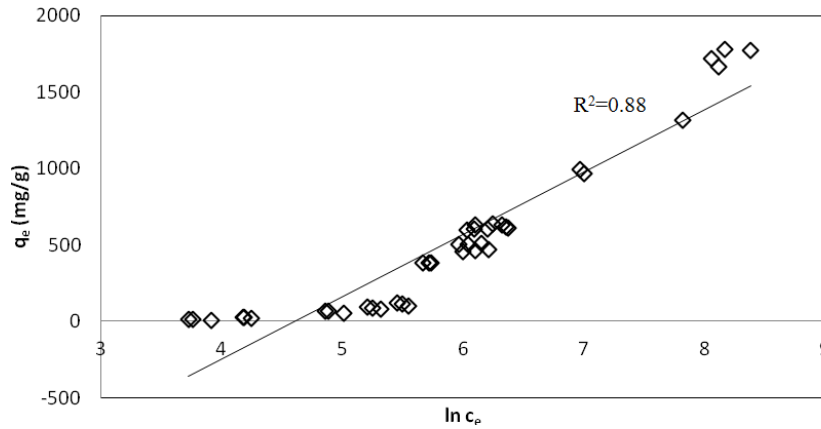
Freundlich izoterm modeli ise Bölüm 2.6.5.2’de verilen Eşitlik 2.5’e göre $\log c_e$ ’ye karşı $\log q_e$ grafiği çizilerek elde edilmiştir. Şekil 4.71’de Freundlich izoterm model grafiği verilmektedir.



Şekil 4.71 : HDTMA-B-P için Freundlich İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na,perlüt}=0,05$ g, pH=4, t=4 h).

Şekil 4.71'e göre hesaplanan n değeri 1,089 ve K_F değeri 0,032 mg/g olarak bulunmuştur.

Bölüm 2.6.5.2'de, Eşitlik 2.9'da verilmiş olan Temkin izoterm modeline göre çizilmiş olan $\ln c_e$ 'ye karşı q_e grafiği Şekil 4.72'de gösterildiği gibidir. Grafikten elde edilen verilerden eğim ve kayım değerleri kullanılarak b ve K_t sabitleri hesaplanmaktadır.

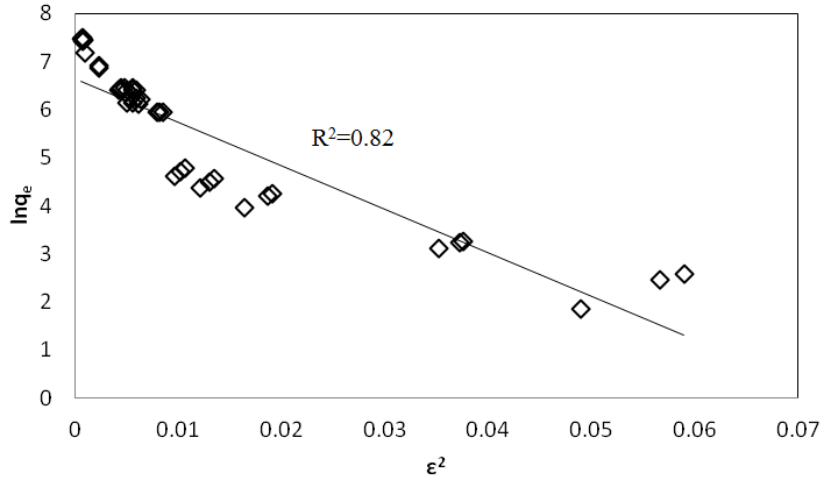


Şekil 4.72 : HDTMA-B-P için Temkin İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na,perlüt}=0,05$ g, pH=4, t=4 h).

Şekil 4.72'e göre hesaplanan b değeri 0,0061 ve K_t değeri 0,01 L/g olarak bulunmuştur.

Dubinin-Redushkevich izoterm modellemesi için Eşitlik 2.11 kullanılmış ve Şekil 4.73'de verilmiş olan Dubinin-Redushkevich izoterm grafiği ϵ^2 'ye karşı $\ln q_e$ olarak

izilmiştir. Bu grafiğe göre, eğim -B, kayım ise $\ln Q_m$ değerini vermektedir. Eğim ve kayım değerlerinden B ve Q_m değerleri hesaplanmaktadır.



şekil 4.73 : HDTMA-B-P için Dubinin-Redushkevich İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na,perlit}=0,05$ g, pH=4, t=4 h).

şekil 4.73'e göre hesaplanan B değeri $90,681 \text{ mmol}^2/\text{kJ}^2$ ve Q_m değeri $771,934 \text{ mg/g}$ olarak bulunmuştur. Çizelge 4.21'de izoterm modellerinin lineer denklemleri ve izoterm parametreleri verilmektedir.

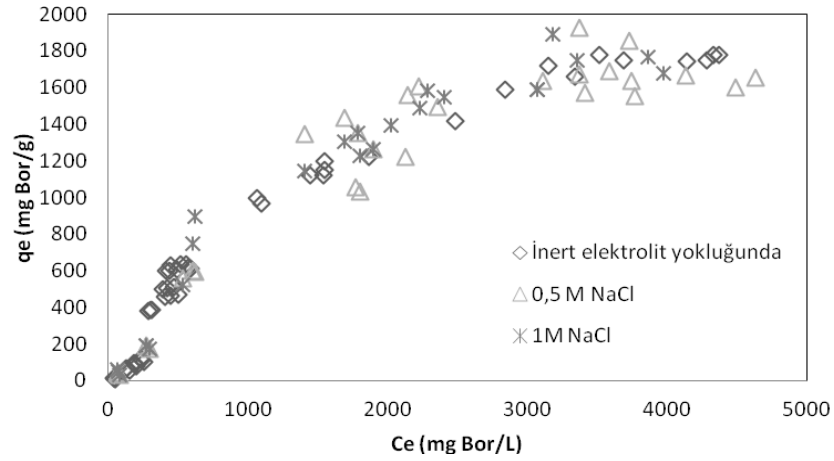
Çizelge 4.21: HDTMA-B-P sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na,perlit}=0,05$ g, pH=4, t=4 h).

İzoterm modelleri	Lineer Denklem	İzoterm sabitleri
Langmuir izotermi	$y=1,076x+0,0012$	$Q_m = 833,3$ $b = 0,0011$ $R^2 = 0,81$
Freundlich izotermi	$y=0,918x-1,490$	$K_F = 0,032$ $n = 1,089$ $R^2 = 0,98$
Temkin izotermi	$y=408,4x+1881,8$	$b = 0,0061$ $K_t = 0,01$ $R^2 = 0,88$
Dubinin-Redushkevich izotermi	$y=-90,681x+6,649$	$B = 90,68$ $Q_m = 771,9$ $E = 0,742$ $R^2 = 0,82$

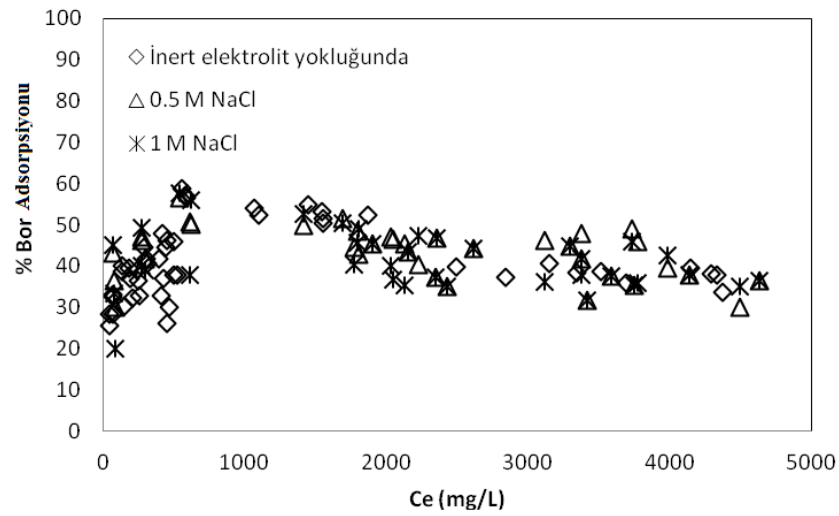
Korelasyon katsayıları (R^2) ise Langmuir için 0,96, Freundlich için 0,98, Temkin izotermi için 0,88 ve Dubinin-Redushkevich izoterm modeli için 0,82 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, çözelti ortamında HDTMA varlığında Na-P yüzeyine bor adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uygunluk gösterdiği ve birden fazla tabaka oluşturacak şekilde adsorpsiyonun gerçekleştiği gözlenmiştir.

4.1.2.11 HDTMA-P inert elektrolit etkisi

Bölüm 3.2.2.9’da belirtildiği şekilde Na-P kiline HDTMA varlığında bor adsorpsiyonuna inert elektrolit etkisi incelenmiştir. Deneme sonuçları Şekil 4.74 ve Şekil 4.75’te gösterilmiştir.



Şekil 4.74 : HDTMA-B-P için Sorpsiyon-İnert Elektrolit Etkisi Grafiği
($C_{0,B}=50-8000$ ppm, $C_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $M_{NaCl}=0,5-1$ M, $m_{Na,perlit}=0,05$ g, pH=4, t=4 h).



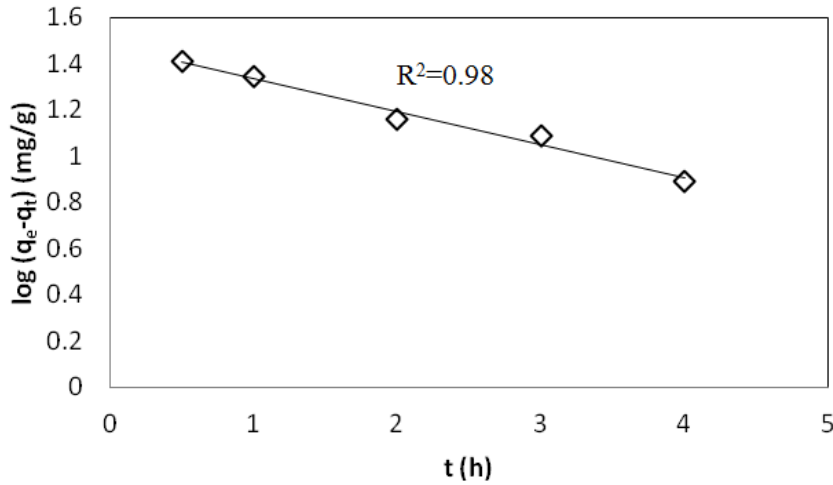
Şekil 4.75 : HDTMA-B-P için (%)Sorpsiyon-İnert Elektrolit Etkisi Grafiği
($C_{0,B}=50-8000$ ppm, $C_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $M_{NaCl}=0,5-1$ M, $m_{Na,perlit}=0,05$ g, pH=4, t=4 h).

Bölüm 4.1.9’da inert elektrolit varlığında Na-V kili kullanılarak yapılan HDTMA ile bor adsorpsiyonu çalışmalarında elde edilen sonuçlar ile Na-P kullanılarak yapılmış olan bor adsorpsiyonu çalışmalarından çıkan sonuçlar benzerlik göstermektedir. Na-P kullanılarak yapılan inert elektrolit çalışmasında, inert elektrolit varlığının bor adsorpsiyonu üzerine etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Bölüm 4.1.9’da belirtildiği

gibi $B(OH)_4^-$ iyonunun HDTMA molekülü ile daha kararlı yapı oluşturması ortama inert elektrolit katılmasının bor adsorpsiyonuna etki etmemesi ile sonuçlanmaktadır. Şekil 4.74 ve Şekil 4.75'te inert elektrolit kullanılarak ve kullanılmadan gerçekleştirilen HDTMA varlığında perlit yüzeyine bor tutma kapasitesi 1800 mg/g civarında gerçekleşirken, bor adsorpsiyon yüzdesi %55 civarında gerçekleşmiştir.

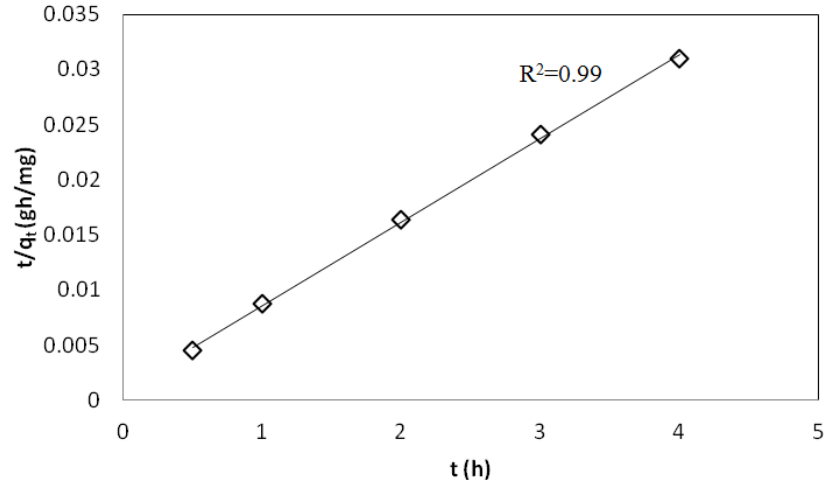
4.1.2.12 HDTMA-P adsorpsiyon kinetiği

HP yüzeyine HDTMA yüzey aktif maddesi varlığında bor adsorpsiyonunun hız kontrol basamağını belirlemek için Bölüm 2.6.5.3'te verilmiş olan literatürde en çok kullanılan kinetik eşitliklerden Lagergren eşitliği, yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliği, partikül içi difüzyon eşitliği ve Elovich eşitliği kullanılmaktadır. Eşitlik 2.20'de verilen Lagergren eşitliğine göre t'ye karşı çizilen $\log(q_e - q_t)$ grafiği Şekil 4.76'da gösterilmiştir.



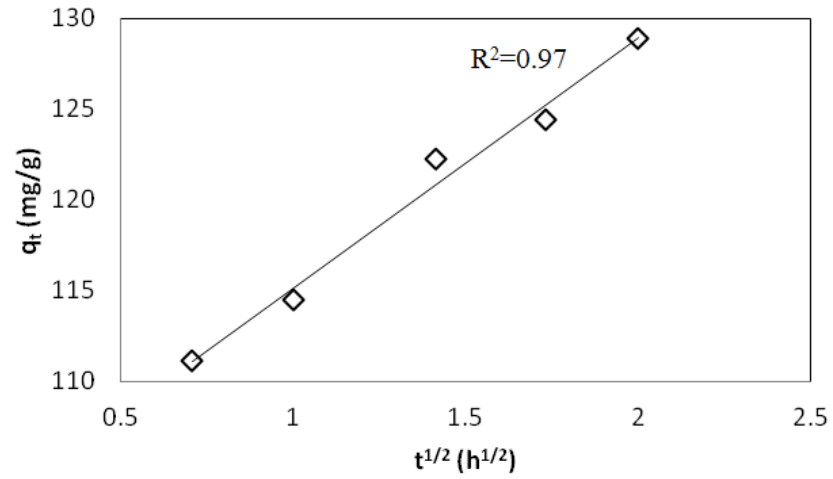
Şekil 4.76 : HDTMA-B-P için Lagergren Kinetik Modeli
($c_{0,B}=450$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=8,5-9, t=2-24 h).

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli Eşitlik 2.21'de verilmekte ve t'ye karşı t/q_t grafiği Şekil 4.77'de gösterilmektedir.



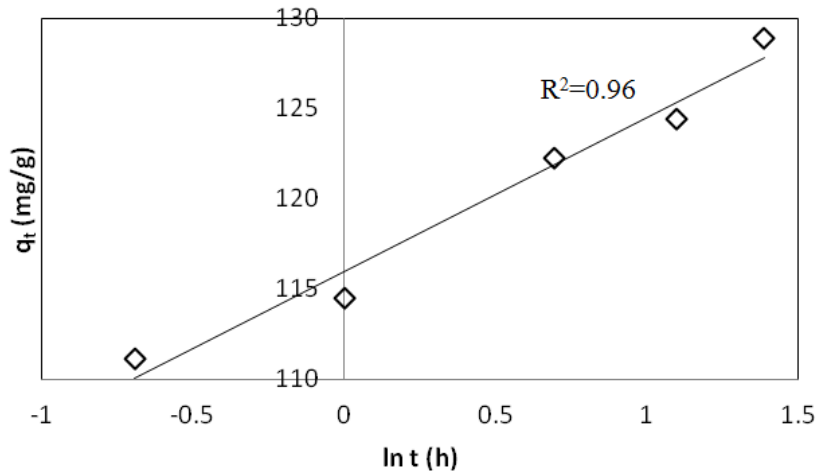
Şekil 4.77 : HDTMA-B-P için Yalancı İkinci Dereceden Kinetik modeli
($c_{0,B}=450$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=8,5-9, $t=2-24$ h).

Partikül içi difüzyon modeli ise Eşitlik 2.22’de belirtildiği gibidir ve $t^{1/2}$ ’ye karşı çizilen q_t grafiği Şekil 4.78’de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.78 : HDTMA-B-P için Partikül içi Difüzyon modeli
($c_{0,B}=450$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=8,5-9, $t=2-24$ h).

Son olarak da Elovich kinetik modeli incelenmiş ve $\ln t$ değerlerine karşı çizilen q_t değerleri Şekil 4.79’da gösterilmiştir.



Şekil 4.79 : HDTMA-B-P için Elovich modeli
($c_{0,B}=450$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=8,5-9, $t=2-24$ h).

Şekil 4.76, Şekil 4.77, Şekil 4.78, Şekil 4.79’da verilen grafiklere göre hesaplanan k_1 , k_2 , hesaplanan q_e değerleri, k_{int} , β ve α değerleri ve grafiklerin korelasyon katsayıları Çizelge 4.22’de verilmektedir.

Çizelge 4.22 : HDTMA-B-P adsorpsiyonunun kinetik parametreleri
($c_{0,B}=450$ ppm, $c_{0,HDTMA}=4$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=8,5-9, $t=2-24$ h).

Kinetik modelleri	Lineer Denklem	Kinetik sabitleri
Lagergren eşitliği	$y=-0,14x+1,48$	$k_1 = 0,331$ $q_{e,hesap.} = 30,213$ $R^2 = 0,98$
Yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlik	$y=0,0076x+0,001$	$k_2 = 0,0577$ $q_{e,hesap.} = 131,58$ $R^2 = 0,99$
Elovich eşitliği	$y=8,53x+11,9$	$\alpha = 9,39 \times 10^4$ $\beta = 8,531$ $R^2 = 0,97$
Partiküli difüzyon modeli eşitliği	$y=13,79x+101,3$	$k_{int} = 13,789$ $c = 101,32$ $R^2 = 0,96$

Çizelge 4.22’de de belirtildiği gibi, kinetik eşitliklerin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliğin korelasyon katsayısı 0,99 iken, Lagergren eşitliğinininki 0,98 olarak bulunmuştur. Elovich ve partikül içi difüzyon modellerinin korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,97 ve 0,96 olarak hesaplanmıştır. Buna göre, bor adsorpsiyonu için en uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu kabul edilmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlikte hesaplanan q_e değeri 131,58 olarak bulunmuş ve deneysel olarak

bulunan q_e değeri 136,66 mg/g ile uygunluk göstermiştir. HDTMA yüzey aktif maddesi varlığında Na-P kilinin bor adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiğinden partikül içi difüzyon modelinin hız belirleyici basamak olmadığı, diğer basamakların hız belirleyici basamaklar olabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Grafiklerde eğim çizgisinin orijinden geçmemesi, sınır tabakası difüzyonunun hız belirleyici etkenlerden biri olduğunu göstermektedir [98].

Bölüm 4.1.10'da belirtilen çeşitli adsorbanlar kullanılarak yapılmış olan bor adsorpsiyonu çalışmalarında da yalancı ikinci dereceden kinetik denklemin bor adsorpsiyonu için uygun model olduğu belirtilmiş ve yapılan çalışmalar ile ilgili parametreler Çizelge 4.8'de verilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonucunda bulunan ikinci dereceden kinetik eşitlik literatürde yapılmış olan Bor adsorpsiyonu kinetik çalışmalarından elde edilen model ile uygunluk gösterdiği belirlenmiştir [91-93].

4.1.2.13 HDTMA-P adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik parametrelerde öncelikle Bölüm 2.6.5.4'te verilmiş olan Eşitlik 2.25 kullanılarak ΔH° değeri hesaplanmaktadır. Eşitlik 2.26 kullanılarak bulunan K değeri Eşitlik 2.27'de yerine konarak ΔG° değeri hesaplanmaktadır. Eşitlik 2.25 ve Eşitlik 2.27 kullanılarak hesaplanmış olan ΔH° ve ΔG° değerleri Eşitlik 2.28'de yerlerine konarak ΔS° değeri hesaplanmaktadır. Hesaplamalarda ideal gaz sabiti (R) $8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/molK olarak kullanılmıştır. Çizelge 4.23'te sıcaklık değişimine bağlı olarak yapılmış adsorpsiyon denemelerinden elde edilmiş olan perlit bor tutma kapasitesi ve yüzde adsorpsiyon miktarları verilmektedir. hesaplanmış olan Adsorpsiyon prosesi boyunca gerçekleşen entalpi (ΔH°), Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) ve entropi (ΔS°) değişiklikleri Eşitlik 2.24, Eşitlik 2.25, Eşitlik 2.26 ve Eşitlik 2.28'e göre hesaplanmakta ve sonuçlar Çizelge 4.24'te verilmektedir.

Çizelge 4.23 : HDTMA varlığında farklı sıcaklıklarda Na-P yüzeyine bor adsorpsiyonu.

T (°C)	25	45	60
q_e (mg/g)	110,353	114,291	187,634
% Bor ads.	36,060	37,653	50,994

Farklı sıcaklıklarda HDTMA varlığında Na-P yüzeyine bor adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler Çizelge 4.25'te verilmektedir.

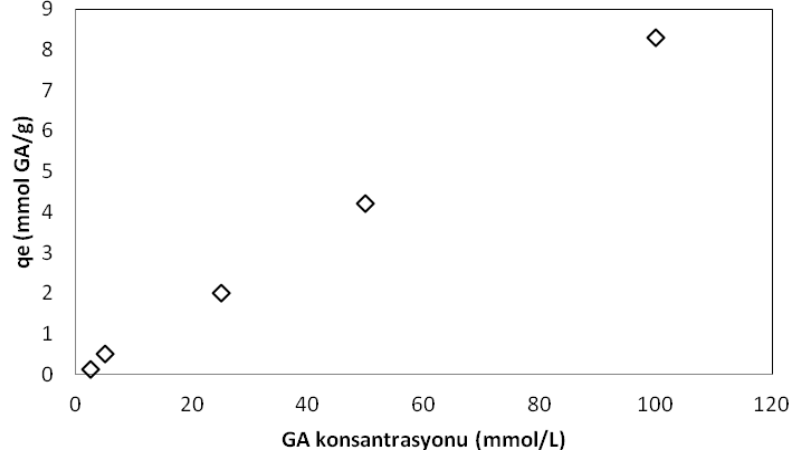
Çizelge 4.24 : HDTMA varlığında Na-P üzerine bor adsorpsiyonu termodinamik parametreleri.

T (K)	K	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
298	0,564	1,926	1,419	1,702
313	0,604		1,312	1,961
333	1,041		-0,110	6,115

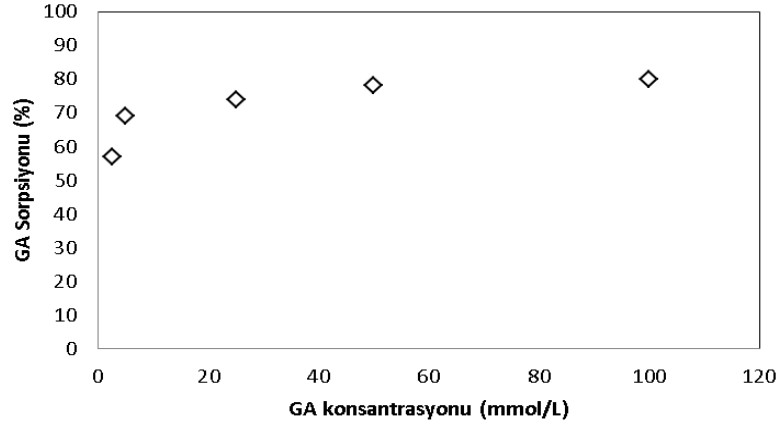
Na-P kilinin HDTMA yüzey aktif maddesi varlığında bor adsorpsiyonu ΔH° değerinin pozitif çıkmasından dolayı endotermik olarak gerçekleşmekte ve bu durum K değerindeki artış ile desteklenmektedir. ΔG° değeri 298 ve 313K'de pozitif bir değer olarak elde edilirken, sıcaklığın 333K'e arttırılmasıyla negatif bir değer olarak hesaplanmıştır. Bunun anlamı, düşük sıcaklıklarda bor adsorpsiyonu kendiliğinden gerçekleşemezken, sıcaklık yükseltildiğinde adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşen bir prosese dönüşmektedir. Sıcaklığın artması ile ΔS° değeri pozitif bir değer olarak hesaplanmış ve katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin çözelti fazına göre daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmış ve sıcaklık artışı ile entropi değerinde gerçekleşen artış katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin giderek arttığını göstermektedir [94] . Literatürde endotermik olarak gerçekleşen Bor adsorpsiyonu çalışmaları bulunmakta ve deneysel verinin literatür verileriyle uygunluk gösterdiği görülmektedir [92, 95].

4.1.2.14 GA sorpsiyonu

Bölüm 3.2.2.12'de açıklanmış olan denemeler sonucunda GA molekülünün Na-P yüzeyine sorpsiyonu incelenmiştir. GA sorpsiyon yüzdeleri başlangıç çözeltilerine ve sorpsiyon işleminden sonra elde edilen süzüntülere TOC analizi yapılarak elde edilmiştir. Şekil 4.80 ve Şekil 4.81'de GA'in Na-P yüzeyine sorpsiyon kapasitesi ve sorpsiyon yüzdeleri verilmektedir.

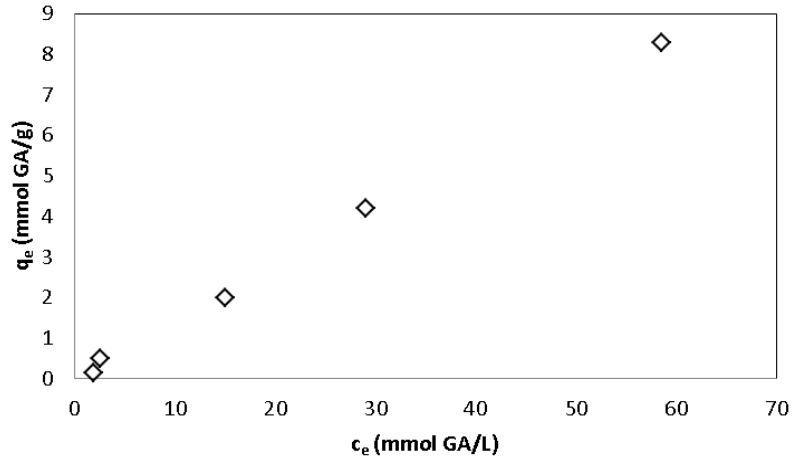


Şekil 4.80 : GA-P için Sorpsiyon-Konsantrasyon Grafiği.
($C_{0,GA}=2,5-100$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h)



Şekil 4.81 : GA-P için (%)Sorpsiyon-Konsantrasyon Grafiği.
($C_{0,GA}=2,5-100$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h)

Şekil 4.80 ve Şekil 4.81’de gösterildiği gibi, GA konsantrasyonunun artması Na-P yüzeyine olan sorpsiyonunu artmasına neden olmuştur. Na-P yüzeyinin GA tutma kapasitesi 8 mmol/g iken, GA sorpsiyon yüzdesi %80 civarında gerçekleşmiştir. Bölüm 4.2.4’te de açıklandığı gibi negatif yüzey yüküne sahip HP kili Na^+ iyonu ile homoiyonik forma getirilerek negatif yüklü GA elektrostatik etkileşim ile HP yüzeyine tutunmaktadır.

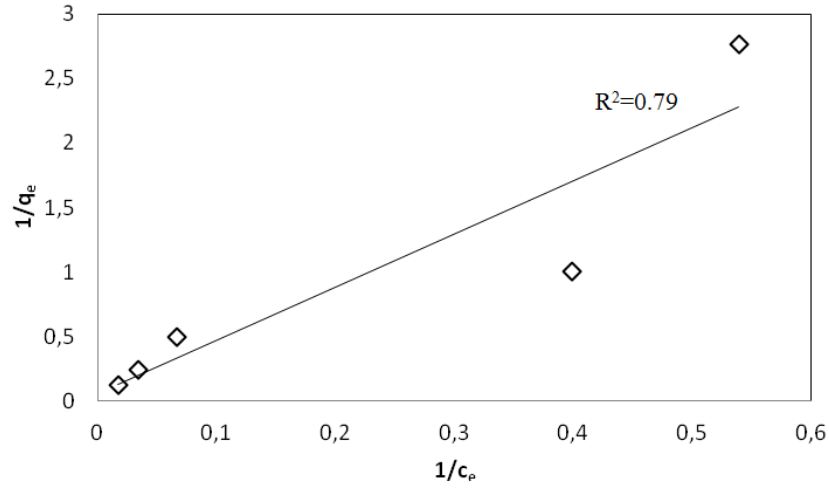


Şekil 4.82 : GA-P için İzoterm Grafiği.
($c_{0,GA}=2,5-100$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.82’de Na-P yüzeyinde gerçekleşen GA sorpsiyonuna ait izoterm grafiği verilmektedir. Bu grafiğe göre, GA konsantrasyonunun artması, Na-P yüzeyinde GA sorpsiyonunda artışa sebep olmaktadır.

4.1.2.15 GA-P sorpsiyon izoterm modelleri

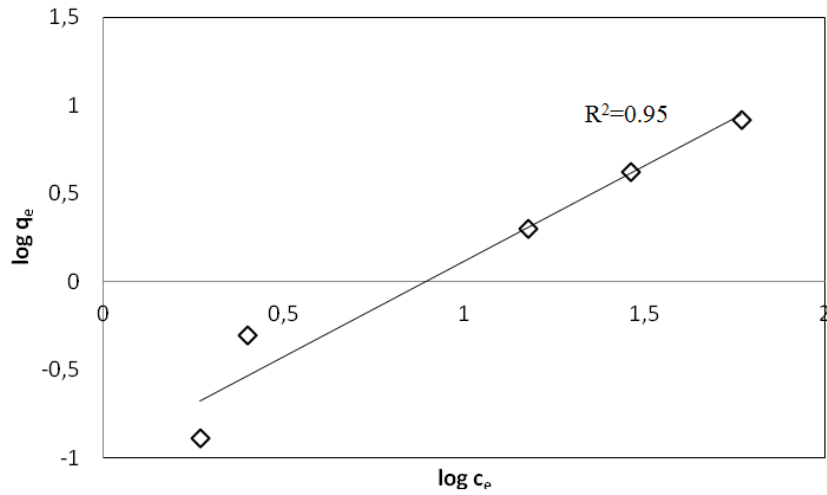
Bölüm 2.6.5.2’de açıklandığı gibi, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri HP yüzeyinde GA sorpsiyonunun ne şekilde gerçekleştiği ile ilgili bilgi vermektedir. Eşitlik 2.3’te verilen linearize Langmuir denkleminde göre $1/c_e$ ’ye karşı $1/q_e$ grafiği çizildiğinde eğim ve kayım değerlerinden adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_m) ve Langmuir sabiti (b) hesaplanmaktadır. Şekil 4.83’te Langmuir izoterm grafiğini göstermektedir.



Şekil 4.83 : GA-P için Langmuir İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,GA}=2,5-100$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.83'e göre, Na-P kilinin maksimum GA sorpsiyon kapasitesi 0,083 mmol/g, b değeri ise 29,66 L/mmol olarak bulunmuştur.

Freundlich izoterm modelinin lineerleştirilmiş hali Eşitlik 2.5'te belirtildiği gibidir. Eşitlik 2.5'e göre, $\log c_e$ 'ye karşı $\log q_e$ grafiği çizildiğinde eğim ve kayım değerlerinden n ve K_F sabitleri bulunmaktadır. Şekil 4.84'te Freundlich izoterm modelinin grafiği gösterilmektedir.

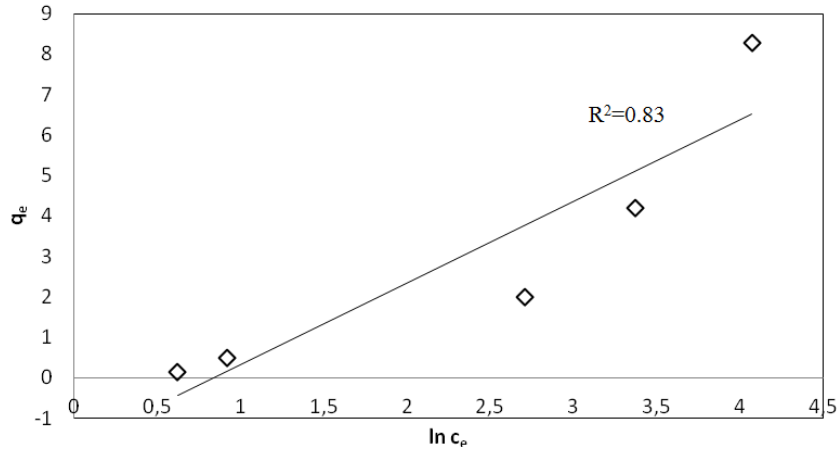


Şekil 4.84 : GA-P için Freundlich İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,GA}=2,5-100$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.84'e göre, n değer 1,097, K_F değeri ise 0,380 mmol/g olarak bulunmuştur.

Bölüm 2.6.5.2'de, Eşitlik 2.9'da verilmiş olan Temkin izoterm modeline göre çizilmiş olan $\ln c_e$ 'ye karşı q_e grafiği Şekil 4.85'te gösterildiği gibidir. Grafikten elde

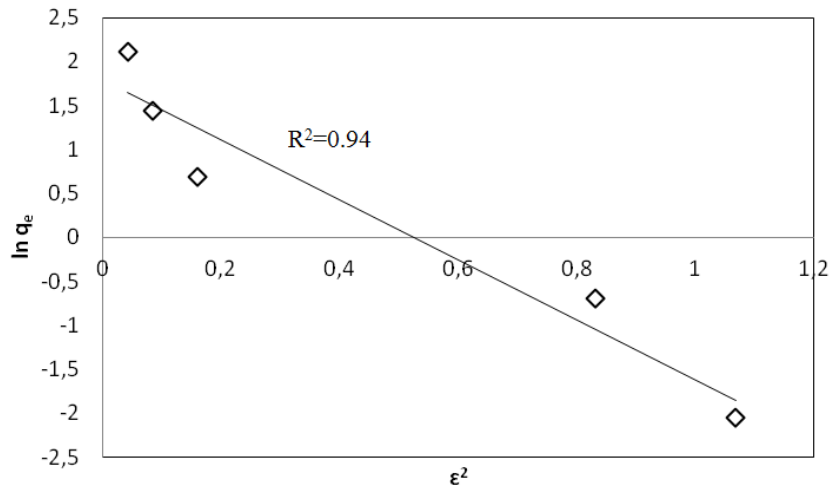
edilen verilerden eğim ve kayım değerleri kullanılarak b ve K_t sabitleri hesaplanmaktadır.



Şekil 4.85 : GA-P için Temkin İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,GA}=2,5-100$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.85'e göre, b değeri 1,226, K_t değeri ise 0,431 L/g olarak bulunmuştur.

Dubinin-Redushkevich izoterm modellemesi için Eşitlik 2.11 kullanılmış ve Şekil 4.86'da verilmiş olan Dubinin-Redushkevich izoterm grafiği ϵ^2 'ye karşı $\ln q_e$ olarak çizilmiştir. Bu grafiğe göre, eğim -B, kayım ise $\ln Q_m$ değerini vermektedir. Eğim ve kayım değerlerinden B ve Q_m değerleri hesaplanmaktadır.



Şekil 4.86 : GA-P için Dubinin-Redushkevich İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,GA}=2,5-100$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $t=24$ h).

Şekil 4.86'a göre, B değeri 3,406 mmol²/kJ², Q_m değeri ise 5,976 mmol/g olarak bulunmuştur. Çizelge 4.25'te izoterm modellerine ait lineer denklemler ve bu denklemlerden hesaplanmış olan izoterm model parametreleri verilmektedir.

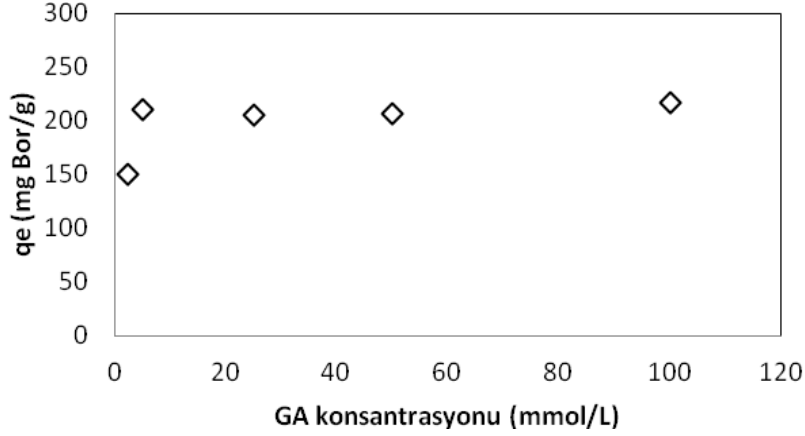
Çizelge 4.25: GA-P sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri
(C_{0,GA}=2,5-100 mmol/L, m_{Na-P}=0,05 g, t=24 h).

İzoterm modelleri	Lineer Denklem	İzoterm sabitleri
Langmuir izotermi	y=11,98x+0,404	Q _m = 0,083 b = 29,66 R ² = 0,79
Freundlich izotermi	y=0,912x-0,968	K _F = 0,380 n = 1,097 R ² = 0,95
Temkin izotermi	y=2,02x-1,697	b = 1,226 K _t = 0,431 R ² = 0,83
Dubinin-Redushkevich izotermi	y=-3,406x+1,787	B = 3,406 Q _m = 5,976 E = 0,383 R ² = 0,94

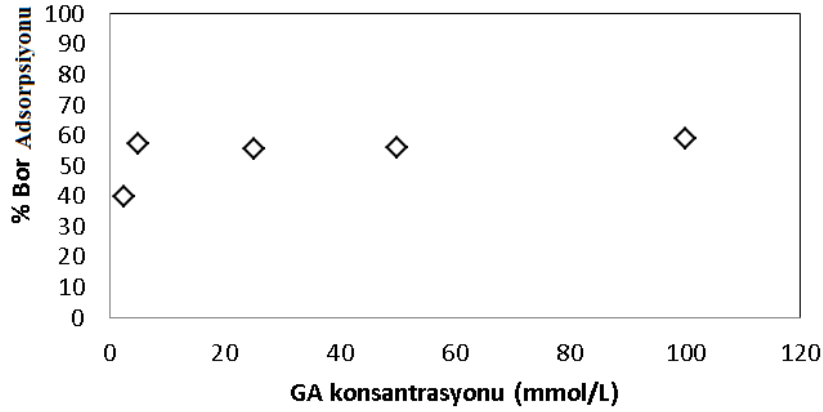
Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm modellerinin korelasyon katsayıları (R²) sırasıyla 0,79, 0,95, 0,83 ve 0,94 olarak hesaplanmıştır. Buna göre, Freundlich izoterm modelinin GA-P sorpsiyonu için uygun izoterm modeli olduğu kabul edilmektedir. GA molekülünün Na-P yüzeyine sorpsiyonu birden fazla tabaka halinde gerçekleştiği sonucuna ulaşılmaktadır.

4.1.2.16 GA konsantrasyonu etkisi

Deneylerde kullanılacak uygun GA konsantrasyonunu bulmak amacıyla değişik konsantrasyonlarda GA çözeltileri hazırlanarak Bölüm 3.2.2.13'te belirtildiği şekilde bor adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Şekil 4.87 ve Şekil 4.88'de ölçümler sonucunda elde edilen verilerin GA konsantrasyonuna karşılık adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yüzdesi verilmektedir.



Şekil 4.87 : GA-B-P için Sorpsiyon-GA Konsantrasyonu Grafiği
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,GA}=2,5-100$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=7,5-9, $t=24$ h).



Şekil 4.88 : GA-B-P için (%)Sorpsiyon-GA Konsantrasyonu Grafiği
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,GA}=2,5-100$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=7,5-9, $t=24$ h).

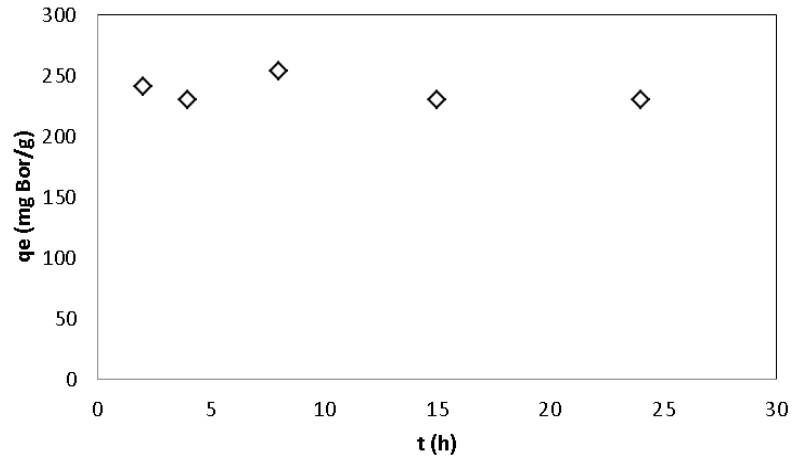
Şekil 4.87'e göre, 2,5 mmol/L'lik GA konsantrasyonunda bor tutma kapasitesi düşük iken, 5 mmol/L ve üzerindeki GA konsantrasyonlarında bor giderimi artmış ve 210 mg/g değerinde sabit giderime ulaşmıştır. Şekil 4.88'de ise 5 mmol/L'lik GA konsantrasyonunda %60 civarında bor adsorpsiyon yüzdesi elde edilmiş ve bu değer GA konsantrasyonunun artması ile değişmediği görülmüştür. Bu nedenle, bor giderimi için daha sonraki denemelerde kullanılmak üzere 5 mmol/L GA konsantrasyonunun yeterli olduğu kabul edilmiştir.

Bir karboksilik asit türevi olan GA bazik ortamda yapısındaki bir hidrojeni ortama vererek negatif yüklü olarak ortamda bulunmaktadır. GA'nın negatif yüklü kısmı Na-P yüzeyinde bulunan pozitif yüklü Na^+ iyonlarına elektrostatik etkileşim ile

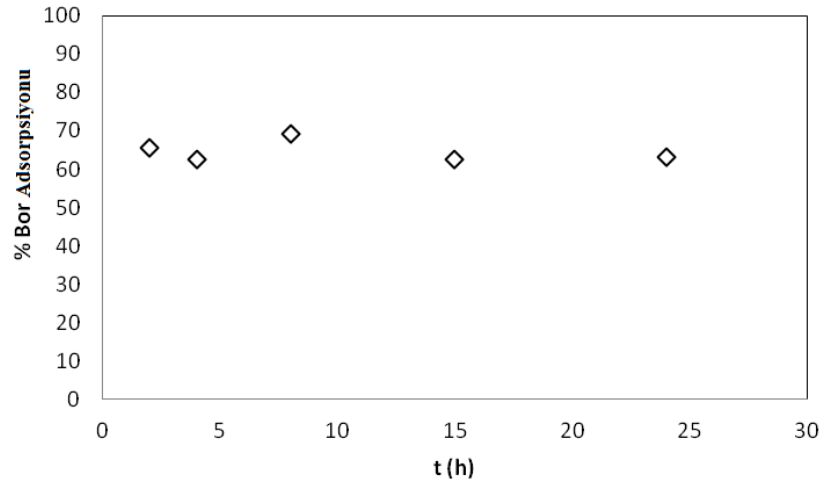
bağlanmaktadır. Bazık alanda, borun GA'in hidroksil uçlarından tutunarak ortamdan uzaklaştığı düşünülmektedir.

4.1.2.17 GA-P temas süresi etkisi

Adsorpsiyon denemelerinin gerçekleşeceği uygun temas süresinin bulunması amacıyla Bölüm 3.2.2.14'da belirtilen yöntem kullanılarak 2, 4, 8, 15 ve 24 saat süreyle çalkalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemelerden elde edilen verilere göre Şekil 4.89 ve Şekil 4.90'da gösterilmiş olan grafikler elde edilmiştir.



Şekil 4.89 : GA-B-P Sorpsiyon-Temas Süresi Grafiği
($c_{0,B}=450$ ppm, $c_{0,GA}=5$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=7,5-9, t=2-24 h).



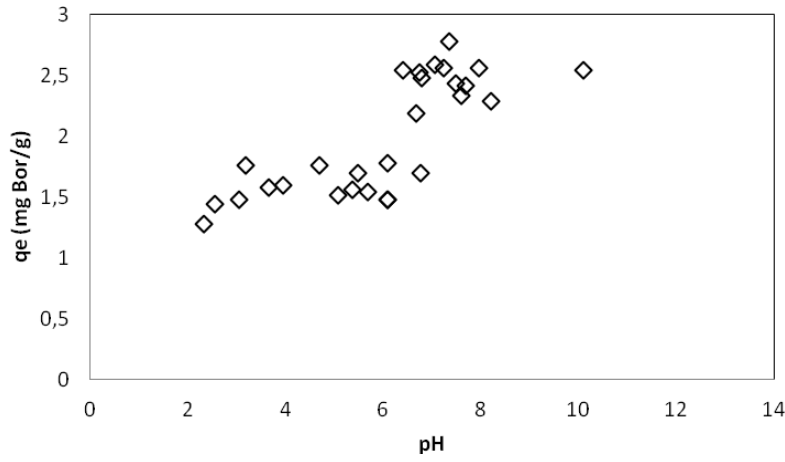
Şekil 4.90 : GA-B-P (%)Sorpsiyon-Temas Süresi Grafiği
($c_{0,B}=450$ ppm, $c_{0,GA}=5$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=7,5-9, t=2-24 h).

Temas süresi belirlenirken adsorbanın adsorbata doyduğu, artık daha fazla madde adsorplayamayacağı nokta esas alınır. Şekil 4.89 ve Şekil 4.90'da görüldüğü üzere,

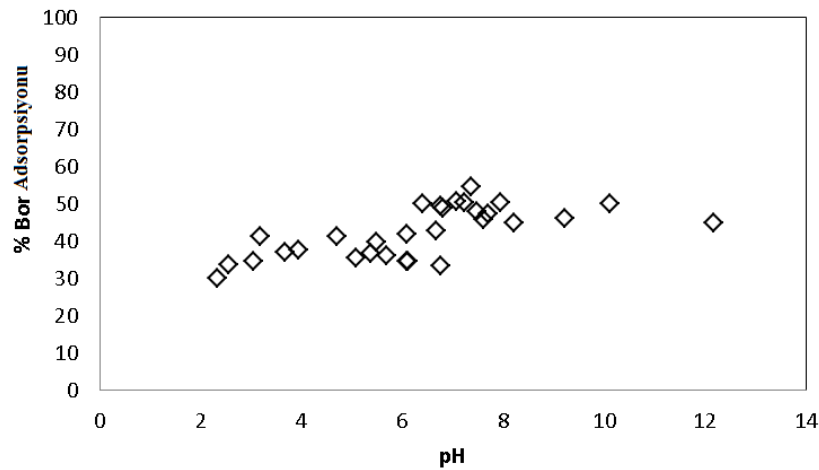
15 saatten itibaren bor adsorpsiyonunda çok büyük bir değişim gözlenmemiştir. 15 saatte GA varlığında perlit kilinin bor adsorpsiyon kapasitesi 230 mg/g değerinde, bor adsorpsiyon yüzdesi ise %62 olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, daha sonraki denemelerde 15 saatlik temas süresi sabit tutularak denemeler yapılmıştır.

4.1.2.18 GA-P pH etkisi

Bölüm 3.2.2.15'te belirtildiği şekilde denemelerde kullanılacak uygun pH değerinin bulunması için denemeler yapılmıştır. pH denemeleri sonuçları Şekil 4.91 ve Şekil 4.92'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.91 : GA-B-P için Sorpsiyon-pH Grafiği
($c_{0,B}=5$ ppm, $c_{0,GA}=5$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=2-12, t=15 h).

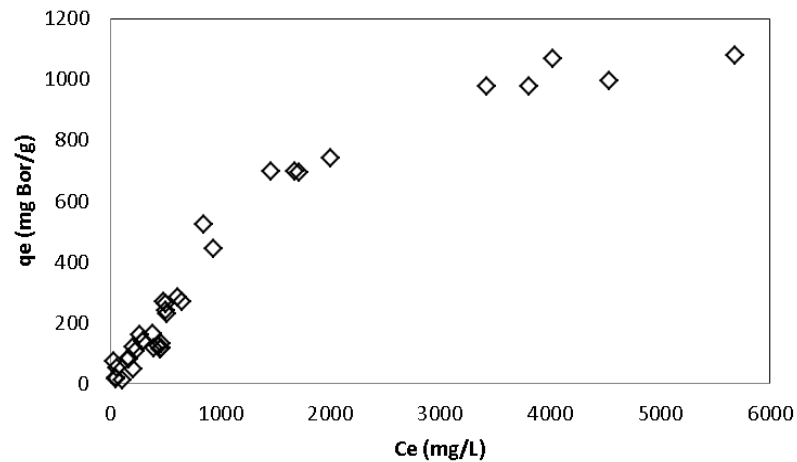


Şekil 4.92 : GA-B-P için (%)Sorpsiyon-pH Grafiği
($c_{0,B}=5$ ppm, $c_{0,GA}=5$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, pH=2-12, t=15 h).

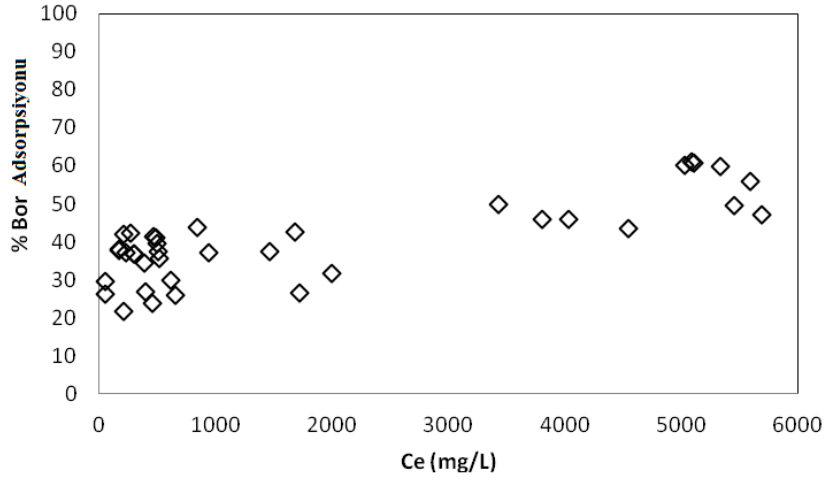
HDTMA-perlit denemelerinde pH'ın bor adsorpsiyonu üzerine bir etkisinin olmadığını sonucuna ulaşılmışken, GA-perlit denemelerinde pH değişiminin bor adsorpsiyonunda çok büyük bir etkiye neden olmamakla birlikte pH 7-9 arasında, asidik alanda gerçekleşmiş olan bor adsorpsiyona göre %10'luk bir artış görülmüştür. pH 7-9 arasında perlit yüzeyine en yüksek bor tutma kapasitesi 2,80 mg/g olarak elde edilmişken, bor giderim yüzdesi ise %55 civarında olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte Bölüm 4.2.13.1'de açıklandığı gibi, GA'nın Na-P üzerine sorpsiyonu Freundlich izoterm modeline göre gerçekleşmekte ve bu durumda GA ile perlit kili üzerinde GA bağlanmamış bölgeler bulunabilmektedir. 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 esterleşme reaksiyonu sonucu bağlanarak bazik alanda bor adsorpsiyonunun gerçekleştiği düşünülmektedir.

4.1.2.19 GA-P izoterm denemesi

İzoterm denemelerinde Bölüm 3.2.2.16'da açıklandığı şekilde 50-8000 ppm arasında değişik konsantrasyonlarda bor çözeltileri kullanılarak izoterm denemeleri gerçekleştirilmiştir. İzoterm çalışmalarının sonucu Şekil 4.93'te gösterilmiştir. Şekil 4.94'te ise perlit kilinin GA varlığında bor tutma yüzdesi grafiği verilmektedir.



Şekil 4.93 : GA-B-P için İzoterm Grafiği
($C_{0,B}$ =50-8000 ppm, $C_{0,GA}$ =5 mmol/L, $m_{Na,perlit}$ =0,05 g, pH=7,5-9, t=15 h).

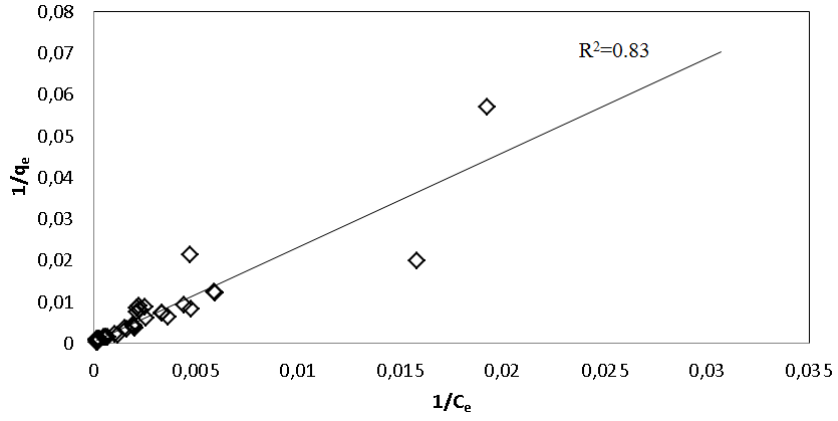


Şekil 4.94 : GA-B-P için (%)Sorpsiyon-İzoterm Grafiği
 $(C_{0,B}=50-8000 \text{ ppm}, C_{0,GA}=5 \text{ mmol/L}, m_{Na,perlit}=0,05 \text{ g}, pH=7,5-9, t=15 \text{ h}).$

Şekil 4.93'te görüldüğü üzere, düşük başlangıç konsantrasyonlarında bir gram adsorbanın tuttuğu bor miktarı düşükken, başlangıç konsantrasyonu arttıkça bir gram adsorbanın tuttuğu madde miktarında artış gözlenmiştir. İzoterm denemesi, plato bölgesine erişinceye kadar başlangıç konsantrasyonu arttırılarak devam edilmiş ve 980 mg/g bor tutma kapasitesinde plato bölgesine ulaşıldığı bulunmuştur. Plato bölgesine ulaşıldığı noktadaki bor giderim yüzdesi ise Şekil 4.94'te görüldüğü üzere yaklaşık olarak %55 civarında gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

4.1.2.20 GA-P izoterm modelleri

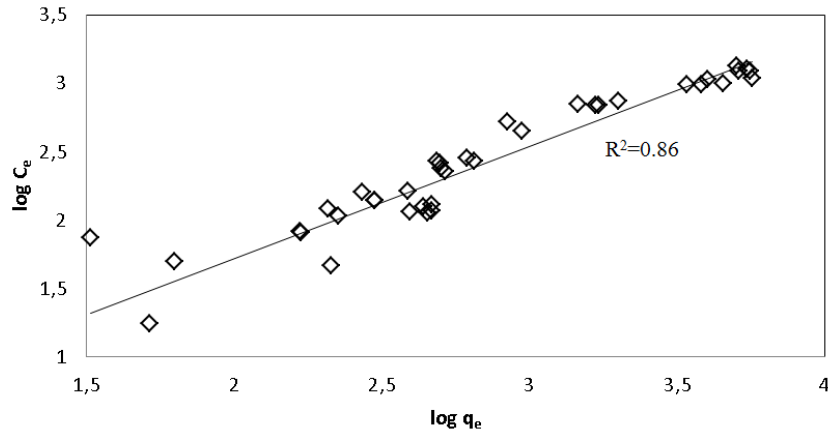
Bölüm 2.6.5.2'de belirtilen Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak GA varlığında bor adsorpsiyonu için uygun izoterm modelinin belirtilmesi ve yüzey adsorpsiyonunun oluşumunun açıklanması amaçlanmıştır. Bölüm 2.6.5.2'de verilen Eşitlik 2.3 kullanılarak $1/c_e$ 'ye karşı $1/q_e$ grafiği çizilmiş ve linearize Langmuir izoterm modelinin bilinmeyenleri olan Q_m ve b değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.95'te Langmuir izoterm model grafiği verilmektedir.



Şekil 4.95 : GA-B-P için Langmuir İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,GA}=5$ mmol/L, $m_{Na,perlit}=0,05$ g, pH=7,5-9, $t=15$ h).

Şekil 4.95'e göre hesaplanmış olan GA varlığında Na-P yüzeyinin maksimum bor tutma kapasitesi 2500 mg/g, Langmuir sabiti olan b ise 0,176 L/g olarak hesaplanmıştır.

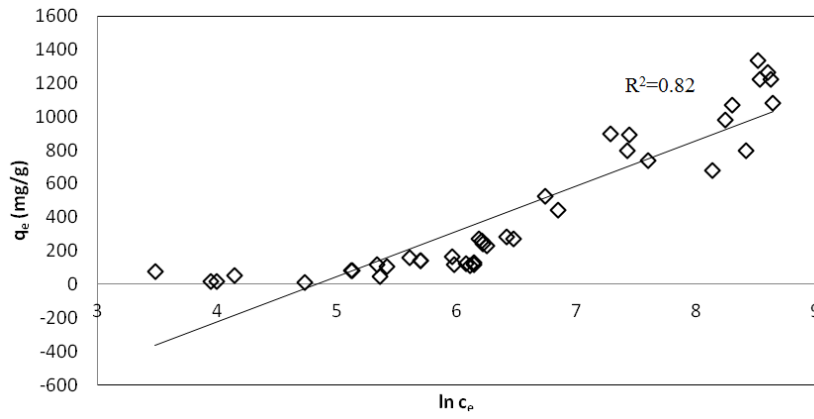
Freundlich izoterm modeli ise Bölüm 2.6.5.2'de verilen Eşitlik 2.5'e göre $\log c_e$ 'ye karşı $\log q_e$ grafiği çizilerek elde edilmiştir. Şekil 4.96'da Freundlich izoterm model grafiği verilmektedir.



Şekil 4.96 : GA-B-P için Freundlich İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,GA}=5$ mmol/L, $m_{Na,perlit}=0,05$ g, pH=7,5-9, $t=15$ h).

Şekil 4.96'a göre hesaplanan n değeri 1,115 ve K_F değeri 0,896 mg/g olarak bulunmuştur.

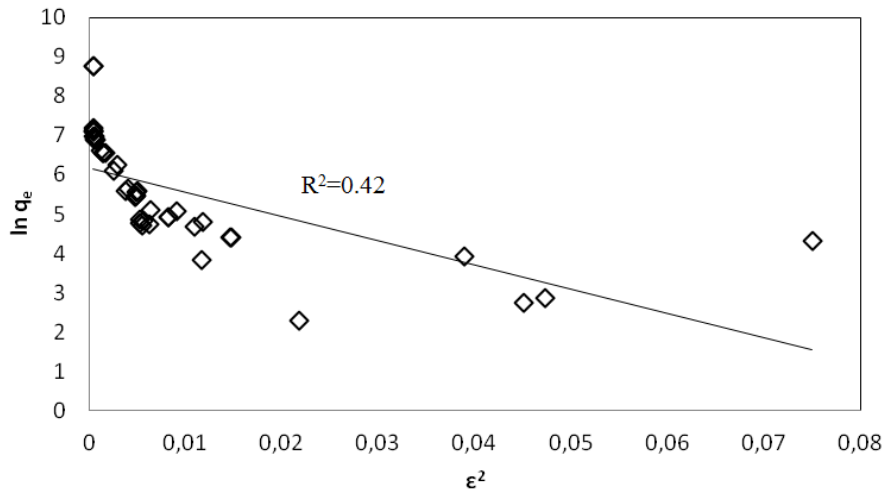
Bölüm 2.6.5.2'de, Eşitlik 2.9'da verilmiş olan Temkin izoterm modeline göre çizilmiş olan $\ln c_e$ 'ye karşı q_e grafiği Şekil 4.97'de gösterildiği gibidir. Grafikten elde edilen verilerden eğim ve kayım değerleri kullanılarak b ve Kt sabitleri hesaplanmaktadır.



Şekil 4.97 : GA-B-P için Temkin İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,GA}=5$ mmol/L, $m_{Na,perlit}=0,05$ g, pH=7,5-9, $t=15$ h).

Şekil 4.97'e göre hesaplanan b değeri 0,0093 ve K_t değeri 0,0078 L/g olarak bulunmuştur.

Dubinin-Redushkevich izoterm modellemesi için Eşitlik 2.11 kullanılmış ve Şekil 4.98'de verilmiş olan Dubinin-Redushkevich izoterm grafiği ϵ^2 'ye karşı $\ln q_e$ olarak çizilmiştir. Bu grafiğe göre, eğim $-B$, kayım ise $\ln Q_m$ değerini vermektedir. Eğim ve kayım değerlerinden B ve Q_m değerleri hesaplanmaktadır.



Şekil 4.98 : GA-B-P için Dubinin-Redushkevich İzoterm Modeli Grafiği
($c_{0,B}=50-8000$ ppm, $c_{0,GA}=5$ mmol/L, $m_{Na,perlit}=0,05$ g, pH=7,5-9, $t=15$ h).

Şekil 4.98'e göre hesaplanan B değeri $61,83 \text{ mmol}^2/\text{kJ}^2$ ve Q_m değeri $480,34 \text{ mg/g}$ olarak bulunmuştur. Çizelge 4.26'da grafiklerden hesaplanmış olan izoterm modeli parametreleri bulunmaktadır.

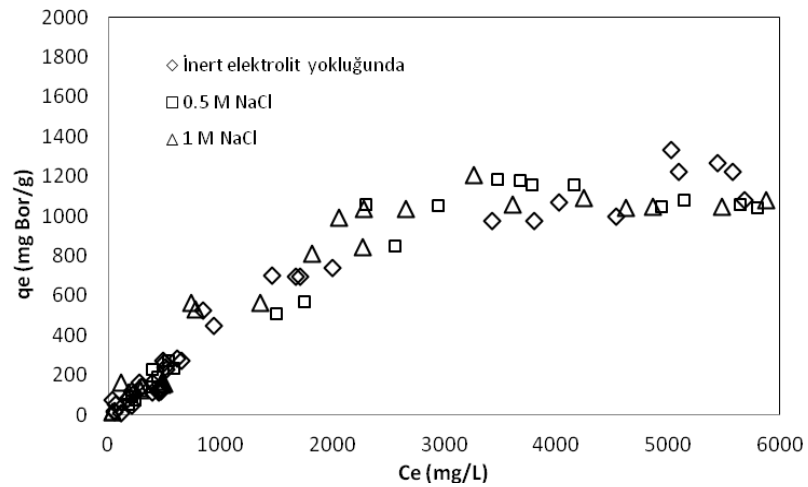
Çizelge 4.26: GA-B-P sorpsiyonu izoterm modeli parametreleri
($C_{0,B}=50-8000$ ppm, $C_{0,GA}=5$ mmol/L, $m_{Na,perlit}=0,05$ g, pH=7,5-9, t=15 h).

İzoterm modelleri	Lineer Denklem	İzoterm sabitleri
Langmuir izotermi	$y=2,277x+0,0004$	$Q_m = 2500$ $b = 0,176$ $R^2 = 0,83$
Freundlich izotermi	$y=0,896x-0,109$	$K_F = 0,896$ $n = 1,115$ $R^2 = 0,86$
Temkin izotermi	$y=271,15x-1311,6$	$b = 0,0093$ $K_t = 0,0078$ $R^2 = 0,82$
Dubinin-Redushkevich izotermi	$y=-61,83x+6,174$	$B = 61,83$ $Q_m = 480,34$ $E = 0,09$ $R^2 = 0,42$

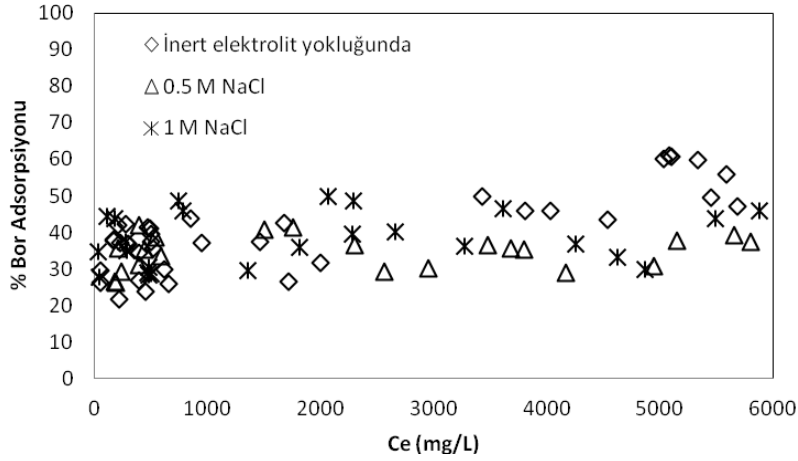
Korelasyon katsayıları (R^2) ise Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm modelleri için sırasıyla 0,83, 0,86, 0,82 ve 0,42 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, çözelti ortamında GA varlığında Na-P yüzeyine bor adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uygunluk gösterdiği ve birden fazla tabaka oluşturacak şekilde adsorpsiyonun gerçekleştiği gözlenmiştir.

4.1.2.21 GA-P inert elektrolit etkisi

Bölüm 3.2.2.17’de belirtildiği şekilde Na-P kiline GA varlığında bor adsorpsiyonuna inert elektrolit etkisi incelenmiştir. Deneme sonuçları Şekil 4.99 ve Şekil 4.100’de gösterilmiştir.



Şekil 4.99 : GA-B-P için Sorpsiyon-İnert Elektrolit Etkisi Grafiği
($C_{0,B}=50-8000$ ppm, $C_{0,GA}=5$ mmol/L, $M_{NaCl}=0,5-1$ M, $m_{Na,perlit}=0,05$ g, pH=7,5-9, t=15 h).

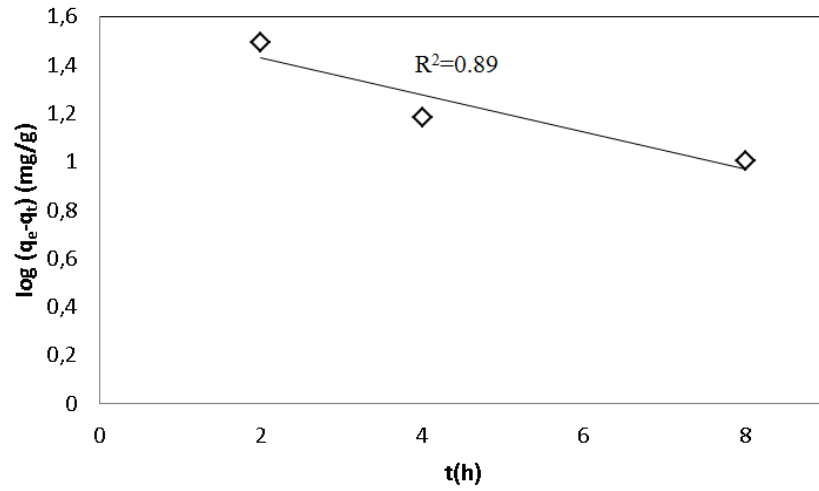


Şekil 4.100 : GA-B-P için (%)Sorpisyon-İnert Elektrolit Etkisi Grafiği
 $(c_{0,B}=50-8000 \text{ ppm}, c_{0,GA}=5 \text{ mmol/L}, M_{NaCl}=0,5-1 \text{ M}, m_{Na,perlit}=0,05 \text{ g}, \text{pH}=7,5-9, t=15 \text{ h})$.

Bölüm 4.2.9’da inert elektrolit varlığında Na-P kili kullanılarak yapılan HDTMA ile bor adsorpsiyonu çalışmalarında elde edilen sonuçlar ile Na-P kullanılarak yapılmış olan GA ile bor adsorpsiyonu çalışmalarından çıkan sonuçlar benzerlik göstermektedir. Şekil 4.99 ve 4.100’de görüldüğü gibi, bor tutma kapasitesi inert elektrolit varlığında ve yokluğunda 980 mg/g civarında elde edilmişken bor adsorpsiyon yüzdesi %55 olarak bulunmuştur. Na-P kullanılarak yapılan inert elektrolit çalışmasında, inert elektrolit varlığının bor adsorpsiyonu üzerine etkisinin olmadığı gözlenmiştir. $B(OH)_4^-$ iyonunun GA molekülü ile daha kararlı yapı oluşturması ortama inert elektrolit katılmasının bor adsorpsiyonuna etki etmemesi ile sonuçlanmaktadır.

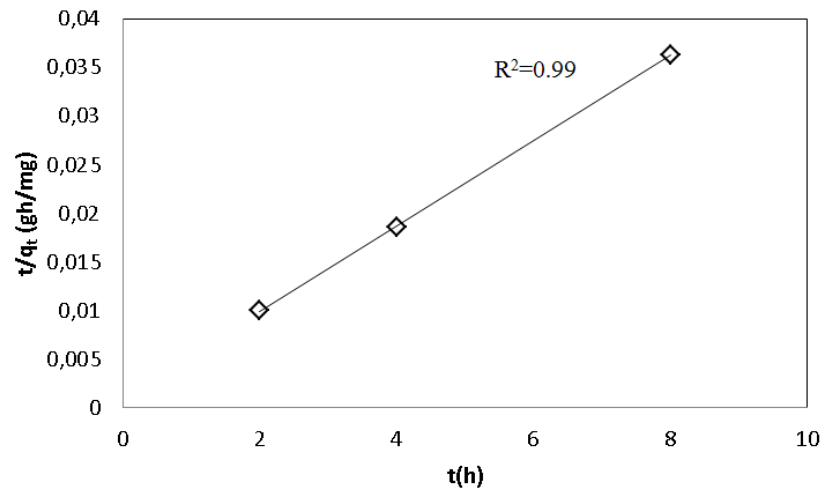
4.1.2.22 GA-P adsorpsiyon kinetiği

GA varlığında Na-P yüzeyine bor adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyonun gerçekleştiği kinetik modelin bulunması amacıyla, Bölüm 2.6.5.3’te verilmiş olan literatürde en çok kullanılan kinetik eşitliklerden Lagergren eşitliği, yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliği, partikül içi difüzyon eşitliği ve Elovich eşitliği kullanılmıştır. Eşitlik 2.20’de verilen Lagergren eşitliğine göre t ’ye karşı çizilen $\log(q_e - q_t)$ grafiği Şekil 4.101’de gösterilmiştir.



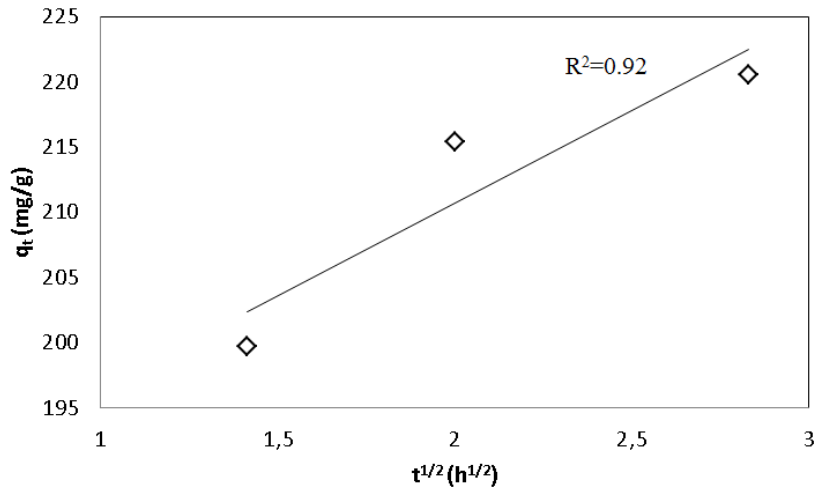
Şekil 4.101 : GA-B-P için Lagergren Kinetik Modeli
(C_{0,B}=450 ppm, C_{0,GA}=5 mmol/L, m_{Na-P}=0,05 g, pH=7,5-9, t=2-24 h).

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli Eşitlik 2.21’de verilmekte ve t’ye karşı t/q_t grafiği Şekil 4.102’de gösterilmektedir.



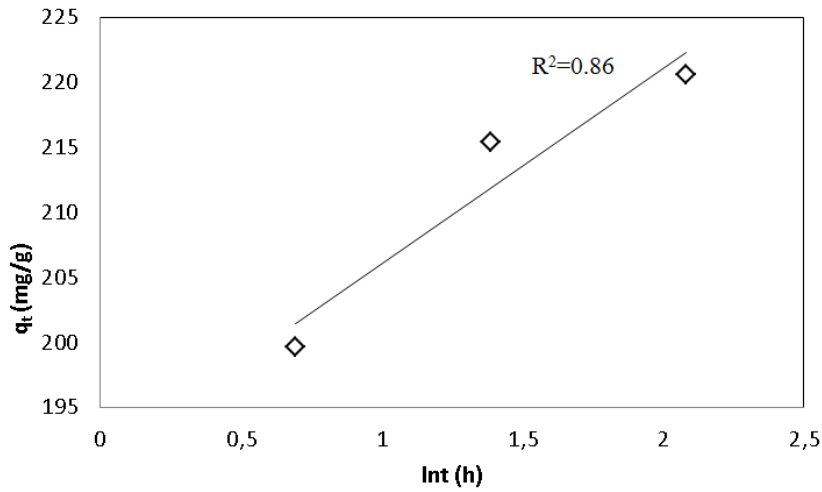
Şekil 4.102 : GA-B-P için Yalancı İkinci Dereceden Kinetik modeli
(C_{0,B}=450 ppm, C_{0,GA}=5 mmol/L, m_{Na-P}=0,05 g, pH=7,5-9, t=2-24 h).

Partikül içi difüzyon modeli ise Eşitlik 2.22’de belirtildiği gibidir ve t^{1/2},ye karşı çizilen q_t grafiği Şekil 4.103’te gösterildiği gibidir.



Şekil 4.103 : GA-B-P için Partikül içi Difüzyon modeli
 $(c_{0,B}=450 \text{ ppm}, c_{0,GA}=5 \text{ mmol/L}, m_{Na-P}=0,05 \text{ g}, \text{pH}=7,5-9, t=2-24 \text{ h}).$

Son olarak da Elovich kinetik modeli incelenmiş ve $\ln t$ değerlerine karşı çizilen q_t değerleri Şekil 4.104'te gösterilmiştir.



Şekil 4.104 : GA-B-P için Elovich modeli
 $(c_{0,B}=450 \text{ ppm}, c_{0,GA}=5 \text{ mmol/L}, m_{Na-P}=0,05 \text{ g}, \text{pH}=7,5-9, t=2-24 \text{ h}).$

Şekil 4.101, 4.102, 4.103, 4.104'te verilen grafiklere göre hesaplanan k_1 , k_2 , hesaplanan q_e değerleri, k_{int} , β ve α değerleri ve grafiklerin korelasyon katsayıları Çizelge 4.27'de verilmektedir.

Çizelge 4.27 : GA-B-P adsorpsiyonunun kinetik parametreleri
($C_{0,B}=450$ ppm, $C_{0,GA}=5$ mmol/L, $m_{Na-P}=0,05$ g, $pH=7,5-9$, $t=2-24$ h).

Kinetik modelleri	Lineer Denklem	Kinetik sabitleri
Lagergren eşitliği	$y=-0,076x+1,58$	$k_1 = 0,176$ $q_{e,hesap.} = 38,115$ $R^2 = 0,89$
Yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlik	$y=0,0044x+0,0012$	$k_2 = 0,0161$ $q_{e,hesap.} = 227,27$ $R^2 = 0,99$
Elovich eşitliği	$y=15,06x+190,9$	$\alpha = 2,12 \times 10^4$ $\beta = 15,067$ $R^2 = 0,92$
Partikülüçi difüzyon modeli eşitliği	$y=14,208x+182,3$	$k_{int} = 14,208$ $c = 182,3$ $R^2 = 0,86$

Çizelge 4.27’de de belirtildiği gibi, kinetik eşitliklerin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliğin korelasyon katsayısı 0,99 iken, Lagergren eşitliğinininki 0,89 olarak bulunmuştur. Elovich ve partikül içi difüzyon modellerinin korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,92 ve 0,86 olarak hesaplanmıştır. Buna göre, bor adsorpsiyonu için en uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu kabul edilmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlikte hesaplanan q_e değeri 227,27 olarak bulunmuş ve deneysel olarak bulunan q_e değeri 230,57 mg/g ile uygunluk göstermiştir.

Bölüm 4.1.10’da belirtilen çeşitli adsorbanlar kullanılarak yapılmış olan bor adsorpsiyonu çalışmalarında da yalancı ikinci dereceden kinetik denklemin bor adsorpsiyonu için uygun model olduğu belirtilmiş ve elde edilen sonucun literatür verileri ile uygunluk gösterdiği görülmüştür. Yapılan çalışmalar ile ilgili parametreler Çizelge 4.8’de verilmiştir [91-93].

4.1.2.23 GA-P adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon prosesi boyunca gerçekleşen ΔH° değişimi Bölüm 2.6.5.4’te verilmiş olan Eşitlik 2.25’e göre hesaplanmaktadır. Eşitlik 2.27’ye göre hesaplanan ΔG° değerini bulabilmek için Eşitlik 2.26 kullanılarak K değeri hesaplanmakta ve Eşitlik 2.27’de yerine konmaktadır. Eşitlik 2.28 kullanılarak ΔS° değeri hesaplanmaktadır. Yapılan hesaplamalarda ideal gaz sabiti (R) $8,314 \times 10^{-3}$ kJ/molK kullanılmaktadır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş olan bor adsorpsiyonu denemelerinden elde

edilen perlit bor tutma kapasitesi ve bor tutma yüzdesi Çizelge 4.28’de verilmektedir.

Çizelge 4.28 : GA varlığında farklı sıcaklıklarda Na-P yüzeyine bor adsorpsiyonu.

T (°C)	25	45	60
q _e (mg/g)	145,547	154,374	178,374
% Bor ads.	38,544	40,882	47,238

Hesaplanmış olan termodinamik parametreler Çizelge 4.29’da verilmektedir.

Çizelge 4.29 : GA varlığında Na-P üzerine bor adsorpsiyonu termodinamik parametreleri.

T (K)	K	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
298	0,627	3,595	0,502	10,380
313	0,692		0,960	8,420
333	0,895		0,306	9,877

Na-P kilinin GA yüzey aktif maddesi varlığında bor adsorpsiyonu ΔH° değerinin pozitif çıkmasından dolayı endotermik olarak gerçekleşmektedir. Sıcaklık artışı ile K değerinde de artış görülmüştür. Bu artış, adsorpsiyon işleminin endotermik olması ile desteklenmektedir. ΔG° değeri 298, 313 ve 333 K’de pozitif bir değer olarak elde edildiğinden, bor adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşmeyen bir adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, ΔG° değerinde sıcaklık artışı ile düşüş gözlenmiş ve bu durum, sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun nispeten daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. ΔS° değeri ise çalışılan üç sıcaklık değeri için de pozitif olarak elde edilmiş ve katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin çözelti fazına göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca, sıcaklık artışı ile entropideki düşüş yüksek sıcaklıklarda düzensizliğin diğer sıcaklıklara göre nispeten azaldığını göstermektedir [94] . Literatürde endotermik olarak gerçekleşen Bor adsorpsiyonu çalışmaları bulunmakta ve deneysel verinin literatür verileriyle uygunluk gösterdiği görülmektedir [92, 95].

4.2 Endüstriyel Atıksu Adsorpsiyon Deneyleri Sonuçları

4.2.1 HDTMA-V atıksu denemesi

31 Aralık 2004 ve 25687 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanmış olan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Bor deşarj standardı 500 ppm olarak belirtilmektedir [99]. Etimaden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü’nden elde edilen bor içerikli atıksuyun içeriği Çizelge 4.30’da verilmiştir. Buradan da görüleceği üzere gerçek atıksuda bulunan Bor konsantrasyonu 4500 ppm civarındadır.

Çizelge 4.30 : Etimaden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü atıksu analiz raporu.

PARAMETRELER	BİRİM	
Sıcaklık	°C	18
pH	pH	8,76
Bor	mg/L	4555
Sülfat	mg/L	5825
Demir	mg/L	0,008
Kimyasal oksijen ihtiyacı	mg/L	67
Çözünmüş oksijen	mg/L	-
Askıda katı madde	mg/L	-
Katı madde toplam	mg/L	30506
Katı madde çökebilin	mg/L	0,3
Klorür	mg/L	-
Hidrazin	mg/L	-
Fosfat	mg/L	-

Sentetik Bor çözeltisi ile HDTMA varlığında vermikülit adsorbanı ile yapılmış olan adsorpsiyon denemeleri sonucunda elde edilen olan uygun çalışma şartları Çizelge 4.31’de verilmektedir.

Çizelge 4.31 : HDTMA varlığında vermikülit adsorbanı kullanılarak yapılan Bor adsorpsiyonu için uygun adsorpsiyon parametreleri.

	C_{Ajan} (mmol/L)	t (h)	pH
Vermikülit-HDTMA	50	15	8,5-9,0

Laboratuarda gerçekleştirilmiş olan analiz sonucunda atıksuyun başlangıç konsantrasyonu 4118 ppm olarak bulunmuş ve 12,5 g/L katı/sıvı oranı kullanılarak HDTMA yüzey aktif maddesi varlığında bor adsorpsiyonu %50,22 olarak elde

edilmiş ve gerçek atıksu içerisindeki Bor miktarı 2049,94 ppm değerine kadar düşürülmüştür. Birim gram adsorbanın tuttuğu bor miktarı ise 165,46 mg/g olarak hesaplanmıştır. İzoterm denemelerinde 4000 ppm başlangıç çözelti konsantrasyonu kullanıldığında %48,56 giderim verimi ve 165,72 mg bir gram adsorbanın tuttuğu bor miktarı olarak elde edilmiştir. İzoterm çalışmasından elde edilen verilerin atıksu çalışmasından elde edilen verileri desteklediği görülmüştür.

Yapılmış olan adsorpsiyon denemesi sonucunda Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde belirtilmiş olan Bor deşarj standartlarına inilemediğinden adsorpsiyon işleminden önce uygulanmak üzere kimyasal çöktürme yöntemi denenmiştir. Literatürde Bor'un çeşitli koagülanlar kullanılarak giderimi çalışmaları yapılmıştır. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $AlK(SO_4)_2 \cdot 18H_2O$, $KAl_3(SO_4)_2(OH)$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Ca(OH)_2$ kullanılarak Bor'un çöktürme yöntemi ile giderimi çalışılmış ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $AlK(SO_4)_2 \cdot 18H_2O$ kullanılarak yapılmış olan Bor çöktürme denemelerinde adsorpsiyon verimi en yüksek %20 civarında elde edilmiştir. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ kullanılarak yapılan denemede %35 verim sağlanırken, $Ca(OH)_2$ kullanılarak yapılan denemede %80 verim elde edilmiştir [80, 89, 100, 101]. Literatür bilgilerine bağlı olarak, en yüksek verimin elde edilmesi ve oldukça ucuz olması nedeniyle gerçek atıksu içerisindeki Bor konsantrasyonunun düşürülmesi için $Ca(OH)_2$ kullanılmıştır. $Ca(OH)_2$ kullanılarak gerçekleştirilmiş olan kimyasal çöktürme yönteminde gerçek atıksudan %81 Bor giderimi elde edilmiş ve literatürde $Ca(OH)_2$ kullanılarak yapılmış olan Bor giderimi denemesi ile benzer sonuçlar elde edilmiştir [80]. %81 oranında gerçekleşmiş olan Bor giderimi ile, başlangıç konsantrasyonu 4118 ppm olan gerçek atıksu içerisindeki Bor konsantrasyonu 782,42 ppm değerine düşmüş ancak deşarj standartlarına inilememiştir. Bu nedenle kimyasal çöktürme sonrasında, çözeltiye HDTMA varlığında vermikülit kili ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonucunda, %45 civarında bor giderimi elde edilmiş ve Bor konsantrasyonu 430,33 ppm'e kadar indirilmiş ve literatürde belirtilmiş olan deşarj standartlarına ulaşılmıştır [99].

4.2.2 GA-V atıksu denemesi

Bölüm 4.1.12'de belirtilmiş olan tarih ve sayılı Resmi Gazete'de yayımlanmış olan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Bor deşarj standardı 500 ppm olarak belirtilmektedir [99].

Sentetik Bor çözeltisinde GA varlığında vermikülit adsorbanı kullanılarak yapılmış olan adsorpsiyon denemeleri sonucunda elde edilen uygun çalışma şartları Çizelge 4.32’de verilmektedir.

Çizelge 4.32 : GA varlığında vermikülit adsorbanı kullanılarak yapılan Bor adsorpsiyonu için uygun adsorpsiyon parametreleri.

	C_{Ajan} (mmol/L)	t (h)	pH
Vermikülit-GA	25	2	7,5-8,5

Etimaden Bandırma Bor ve Asit Fabrikası’ndan temin edilmiş olan bor içerikli atıksuyun başlangıç konsantrasyonu 4118 ppm olarak bulunmuş ve 12,5 g/L katı/sıvı oranı kullanılarak GA varlığında bor adsorpsiyonu %53,19 olarak elde edilmiştir. Gerçek atıksu içerisindeki Bor miktarı, %53,19’luk adsorpsiyon veriminde, 1927,64 ppm olarak elde edilmiştir. Birim gram adsorbanın tuttuğu bor miktarı ise 162,67 mg/g olarak hesaplanmıştır. İzoterm denemelerinde 4000 ppm başlangıç çözelti konsantrasyonu kullanıldığında %51,34 giderim verimi ve 166,43 mg bir gram adsorbanın tuttuğu bor miktarı olarak elde edilmiştir. İzoterm çalışmasından elde edilen verilerin atıksu çalışmasından elde edilen verileri desteklediği görülmüştür. Ancak yapılmış olan adsorpsiyon denemesi sonucunda istenilen deşarj standardına inilememiştir. Bu nedenle adsorpsiyon işlemi öncesinde ön işlem yapılarak gerçek atıksu içerisindeki Bor konsantrasyonunun azaltılması amaçlanmıştır.

Gerçek atıksu içindeki Bor konsantrasyonunun azaltılması için kimyasal çöktürme yöntemi uygulanmıştır. Bunun için, Ca(OH)₂ kullanılmış ve gerçek atıksudan %81 Bor giderimi elde edilmiş. Bu değer, literatürde Ca(OH)₂ kullanılarak yapılmış olan Bor giderimi denemesi ile benzer sonuçlar elde edilmiştir [80]. Kimyasal çöktürme işlemi sonucunda, başlangıç konsantrasyonu 4118 ppm olan gerçek atıksu içerisindeki Bor konsantrasyonu 782,42 ppm değerine düşmüş ancak deşarj standartlarına inilememiştir. Bu nedenle, bor konsantrasyonu düşürülmüş olan çözelti GA varlığında vermikülit kili ile adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş ve %40 civarında gerçekleşen Bor giderim verimi ile 469,45 ppm değerine kadar inilmiş ve literatürde belirtilmiş olan deşarj standartlarına ulaşılmıştır [102].

4.2.3 HDTMA-P atıksu denemesi

Bölüm 4.1.12’de belirtilen Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde 500 ppm olan Bor deşarj standardına yapılan denemeler sonucu ulaşılması amaçlanmıştır [99]. Gerçek atıksuda Bor giderim çalışmalarını gerçekleştirebilmek için Etimaden Bandırma Bor ve Asit Fabrikası’ndan ilk deşarj numunesi alınmıştır.

Perlit’in adsorban olarak kullanıldığı HDTMA varlığında sentetik Bor çözeltisi ile yapılmış olan adsorpsiyon denemeleri sonucunda elde edilen olan uygun çalışma şartları Çizelge 4.33’te verilmektedir.

Çizelge 4.33 : HDTMA varlığında perlit adsorbanı kullanılarak yapılan Bor adsorpsiyonu için uygun adsorpsiyon parametreleri.

	C_{Ajan} (mmol/L)	t (h)	pH
Perlit-HDTMA	4	4	4

Bor içerikli atıksuyun başlangıç konsantrasyonu 4118 ppm olarak bulunmuş ve 1,25 g/L katı/sıvı oranı kullanılarak HDTMA yüzey aktif maddesi varlığında bor adsorpsiyonu %50,95 olarak elde edilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verimi ile gerçek atıksu içerisindeki Bor konsantrasyonu 2019,88 ppm değerine kadar düşürülebilenmiştir. Bir gram adsorbanın tuttuğu bor miktarı ise 1678,65 mg/g olarak hesaplanmıştır. İzoterm denemelerinde 4000 ppm başlangıç çözelti konsantrasyonu kullanıldığında %49,78 giderim verimi ve 1670 mg/g bir gram adsorbanın tuttuğu madde miktarı olarak elde edilmiştir. İzoterm çalışmasından elde edilen veriler atıksu çalışmasından elde edilen verileri desteklemektedir.

Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda literatürde belirtilmiş olan deşarj standartlarına inilemediğinden literatürden elde edilen bilgiler kullanılarak kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak öncelikle gerçek atıksu içindeki Bor konsantrasyonunun düşürülmesine çalışılmıştır [80, 99]. $Ca(OH)_2$ kullanılarak gerçek atıksudan %81 Bor giderimi elde edilmiştir. Literatürde $Ca(OH)_2$ kullanılarak yapılmış olan Bor giderimi denemesinde %80 Bor giderim verimi bulunmuş ve yapılmış olan deneme ile literatürde benzer sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir [80]. Kimyasal çöktürme işlemi sonucunda, başlangıç konsantrasyonu 4118 ppm olan gerçek atıksu içerisindeki Bor konsantrasyonu 782,42 ppm değerine düşmüş ancak deşarj standartlarına inilememiştir. Bu nedenle, bor konsantrasyonu düşürülmüş olan çözelti

HDTMA varlığında perlit kili ile adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş ve %50 civarında gerçekleşen Bor giderim verimi ile 391,21 ppm değerine kadar inilmiş ve literatürde belirtilmiş olan deşarj standartlarına ulaşılmıştır [99].

4.2.4 GA-P atıksu denemesi

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın en son 2004 yılında yayınlamış olduğu Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre Bor deşarj standardı 500 ppm olarak belirtilmiştir [99].

GA varlığında sentetik Bor çözeltisinde perlit adsorbanı ile yapılmış olan adsorpsiyon denemeleri sonucunda elde edilen uygun çalışma şartları Çizelge 4.34'te verilmektedir.

Çizelge 4.34 : GA varlığında perlit adsorbanı kullanılarak yapılan Bor adsorpsiyonu için uygun adsorpsiyon parametreleri.

	C_{Ajan} (mmol/L)	t (h)	pH
Perlit-GA	5	15	7,0-9,0

Gerçekleştirilmiş olan adsorpsiyon denemeleri sonucunda, Etimaden Bandırma Bor ve Asit Fabrikası'ndan elde edilen bor içerikli atıksuyun başlangıç konsantrasyonu 4118 ppm olarak bulunmuş ve 1,25 g/L katı/sıvı oranı kullanılarak GA varlığında bor adsorpsiyonu %40,41 olarak elde edilmiş ve gerçek atıksu içerisindeki Bor konsantrasyonu 2453,92 ppm değerine kadar indirilmiştir. Bir gram adsorbanın tuttuğu bor miktarı ise 888,23 mg/g olarak hesaplanmıştır. İzoterm denemelerinde 4000 ppm başlangıç çözelti konsantrasyonu kullanıldığında %38,78 giderim verimi ve 870 mg/g bir gram adsorbanın tuttuğu madde miktarı olarak elde edilmiştir. İzoterm çalışmasından elde edilen veriler atıksu çalışmasından elde edilen verileri desteklemekte ancak yönetmelikte belirtilmiş olan deşarj standardına inilememektedir. Bu nedenle, kimyasal çöktürme yöntemi ile öncelikle Bor konsantrasyonu düşürülmeye çalışılmış, daha sonra da adsorpsiyon denemesi gerçekleştirilmiştir.

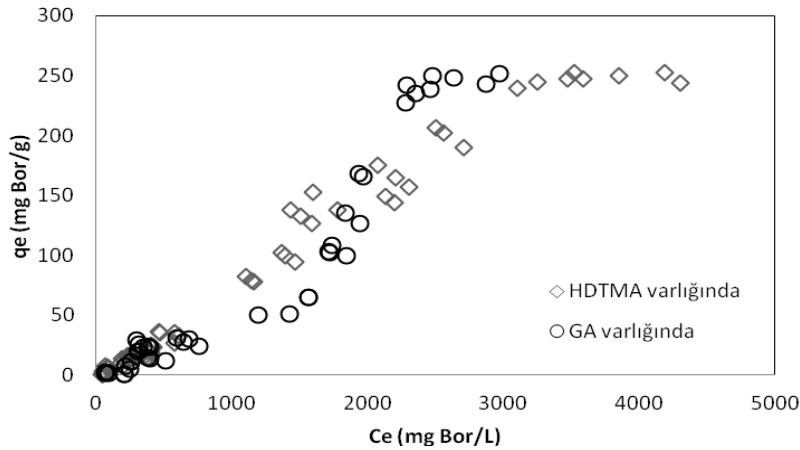
Kimyasal çöktürme denemesinde Ca(OH)₂ kullanılmış ve gerçek atıksudan %81 Bor giderimi elde edilmiştir. Literatürde Ca(OH)₂ kullanılarak yapılmış olan kimyasal çöktürme denemesinde %80 Bor giderim verimi bulunmuş ve yapılmış olan deneme

ile literatürde benzer sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir [80]. Kimyasal çöktürme işlemi sonucunda, başlangıç konsantrasyonu 4118 ppm olan gerçek atıksu içerisindeki Bor konsantrasyonu 782,42 ppm değerine düşmüş ancak deşarj standartlarına inilememiştir. Bu nedenle, bor konsantrasyonu düşürülmüş olan çözelti GA varlığında perlit kili ile adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş ve %40 civarında gerçekleşen Bor giderim verimi ile 469,45 ppm değerine kadar inilmiş ve literatürde belirtilmiş olan deşarj standartlarına ulaşılmıştır [99].

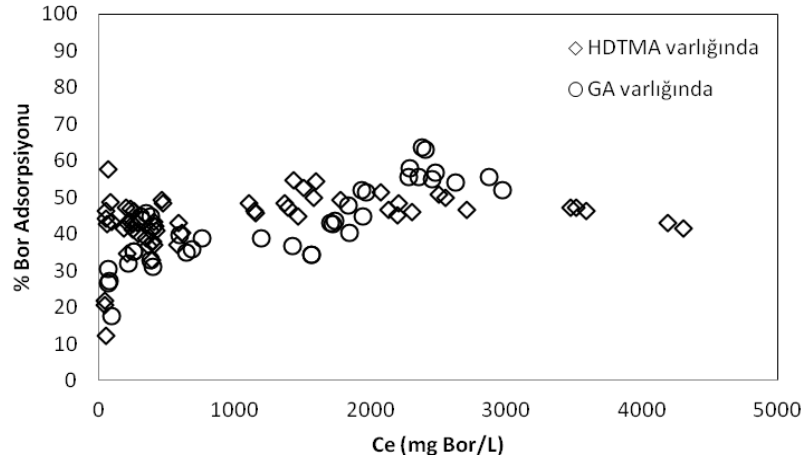
4.3 Bor Adsorpsiyonunda Vermikülit Kili için Adsorpsiyon Ajanlarının Karşılaştırılması

HDTMA varlığında vermikülit kilinin bor adsorpsiyonu ve GA varlığında vermikülit kilinin bor adsorpsiyonu çalışmalarının sonuçları Bölüm 4.2’de verilmiştir. HDTMA ve GA adsorpsiyon ajanları varlığında bor giderimine ait izoterm grafiklerinin karşılaştırılması Şekil 4.105’te, bor adsorpsiyon yüzdelerinin karşılaştırılması ise Şekil 4.106’da gösterilmiştir.

Şekil 4.105’e göre, vermikülit kilinin bor adsorpsiyonu her iki adsorpsiyon ajanı için de 250 mg/g değerinden itibaren değişim göstermemiş ve Şekil 4.106’a göre bor adsorpsiyonu HDTMA varlığında %50, GA varlığında ise %55 civarında gerçekleşmiştir.



Şekil 4.105 : Vermikülit kili için HDTMA ve GA varlığında bor adsorpsiyonu karşılaştırmalı izotermi.

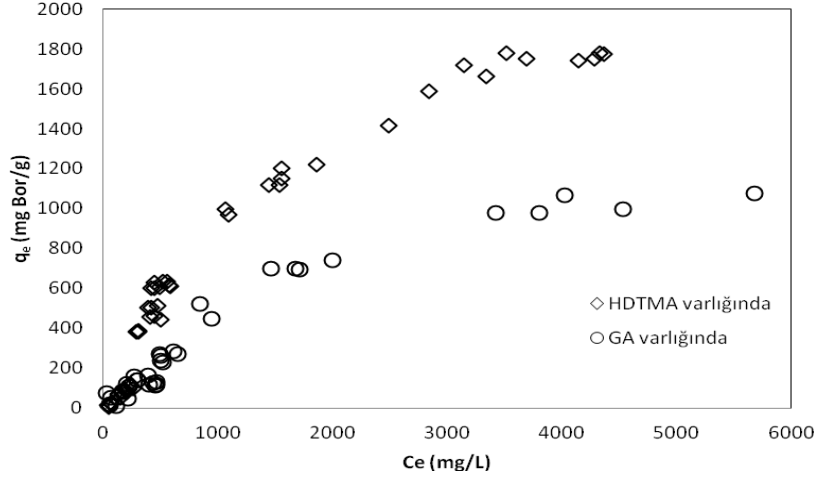


Şekil 4.106 : Vermikülit kili için HDTMA ve GA varlığında (%)sorpsiyon karşılaştırmalı izotermi.

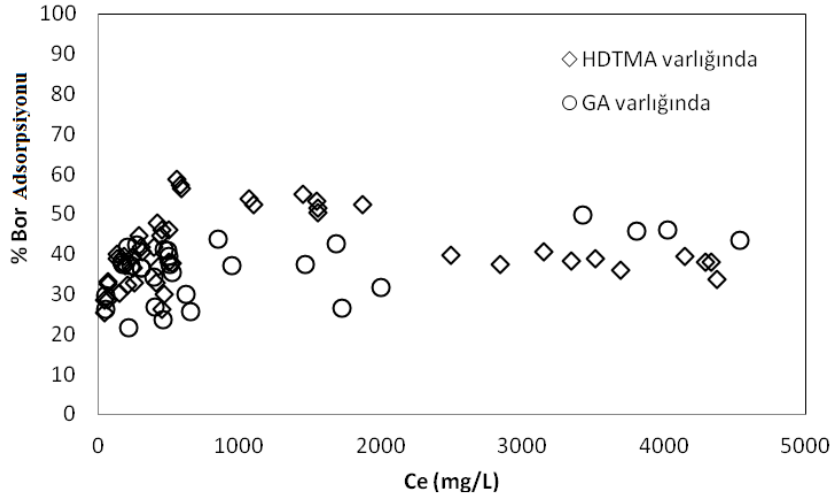
Şekil 4.105'ten de görüleceği gibi, GA varlığında vermikülit kilinin bor tutma kapasitesinin plato bölgesine ulaşması, HDTMA varlığındaki bor tutma kapasitesinin plato bölgesine ulaşmasına göre daha düşük konsantrasyonda gerçekleşmektedir. Düşük başlangıç konsantrasyonlarında GA varlığında bor adsorpsiyonu daha yavaş gerçekleşirken, konsantrasyon arttıkça hızlı bir şekilde adsorpsiyon gerçekleşmekte ve adsorpsiyon kapasitesi düşük başlangıç konsantrasyonunda dolmaktadır. HDTMA varlığında gerçekleşen bor adsorpsiyonunda ise, plato bölgesine ulaştığı bor adsorpsiyon kapasitesine daha yüksek konsantrasyonlarda erişmektedir. HDTMA varlığında bor adsorpsiyonu düşük başlangıç konsantrasyonlarında yavaş gerçekleşmekte ve konsantrasyon arttıkça yavaş yavaş adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

4.4 Bor Adsorpsiyonunda Perlit Kili için Adsorpsiyon Ajanlarının Karşılaştırılması

Şekil 4.107 ve Şekil 4.108'de HDTMA ve GA varlığında perlit kilinin bor tutma kapasitesinin ve bor adsorpsiyon yüzdesinin karşılaştırması verilmektedir. Perlit kilinin HDTMA varlığında bor tutma kapasitesi 1800 mg/g iken GA varlığında bor tutma kapasitesi 980 mg/g olarak gerçekleşmiştir. Bor giderim yüzdeleri ise her iki adsorpsiyon ajanı için de %55 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.107 : Perlit kili için HDTMA ve GA varlığında bor adsorpsiyonu karşılaştırmalı izotermi.



Şekil 4.108 : Perlit kili için HDTMA ve GA varlığında (%)sorpsiyon karşılaştırmalı izotermi.

Şekil 4.107'de görüldüğü gibi, plato bölgesine her iki adsorpsiyon ajanı da hemen hemen aynı noktalarda ulaşmasına rağmen adsorpsiyon kapasitelerinin farklı olduğu belirlenmiştir. HDTMA varlığında perlit kilinin bor adsorpsiyon kapasitesi, GA varlığındaki bor adsorpsiyon kapasitesinden oldukça yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum, bir gram perlit kilinin HDTMA varlığında daha fazla miktarda bor adsorpladığını göstermektedir.

4.5 Uygun İşletme Koşullarında Gerçekleştirilen Adsorpsiyon İşlemlerinin Ön Ekonomik Analizi

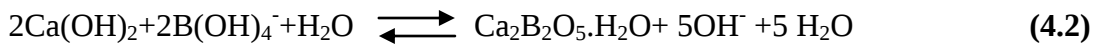
Ön ekonomik analiz bir prosesin uygulanabilirliğini ortaya koymak amacıyla yapılmaktadır [103].

Her bir adsorban için HDTMA ve GA kullanılarak gerçekleştirilmiş olan Bor adsorpsiyonu çalışmaları sonucunda belirlenmiş olan uygun Bor adsorpsiyonu parametreleri Çizelge 4.35'te belirtilmiştir.

Çizelge 4.35 : Bor adsorpsiyonu için uygun adsorpsiyon parametreleri.

	C_{Ajan} (mmol/L)	t (h)	pH	% Giderim
Vermikülit-HDTMA	50	15	8,5-9	50
Vermikülit-GA	25	2	7,5-8,5	55
Perlit-HDTMA	4	4	4	55
Perlit-GA	5	15	7,0-9,0	55

Adsorpsiyon işlemi öncesinde $Ca(OH)_2$ kullanılarak gerçekleştirilen Bor'un çöktürme yöntemi ile uzaklaştırma reaksiyonu Eşitlik 4.2'de verilmektedir.



Kalsiyum iyonunun (Ca^{2+}) borat anyonu ile ($B(OH)_4^-$) reaksiyonu sonucu oluşan kalsiyum diborat ($Ca_2B_2O_5 \cdot H_2O$) bileşiği çökmektedir. Belirtilen denkleme göre, $Ca_2B_2O_5 \cdot H_2O$ oluşumundaki kütle dengesi Eşitlik 4.3'de verildiği gibidir;

$$[Ca^{2+}] + 2 [B(OH)_4^-] = [Ca_2B_2O_5 \cdot H_2O] \quad (4.3)$$

%81 oranında gerçekleşen Bor giderimine göre kütle dengesi Eşitlik 4.4'te verilmiştir;

$$[B(OH)_4^-]_o = [Ca_2B_2O_5 \cdot H_2O] + [B(OH)_4^-]_e \quad (4.4)$$

$$c_o = c_o \cdot x + [c_o - c_o \cdot x] = c_o \cdot x + c_o \cdot (1-x)$$

$$c_o = 4118 \cdot 0,81 + 4118 \cdot (1-0,81)$$

$$c_o = 3335,58 + 782,42$$

$$c_o = 4118 \text{ ppm}$$

Ca(OH)₂ için kütle dengesi Eşitlik 4.5'te verilmiştir.

$$[Ca^{2+}]_o = [Ca_2B_2O_5.H_2O] + [Ca^{2+}]_e \quad (4.5)$$

$$C_{o,Ca(OH)_2} = C_o \cdot X + C_{e,Ca(OH)_2}$$

$$10000 = 4118 \cdot 0,81 + C_{e,Ca(OH)_2}$$

$$10000 = 3335,58 + C_{e,Ca(OH)_2}$$

$$C_{e,Ca(OH)_2} = 6664,42 \text{ mg}$$

Atıksu içerisinde proses atığı olarak bulunan sülfat iyonu (SO₄²⁻), Ca(OH)₂ varlığında kalsiyum sülfat (CaSO₄) oluşturacak şekilde Eşitlik 4.6'da verilmiş olan reaksiyona göre çökmektedir.



Eşitlik 4.7'de, CaSO₄ oluşum reaksiyonu için kütle dengesi verilmiştir.

$$[Ca(OH)_2] + [SO_4^{2-}] = [CaSO_4] + 2[OH^-] \quad (4.7)$$

Burada CaSO₄'ün oluşumunun %100 verim ile gerçekleştiği kabulü yapılırsa, gerekli olan Ca(OH)₂ miktarı Eşitlik 4.8 kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$[SO_4^{2-}] = [CaSO_4] \quad (4.8)$$

5825 mg SO₄²⁻ iyonu ortamda bulunduğunda ve %100 verim ile CaSO₄ oluştuğu kabul edildiğinde, 5825 mg CaSO₄ oluşacaktır. 1 mol Ca(OH)₂ reaksiyona girdiğinde 1 mol CaSO₄ oluşacağından, reaksiyona giren Ca(OH)₂ miktarı da 5825 mg olarak bulunmaktadır. Bu durumda, atıksu içerisindeki Bor ve sülfat iyonunun çöktürme yöntemi ile ortamdan uzaklaştırılması için Ca(OH)₂'in aşırısı ortamda bulunmaktadır.

HDTMA varlığında vermikülit kili ile Bor adsorpsiyon reaksiyonu, HDTMA adsorpsiyon ajanının vermikülit kili üzerine çift tabaka halinde adsorpsiyonu ile yüzeyin pozitif yüke dönüştürülmesi ve elektrostatik olarak B(OH)₄⁻ iyonunun pozitif yüklü yüzeye adsorbe olması şeklinde gerçekleşmektedir. Reaksiyon denklemi ve bu denkleme ait kütle denkliği Eşitlik 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.



$$[\text{HDTMA-V}^+] + [\text{B(OH)}_4^-]_o = [\text{HDTMA-V-B(OH)}_4] + [\text{B(OH)}_4^-]_e \quad (4.10)$$

HDTMA varlığında Bor giderimi vermikülit adsorbanı kullanılarak %45 oranında gerçekleşmiştir. Buna göre Eşitlik 4.11’de Bor için kütle dengesi verilmiştir.

$$[\text{B(OH)}_4^-]_o = [\text{HDTMA-V-B(OH)}_4] + [\text{B(OH)}_4^-]_e \quad (4.11)$$

$$c_{e1} = c_{e1} \cdot X + [c_{e1} - c_{e1} \cdot X]$$

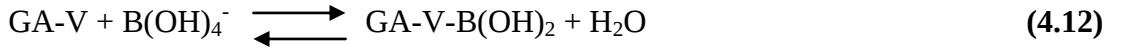
$$c_{e1} = c_{e1} \cdot X + c_{e1} \cdot [1 - X]$$

$$782,42 = 782,42 \cdot 0,45 + 782,42 \cdot (1 - 0,45)$$

$$782,42 \text{ ppm} = 352,09 + 430,33$$

$$782,42 \text{ ppm} = 782,42 \text{ ppm}$$

GA varlığında gerçekleştirilmiş olan Bor adsorpsiyonunda ise, negatif yüklü karboksil grubu vermikülit yüzeyine elektrostatik olarak bağlanmaktadır. Gallik asit hidroksil uçlarından B(OH)_4^- iyonunu adsorplamaktadır. İlgili reaksiyon ve reaksiyona ait kütle denkliği Eşitlik 4.12 ve Eşitlik 4.13’te verilmiştir.



$$[\text{GA-V}] + [\text{B(OH)}_4^-]_o = [\text{GA-V-B(OH)}_2] + [\text{B(OH)}_4^-]_e \quad (4.13)$$

%40 oranında gerçekleşmiş olan Bor giderim verimine göre Bor için kütle dengesi Eşitlik 4.14’te verilmiştir.

$$[\text{B(OH)}_4^-]_o = [\text{GA-V-B(OH)}_2] + [\text{B(OH)}_4^-]_e \quad (4.14)$$

$$c_{e1} = c_{e1} \cdot X + [c_{e1} - c_{e1} \cdot X]$$

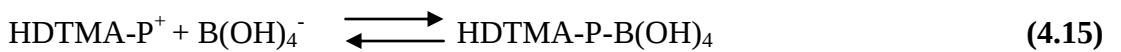
$$c_{e1} = c_{e1} \cdot X + c_{e1} \cdot [1 - X]$$

$$782,42 = 782,42 \cdot 0,40 + 782,42 \cdot (1 - 0,40)$$

$$782,42 \text{ ppm} = 312,97 + 469,45$$

$$782,42 \text{ ppm} = 782,42 \text{ ppm}$$

Perlit’in adsorban olarak kullanıldığı HDTMA varlığında Bor adsorpsiyonu için reaksiyon denklemi Eşitlik 4.15’te ve kütle denkliği Eşitlik 4.16’da verilmiştir.



$$[\text{HDTMA-P}^+] + [\text{B(OH)}_4^-]_o = [\text{HDTMA-P-B(OH)}_4] + [\text{B(OH)}_4^-]_e \quad (4.16)$$

HDTMA varlığında gerçekleşmiş olan perlit adsorbanı kullanılarak yapılan Bor giderimi için kütle dengesi Eşitlik 4.17’de verilmiştir.

$$[B(OH)_4^-]_o = [HDTMA-P-B(OH)_4] + [B(OH)_4^-]_e \quad (4.17)$$

$$C_{e1} = C_{e1} * X + [C_{e1} - C_{e1} * X]$$

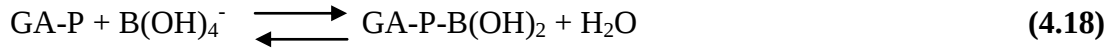
$$C_{e1} = C_{e1} * X + C_{e1} * [1 - X]$$

$$782,42 = 782,42 * 0,50 + 782,42 * (1 - 0,50)$$

$$782,42 \text{ ppm} = 391,21 + 391,21$$

$$782,42 \text{ ppm} = 782,42 \text{ ppm}$$

GA varlığında perlit yüzeyine Bor adsorpsiyon reaksiyonu denklemi Eşitlik 4.18’de verilmiştir.



Bu reaksiyona ait kütle denkliği Eşitlik 4.19’da verilmiştir.

$$[GA-P] + [B(OH)_4^-]_o = [GA-P-B(OH)_2] + [B(OH)_4^-]_e \quad (4.19)$$

%40 oranında gerçekleşmiş olan GA varlığında perlit adsorbanı ile Bor giderimi için kütle dengesi Eşitlik 4.20’de verilmiştir.

$$[B(OH)_4^-]_o = [GA-P-B(OH)_2] + [B(OH)_4^-]_e \quad (4.20)$$

$$C_{e1} = C_{e1} * X + [C_{e1} - C_{e1} * X]$$

$$C_{e1} = C_{e1} * X + C_{e1} * [1 - X]$$

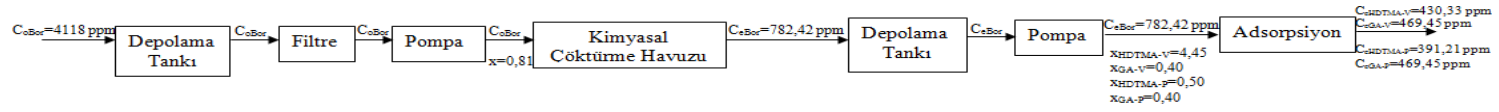
$$782,42 = 782,42 * 0,40 + 782,42 * (1 - 0,40)$$

$$782,42 \text{ ppm} = 312,97 + 469,45$$

$$782,42 \text{ ppm} = 782,42 \text{ ppm}$$

Şekil 4.109’da Bor içerikli atıksu arıtımı için proses akım şeması verilmiştir. Fabrikanın dışarıya deşarj ettiği atıksuyun debisi 0,5 m³/h’tir. Prosesten çıkan atıksu öncelikle depolama tankına girmektedir. 0,5 m³/h debi ile gelen atıksu ilk olarak fiziksel arıtmaya girip filtreden geçirilerek içerdiği olası katı maddelerden uzaklaştırılmaktadır. Pompa vasıtası ile Ca(OH)₂ ile ön arıtma yapmak amacı ile kimyasal çöktürme havuzuna iletilmektedir. Burada %81 oranında Bor giderimi gerçekleşerek ve 4118 ppm olan atıksu içerisindeki Bor konsantrasyonu 782,42 ppm

değerine düşürülmektedir. Kimyasal çöktürme işleminden çıkan atıksu depolama tankına girip oradan pompa vasıtası ile adsorpsiyon işleminin gerçekleştirileceği batch reaktör ünitesine iletilmiş ve deşarj standartlarının altında Bor konsantrasyonlarına ulaşılmıştır.



Şekil 4.109 : Bor içerikli atıksu arıtma proses akım şeması.

Çizelge 4.35’te belirtilmiş olan uygun koşullarda gerçekleştirilen 1 m³ Bor içerikli atıksuyun arıtımında kullanılan modifikasyon ajanı, kil miktarları ve fiyatları Çizelge 4.36’da verilmiştir.

Çizelge 4.36: 1 m³ atıksuyu arıtmak için kullanılan adsorban miktarı ve fiyatları.

Adsorban		Miktar (kg/m ³)	Birim fiyat (TL/kg)	Fiyat (TL/m ³)	% Giderim
Vermikülit- HDTMA	Vermikülit	25,00	4,50	112,00	50
	HDTMA	18,22	0,20	3,64	
	Toplam			115,64	
Vermikülit-GA	Vermikülit	25,00	4,50	112,00	55
	GA	4,25	1,00	4,25	
	Toplam			116,25	
Perlit-HDTMA	Perlit	2,50	0,60	1,50	55
	HDTMA	1,46	0,20	0,30	
	Toplam			1,80	
Perlit-GA	Perlit	2,50	0,60	1,50	55
	GA	0,85	1,00	0,85	
	Toplam			2,35	
Ca(OH) ₂	Toplam	10,00	0,12	1,20	

Çizelge 4.36’da belirtilmiş olan fiyatlar, vermikülit kili için Agrekal Tarım Girdileri Üretim İnş. Tic. Ltd. Şti., perlit kili için Genper Genleştirilmiş Perlit San. Tic. Ltd. Şti., HDTMA için Wuhan Kemi-Works Chemical Co., Ltd., GA için Shangai Richem International Co., Ltd., Ca(OH)₂ fiyatı ise Seban İnşaat Malzemeleri Ticaret ve San. Ltd., Şti. şirketlerinden alınmıştır.

1m³ Bor içerikli atıksuyun arıtılmasında Çizelge 4.36’da belirtildiği şekilde toplam maliyetlere bakıldığında, vermikülit ve perlit killeri için HDTMA ajanı ile Bor adsorpsiyonunun ekonomik açıdan daha uygun olduğu görülmektedir. Ancak dört

farklı adsorbanın 1m³ bor içerikli atıksuyun arıtılmasındaki toplam maliyetleri karşılaştırıldığında HDTMA varlığında perlit kili kullanılmasının ekonomik olarak en uygun olduğu görülmektedir.

Ca(OH)₂ ile ön çöktürme işleminde 1m³ Bor içerikli atıksuyu arıtmak için Çizelge 4.36'da belirtildiği gibi 10 kg Ca(OH)₂ gerekmektedir.

Gerçekleştirilen denemeler sonucunda adsorbanların bor tutma kapasiteleri karşılaştırıldığında perlit kilinin HDTMA varlığında bor adsorpsiyonunun en yüksek Bor tutma kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

1 m³ bor içerikli atıksuyun Ca(OH)₂ kullanılarak ön çöktürme işlemi sonucunda, HDTMA varlığında perlit kili ile arıtımı toplamda 3TL gibi bir maaliyetle gerçekleştirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.37'de, Bor içerikli atıksu arıtımı için yatırım ve işletme maliyetleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.36'ya göre belirlenmiş olan en düşük maliyet ile 1 m³ atıksuyun giderimini sağlayan HDTMA-perlit baz alınarak hesaplanmıştır. Buna göre, en düşük maliyet ile atıksu arıtımı için günlük yatırım ve işletme maliyetinin toplamı 15.814,00 TL tutmaktadır. En yüksek maliyet ise Vermikülit-GA kullanılarak adsorpsiyon gerçekleştirildiğinde 17.187,00 TL olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.37: Atıksu arıtma tesisinin 24 saatlik yatırım ve işletme maliyeti.

	Güç (W)	Adet	Birim (TL, KDV dahil)	Maliyet (TL,KDV dahil)	Elektrik sarfiyatı(*)	İşletme Maliyeti (TL/gün)
Depolama tankı (10 ton)		1	1.400,00	1.400,00		
Depolama tankı (2 ton)		1	300,00	300,00		
Pompa	746	2	570,00	570,00	0,746x0,37x24	6,62
Batch reaktör		1	5.000,00	5.000,00		
Filtrasyon		1	8.500,00	8.500,00		
Ca(OH) ₂		120 kg	0,12	14,4		
Perlit		30 kg	0,6	18,00		
HDTMA		18 kg	0,2	3,60		
TOPLAM				15.806,00		6,62

Gallik asit varlığında vermikülit ile Bor adsorpsiyonu dışında yapılmış olan diğer çalışmalarda Bor adsorpsiyonunun endotermik çıkması nedeniyle en yüksek Bor giderimi 60°C'de gözlenmiştir. Ancak, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon işleminin gerçekleştirilmesi enerji maaliyeti getireceğinden sıcaklığın arttırılması adsorpsiyon işleminde tercih edilmemiştir.

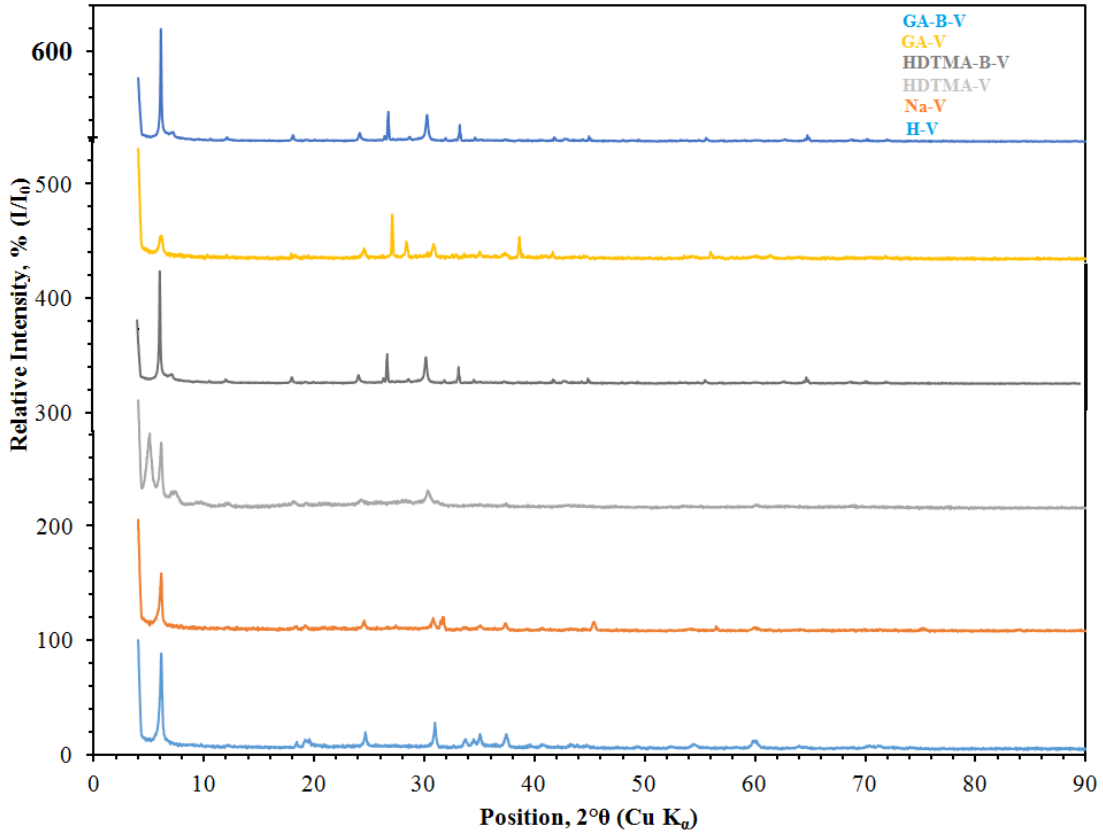
Çizelge 4.38: Bor içerikli atık su arıtım maliyetleri.

Giderim yöntemi	% Giderim	Maliyet (TL)
Ters osmoz	90	900,000
İyon değişimi	98	300,000
Elektrodiyaliz	80	32,000
Adsorpsiyon	60	15,800

Çizelge 4.38’de bor içerikli atık suyun çeşitli yöntemler kullanılarak arıtılması için gerekli olan maliyet fiyatları verilmiştir. Görüldüğü gibi, gerçekleştirilen yöntemler yüksek giderim verimlerine rağmen oldukça pahalı yöntemlerdir. Buna karşın, perlit-HDTMA kullanılarak gerçekleştirilen bor adsorpsiyon yöntemi diğer yöntemler ile kıyaslandığında en ucuz giderim yöntemi olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

4.6 Vermikülit ve Perlit Adsorbanları için Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası XRD Sonuçları

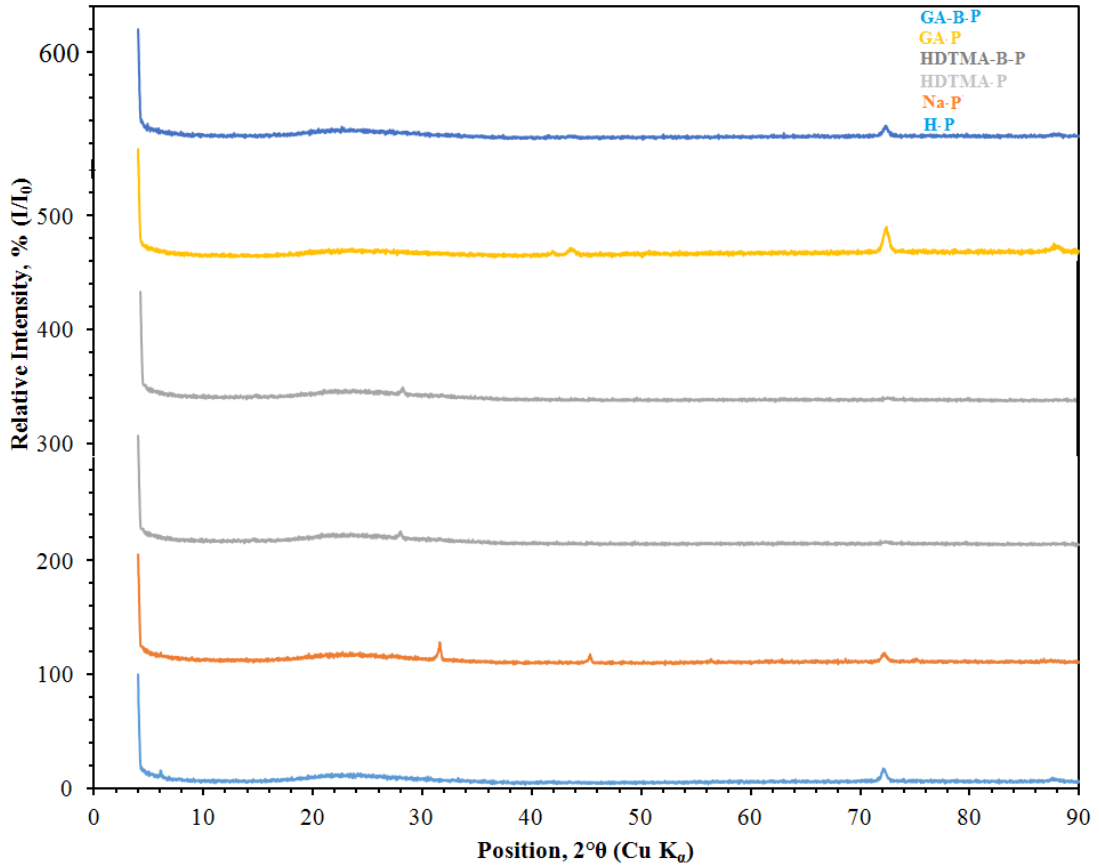
Şekil 4.110’da vermikülit kilinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasında gerçekleştirilen aşamalara ait XRD diyagramları bulunmaktadır. Literatürde vermikülit piki için $2\theta=6^\circ$ açısında pik görülmüştür [104]. Şekil 4.110’da verilmiş olan XRD diyagramında da $2\theta=6^\circ$ açısında vermikülit piki çıkmıştır. Yüzeyin homoiyonik forma getirilmesi NaCl çözeltisi ile yapılmıştır. Na-V yapısında $2\theta=31,5^\circ$ ve $2\theta=45,5^\circ$ açısında NaCl pikleri görülmektedir. Ayrıca, vermikülite ait $2\theta=6^\circ$ açısında bulunan pikin şiddetinde vermikülit yapısındaki değişebilir katyonların Na^+ iyonu ile yer değiştirmiş olmasından dolayı azalma gözlenmiştir. HDTMA-V XRD diyagramında ise, vermikülit adsorbanının $2\theta=6^\circ$ açısında verdiği pik dışında $2\theta=4,5^\circ$ açısında ve $2\theta=8^\circ$ açısında iki pik daha görülmektedir. $4,5^\circ$ ’deki pik vermikülit kiline bağlanmış olan HDTMA yapısına ait organik maddeyi göstermekte iken 8° açındaki pik ise HDTMA yapısındaki azot grubuna ait piki göstermektedir. $2\theta=31,5^\circ$ ve $2\theta=45,5^\circ$ açılarında bulunan NaCl’e ait pikler HDTMA-V diyagramında görülmemektedir.



Şekil 4.110: Vermikülit adsorbanı için XRD sonuçları.

Na^+ iyonu, HDTMA molekülü ile yer değiştirdiğinden artık Na piki görülmektedir. HDTMA-B-V XRD diyagramında ise, HDTMA-V diyagramına göre fark edilir bir değişim gözlemlenmemiş ancak $2\theta=30^\circ$ 'de bor piki oluşmuştur. GA-V XRD diyagramındaki $2\theta=26^\circ$ açısında bulunan pik GA yapısına ait pik olmakla birlikte, $2\theta=6^\circ$ açısında ise şiddeti oldukça azalmış olan vermikülit piki görülmektedir. GA-B-V'e ait XRD diyagramında ise $2\theta=26^\circ$ açısında bulunan GA pikinin şiddetinde düşüş gözlenmiş ve $2\theta=30^\circ$ 'de bor piki oluşmuştur.

Şekil 4.111'de perlit adsorbanına ait XRD sonuçları verilmektedir. Ham perlit adsorbanının XRD verisine bakıldığında $2\theta=23,5^\circ$ açısında perlit piki görülmektedir. Literatürde, perlit adsorbanı için $2\theta=23,5^\circ$ civarında pik görüldüğü belirtilmekte ve etrafında yer alan küçük piklerin yapısında bulunan az miktardaki feldspar ve kuartzdan kaynaklandığı belirtilmektedir [105]. Na-P'e ait XRD diyagramında $2\theta=31,5^\circ$ ve $2\theta=45,5^\circ$ açılarında NaCl'e ait pikler görülmektedir. Ayrıca, $2\theta=23,5^\circ$ 'de perlit adsorbanına ait pikinin şiddetinde yüzeyde bulunan iyonların Na^+ iyonu ile yer değiştirmesinden dolayı azalma görülmektedir. HDTMA-P XRD diyagramında $2\theta=28^\circ$ 'de organik kısma ait pik görülürken, HDTMA-B-P'e ait XRD diyagramına ait piklerde büyük bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.111: Perlit adsorbanı için XRD sonuçları.

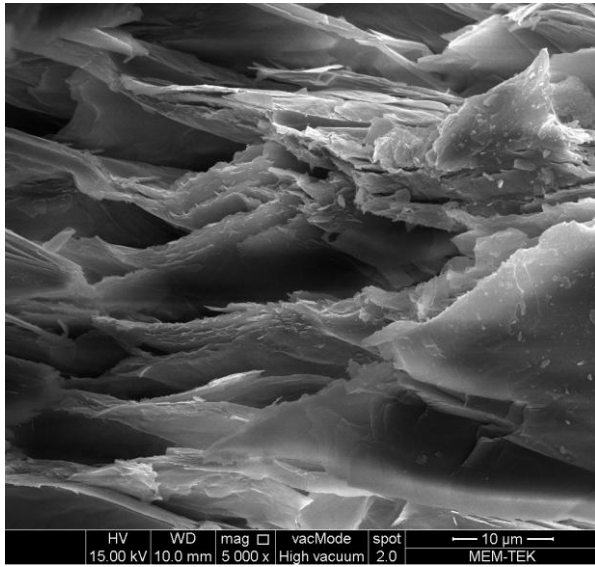
GA-P XRD diyagramında yaklaşık $2\theta=44^\circ$ civarında GA'e ait pik görülürken, GA-B-P'e ait XRD diyagramında bu pikin olmadığı gözlenmiştir. HDTMA ve GA sorpsiyonu sonrasında ve Bor adsorpsiyonu sonrasında çekilmiş olan XRD diyagramlarında, perlit adsorbanına ait pikin şiddetinin azaldığı gözlenmiş ve bu durum, yüzeye adsorpsiyon ajanlarının bağlanmasından kaynaklandığı sonucuna ulaşılmasına sebep olmuştur.

4.7 Vermikülit ve Perlit Adsorbanları için Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası SEM Sonuçları

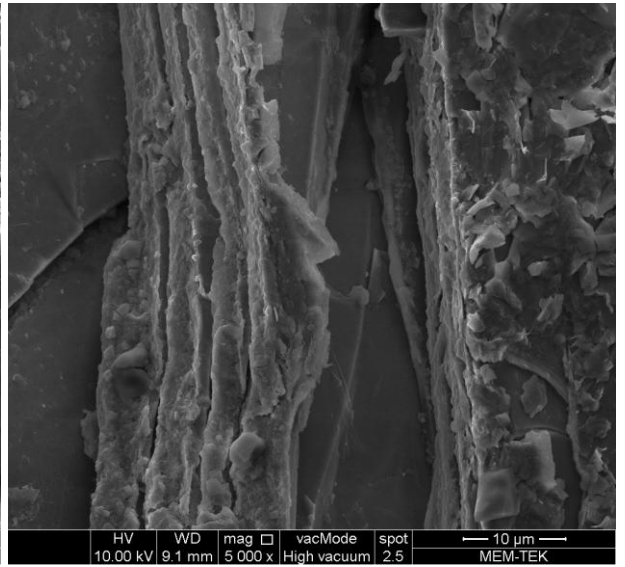
Şekil 4.112'de vermikülit kilinin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası tüm aşamaları için çekilmiş olan SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.112a'da, 2:1 kristal yapısında olan vermikülit kili literatürde belirtildiği şekilde muntazam dilimler halinde akordiyon şeklinde uzanmaktadır [23,31]. Şekil 4.112b'de Na^+ iyonu ile homoiyonik forma getirilmiş olan vermikülit adsorbanı görülmektedir. Na^+ iyonu vermikülit yüzeyinde küçük peletler olarak görülmektedir. Na-V, HDTMA ile muamele edildiğinde Şekil 4.112c'de görüldüğü gibi HDTMA molekülü ile Na^+

iyonu yer değiştirmiş ve küçük peletlerin azaldığı görölmüştür. Şekil 4.112d’de, HDTMA varlığında Bor adsorpsiyonu sonrası vermikülit adsorbanının SEM görüntüsü verilmektedir. Burada, Şekil 4.112a’da görölen muntazam dilimlerin arasındaki açıklıkların kapandığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.112e’de GA adsorpsiyonu sonrası vermikülit adsorbanının SEM görüntüsü verilmektedir. GA, Na-V yüzeyine karboksil grubundaki negatif yük ile elektrostatik olarak tutunmakta ve şekilde göröldüğü gibi ağımsı bir yapı ile yüzeye kaplanmaktadır. Şekil 4.112f’de ise GA varlığında Bor adsorpsiyonunun SEM görüntüsü verilmekte ve yüzeyin Bor adsorpsiyonu sonrası daha düzgün bir yapıya geçtiğı görölmektedir. Yüzeyde GA’dan dolayı oluşan ağımsı yapı kısmen görölmekle birlikte yüzeyin GA sorpsiyonuna göre daha düzgün geçtiğı belirlenmiştir.

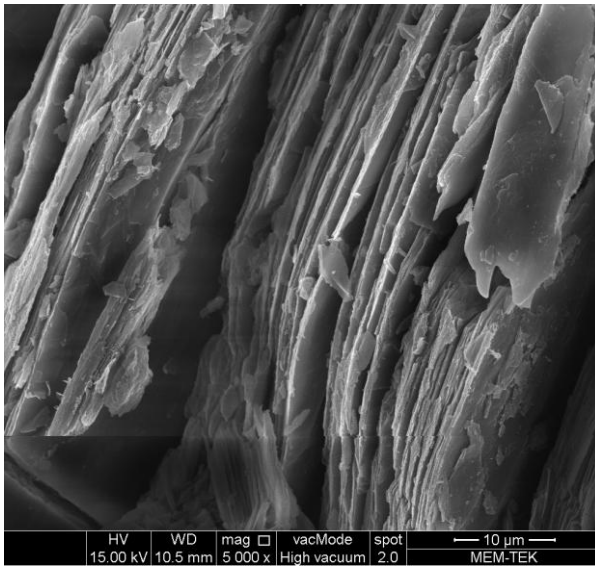
Şekil 4.113’de perlit adsorbanı için adsorpsiyon öncesi ve sonrasında yüzeyin değişimini gösteren SEM görüntüleri bulunmaktadır. Perlit ısıtıldığında içerdığı suyun buharlaşması ile gözenekli hale geçen bir kayadır [23, 25]. Şekil 4.113a’da ham perlitin literatürde belirtildiğı gibi gözenekli yapıda olduğı görölmektedir. Şekil 4.113b’de Na⁺ iyonu ile homoiyoik forma getirilmiş perlit adsorbanı görölmektedir. Na⁺ iyonu peletleri perlit gözeneklerinin içine girerek tüm yüzey alanını kaplamıştır. Şekil 4.113c’de ise Na-P yüzeyine HDTMA sorpsiyonu görölmektedir. HDTMA ile Na⁺ iyonu yer değiştirmesi ile gerçekteşen sorpsiyon işleminde sonrasında yüzeyi kaplamış olan Na⁺ iyonu peletleri görölmemektedir. Şekil 4.113d’de ise HDTMA varlığında Bor adsorpsiyonu SEM görüntüsü verilmektedir. Şekil 4.113e’de ise perlit adsorbanının GA sorpsiyonu sonucu yüzeyindeki değişiklik görölmektedir. GA, Na⁺ iyonu üzerine elektrostatik olarak tutunduğundan yüzeyde Na⁺ iyonu peletleri ve bu peletlerin üzerini ağ gibi saran GA molekülleri görölmektedir. Şekil 4.113f’de ise GA varlığında Bor adsorpsiyonu SEM görüntüsü verilmektedir. Burada GA’in oluşturduğı ağ yapısının üzeri bir zar gibi kaplanmıştır.



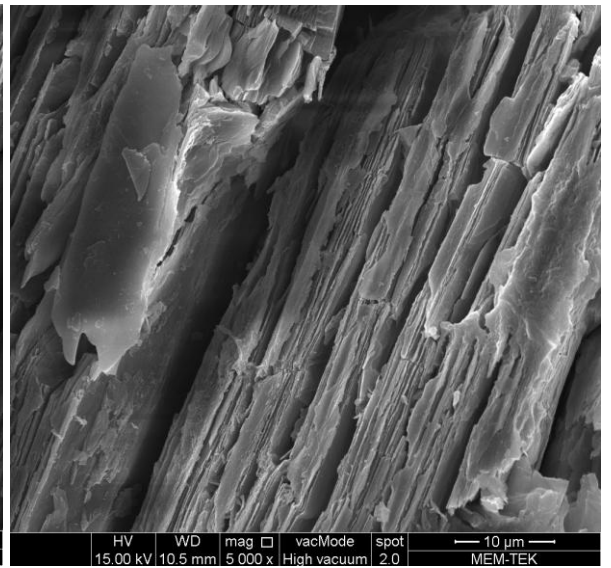
a) HV



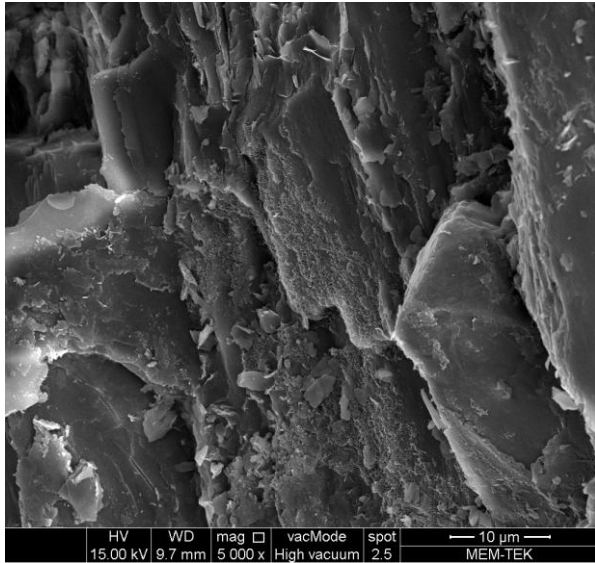
b) Na-V



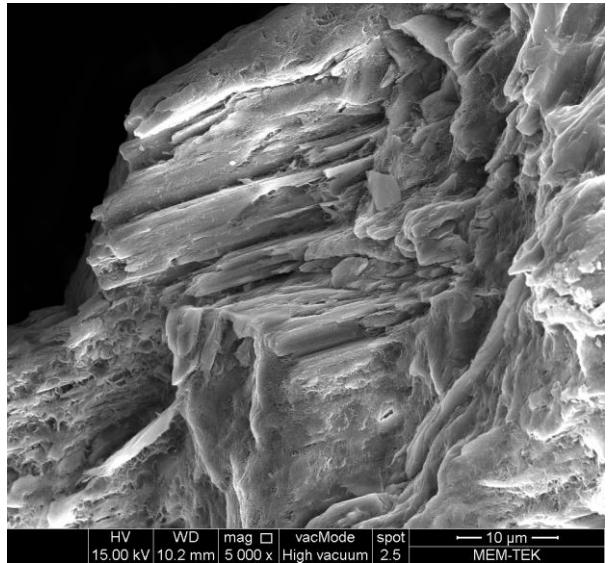
c) HDTMA-V



d) HDTMA-B-V

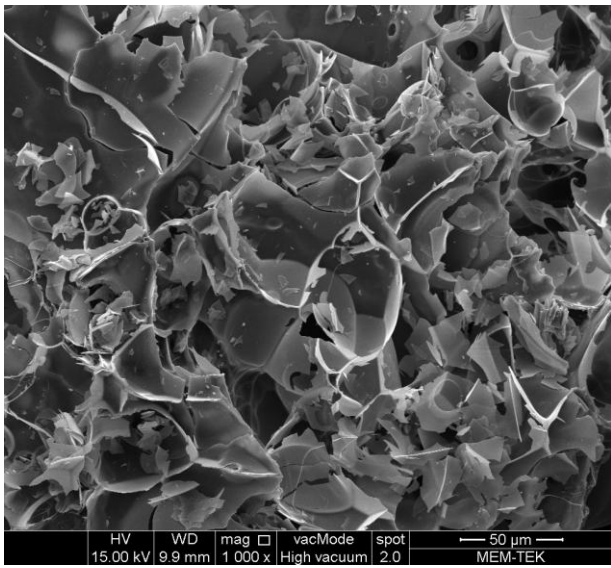


e) GA-V

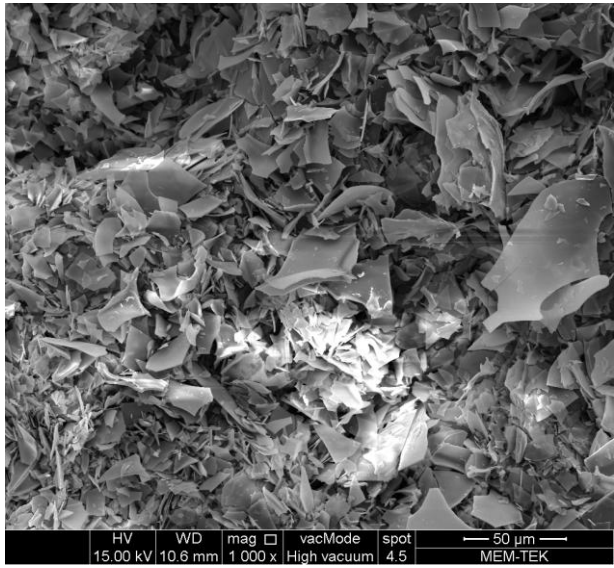


f) GA-B-V

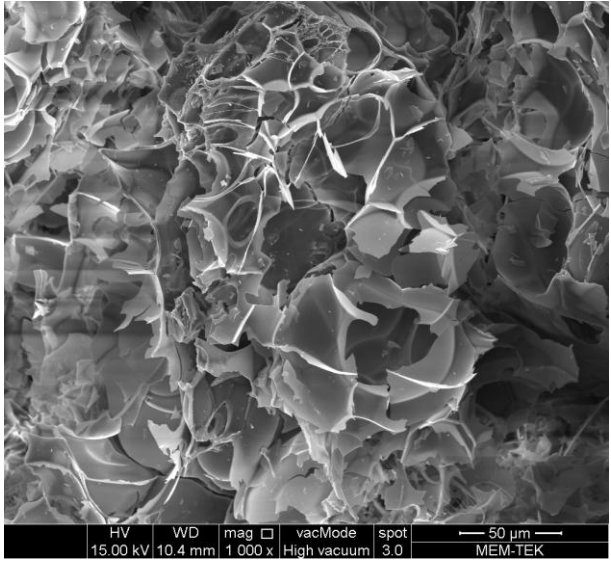
Şekil 4.112: Vermikülit için adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri.



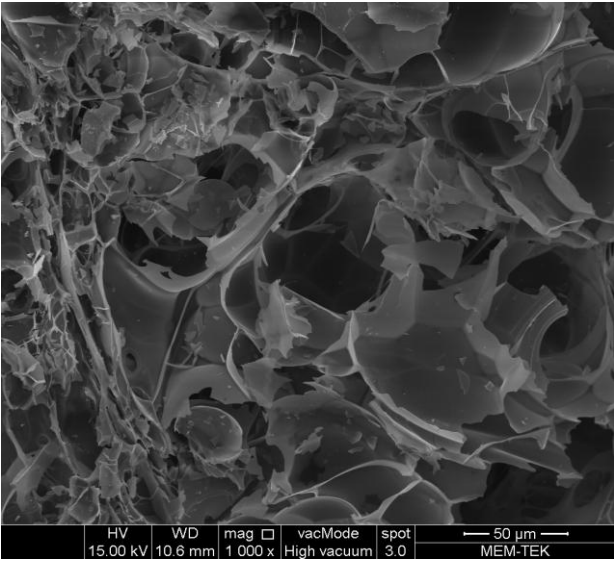
a) HP



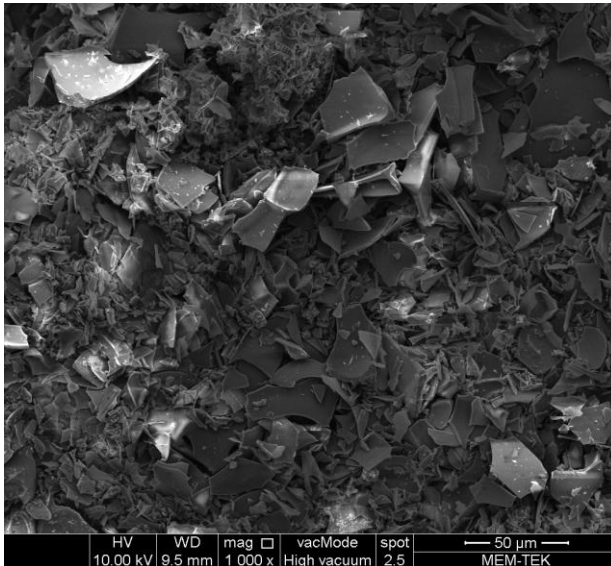
b) Na-P



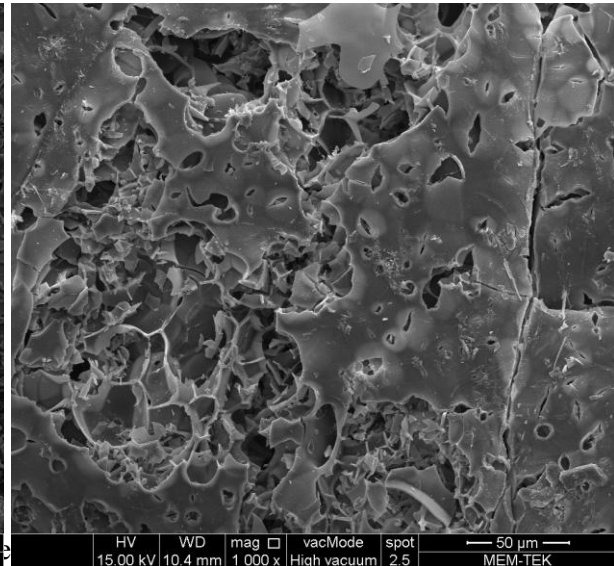
c) HDTMA-P



d) HDTMA-B-P



e) GA-P

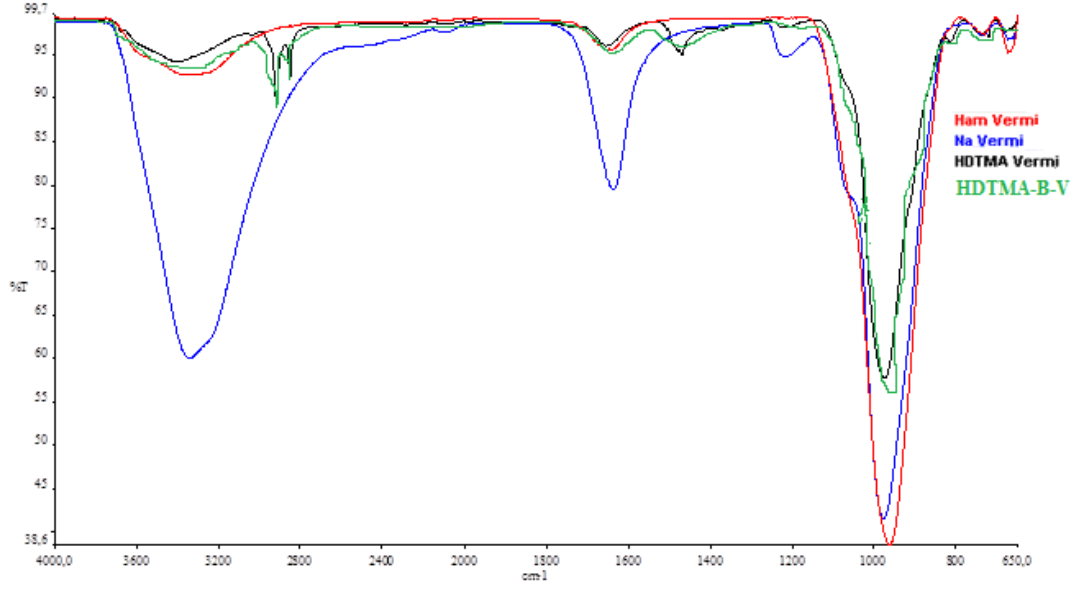


f) GA-B-P

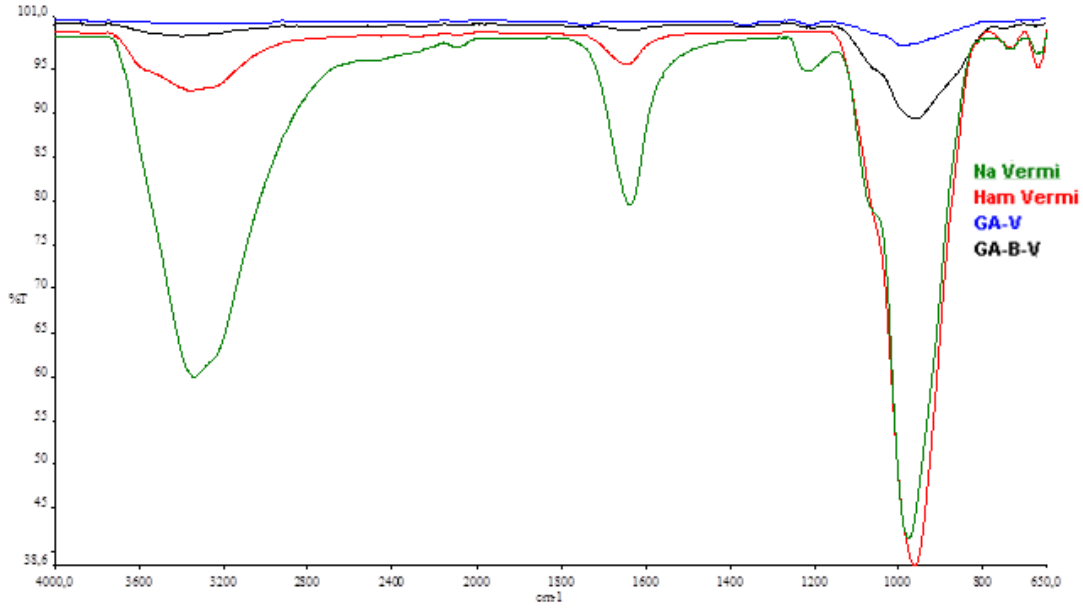
Şekil 4.113: Perlit için adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri.

4.8 Vermikülit ve Perlit Adsorbanları için Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası FTIR Sonuçları

Şekil 4.114 ve 4.115'te HDTMA varlığında ve GA varlığında vermikülit kili ile Bor adsorpsiyonu çalışmaları için adsorpsiyon öncesi ve sonrası için FTIR spektrumları verilmiştir. Literatürde 3600-3000 cm^{-1} arasında bulunan bantların H_2O 'a ait gerilme titreşim bantları olduğu belirtilmektedir. Bu durumda, Şekil 4.114'te HV adsorbanının FTIR spektrumunda 3346,40 cm^{-1} bandı H_2O gerilme titreşim bandını göstermektedir [106]. 1653,89 cm^{-1} bandı H_2O 'a ait OH grubunun eğilme bandını göstermektedir [107]. Si-O yapısına ait gerilme bandı 963,07 cm^{-1} 'de görülmektedir. 731,27 cm^{-1} ve 667,56 cm^{-1} bandı ise Si-O/Al-O/Al-O-Si titreşimlerine ait bandı göstermektedir [104]. Na-V'e ait FTIR spektrumunda H_2O 'ya ait gerilme titreşim bantlarının şiddetinde artış gözlenmiştir. HDTMA-V'e ait FTIR spektrumunda 3600-3000 cm^{-1} aralığında H_2O 'a ait gerilme titreşimi piki gözlenirken, 2917 ve 2850 cm^{-1} 'de görülen bandlar C-H gerilme titreşimine ait bandlardır. 1375 cm^{-1} bandı ise C-H eğilme titreşimine aittir. 1654, 1480 ve 1468 cm^{-1} bandları CH_2 bandına ait eğilme titreşimlerini göstermektedir. 1375 ve 1216 cm^{-1} bandları ise CH_3 grubuna ait bandı göstermektedir. 1000 cm^{-1} dalga sayısından sonraki bandlarda bir değişim gözlenmemiştir. HDTMA-B-V'e ait FTIR spektrumunda, HDTMA-V spektrumuna ait bandlara göre belirgin bir değişim görülmemiştir. Şekil 4.115'te GA varlığında Bor adsorpsiyonuna ait FTIR spektrumları görülmektedir. GA-V spektrumunda, 3600-3000 cm^{-1} 'de karboksilik asit ve H_2O 'a ait OH titreşim bandının yanı sıra, 3030 cm^{-1} 'de aromatik C-H esneme titreşim bandı bulunmaktadır. 1690 cm^{-1} 'de aromatik karboksilik aside ait C=O bandı görülmektedir. 1363 cm^{-1} 'de aromatik halkada bulunan C-C bağına ait bandı göstermektedir. 1156 cm^{-1} 'de ise C-O bağına ait band bulunmaktadır. GA-B-V'e ait FTIR spektrumunda ise pik şiddeti dışında farklı bir pik gözlenmemiştir.



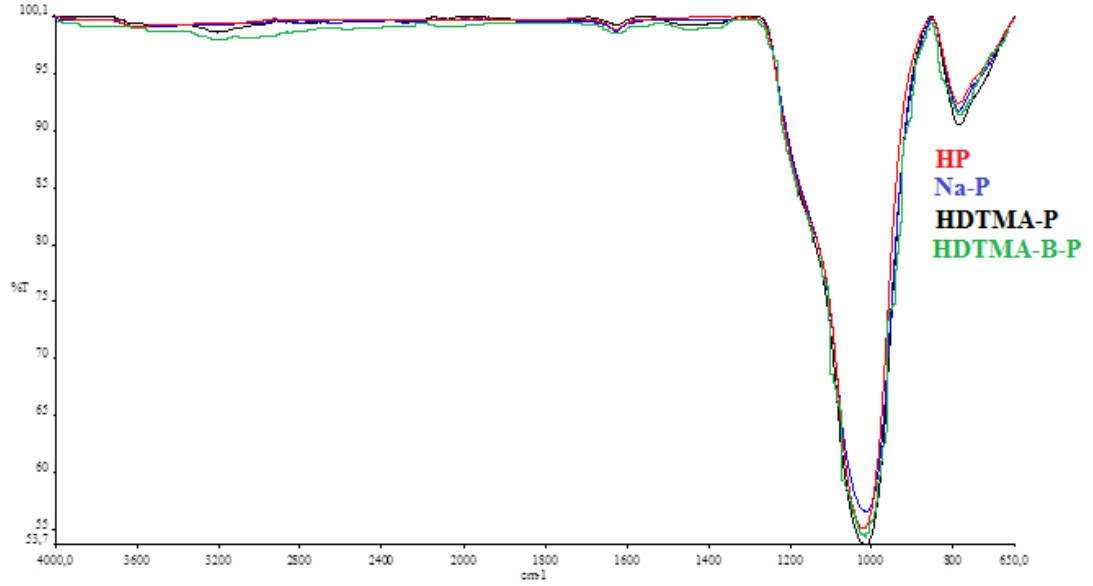
Şekil 4.114: Vermikülit için HDTMA varlığında Bor adsorpsiyonu öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları.



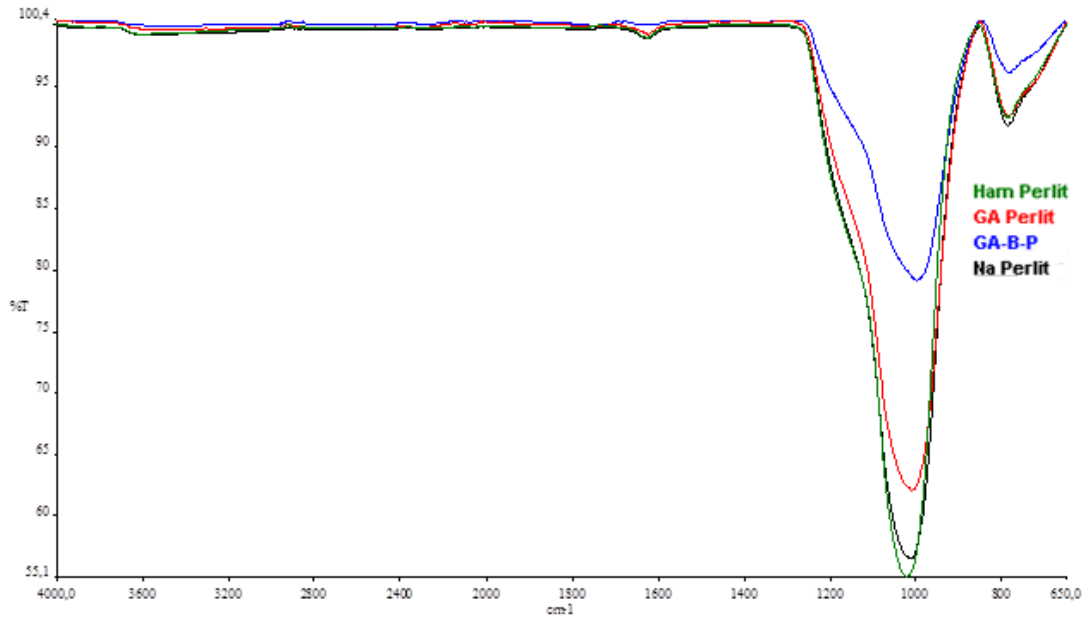
Şekil 4.115: Vermikülit için GA varlığında Bor adsorpsiyonu öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları.

Şekil 4.116'da, H-P'e ait FTIR spektrumunda 3599 cm^{-1} 'de OH gerilme titreşimi görülürken, 1630 cm^{-1} 'de moleküler suyun deformasyon bandı bulunmaktadır. 1022 cm^{-1} 'de Si-O-Al ve 785 cm^{-1} 'de Si-O-Si gerilme titreşim bandı görülmektedir [105]. Na-P'e ait FTIR spektrumu H-V'e ait FTIR spektrumu arasında belirgin bir fark görülmemiştir. HDTMA-P'e ait FTIR spektrumunda H_2O 'a ait OH bandı ile C-H esneme bandı 2800 cm^{-1} ile 3800 cm^{-1} arasında bulunmaktadır. CH_2 , CH_3 ve C-H eğilme titreşimi bandları $1300\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında görülmektedir. 1000

cm^{-1} dalga sayısından sonraki bandlar perlite ait bandlardır. HDTMA-B-P spektrumu ile HDTMA-P spektrumu arasında fark edilir bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.116: Perlit için HDTMA varlığında Bor adsorpsiyonu öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları.



Şekil 4.117: Perlit için GA varlığında Bor adsorpsiyonu öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları.

Şekil 4.117’de de perlit adsorbanının GA varlığında Bor adsorpsiyonuna ait FTIR spektrumları görülmekte ve 3000 cm^{-1} ile 3800 cm^{-1} bandında H_2O ’a ait OH, karboksilik aside ait OH gerilme titreşim bandları ile aromatik C-H esnemesine ait

titreşim bandları bulunmaktadır. 1600 cm^{-1} ve 1700 cm^{-1} arasında C=O ve C-C titreşim bandları bulunurken, 1156 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşim bandı gözlenmektedir. GA-B-P'e ait FTIR spekturmunda, GA-P spektrumuna göre bir değişim gözlenmemiştir.

5. SONUÇLAR

Dünyadaki hızlı endüstriyel gelişmeler, yeni sanayi kollarının oluşması atıksularda artışa sebep olmuştur. Atıksularda çok çeşitli kirleticiler bulunmaktadır. İnsan sağlığı ve çevresel etkileri göz önünde bulundurulduğunda atıksulardan kirliliklerin uzaklaştırılması büyük önem kazanmaktadır. Bor, içme suyunda 0,3 mg/L, sulama suyunda en fazla 0,5 mg/L oranında bulunmalıdır. Bor, bitki büyüme ve gelişimi için gerekli olan 16 temel bitki mineralinden birisidir. Yüksek miktarda bor, bitkilerde toksik etkiye sebep olmaktadır. Bu sebeple, atıksulardan bor giderimi büyük önem kazanmaktadır.

Literatürde, vermikülit ve perlit killeri ile tez kapsamında belirtilmiş olan adsorpsiyon yöntemi kullanılarak GA ve HDTMA ile yapılmış bor adsorpsiyon çalışması bulunmamaktadır. Bu anlamda, yapılmış olan çalışma özgün olmakta ve bor adsorpsiyonu için alternatif adsorbanlar elde edilmesini sağlamaktadır.

Bu tez kapsamında yapılan bor giderimi denemelerinin ilk aşamasında vermikülit ve perlit kil yüzeylerinin adsorpsiyon için uygun hale getirilmesi ve adsorpsiyon ajanının sorpsiyon karakteristiğinin açıklanabilmesi için yüzeyin homoiyonik forma getirilmesi, killerin katyon değişim kapasitelerinin hesaplanması, kil yüzeyine HDTMA ve GA sorpsiyonu ve izoterm modellenmesi çalışmaları yapılmıştır. İkinci aşamada, vermikülit ve perlit killeri için HDTMA varlığında bor adsorpsiyon denemelerine geçilmiş ve HDTMA konsantrasyonu etkisi, temas süresi etkisi, pH etkisi, izoterm ve izoterm modellenmesi, inert elektrolit etkisi, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği ve endüstriyel atıksuda HDTMA varlığında bor giderimi çalışılmıştır. Aynı denemeler vermikülit ve perlit kili için ortamda GA varlığında gerçekleştirilmiş ve GA konsantrasyonu etkisi, temas süresi etkisi, pH etkisi, izoterm ve izoterm modellenmesi, inert elektrolit etkisi, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği ve endüstriyel atıksuda GA varlığında bor giderimi çalışılmıştır. En son aşamada ise, yapılan denemelerin ışığında bor içerikli atıksu arıtım proses şeması belirtilerek, 1 m³ atıksuyun arıtılması için öneekonomik analiz çalışmaları yapılmıştır.

Ayrıca vermikülit ve perlit için adsorpsiyon işlemleri öncesi ve sonrasında XRD, SEM ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Bu denemeler sonucunda, yüzeyin Na^+ iyonunu oldukça yüksek miktarda tuttuğu ve yüzeyin Na^+ iyonu ile kaplanarak homoiyonik forma geçtiği görülmüştür. Katyon değişim kapasitesi denemeleri sonucunda perlit kilinin katyon değişim kapasitesi 5,0493 meq/100g, vermikülit kili için katyon değişim kapasitesi 49,4265 meq/100g olarak bulunmuştur.

Kil yüzeyinin HDTMA sorpsiyonu çalışmalarında, vermikülitin HDTMA tutma yüzdesi %99'larda bulunurken, perlitin HDTMA tutma yüzdesi %80 civarında ölçülmüştür. Yapılan izoterm modellemesi çalışmalarında vermikülit kili üzerine HDTMA sorpsiyonu Freundlich izoterm modeline göre gerçekleştiği görülürken, perlit yüzeyinde Langmuir izoterm modeline göre HDTMA sorpsiyonunun gerçekleştiği gözlenmiştir.

Vermikülit için optimum HDTMA konsantrasyonu 50 mmol/L bulunmuş, perlit için ise 4 mmol/L olarak gözlenmiştir. Temas süresi denemelerinde perlit için optimum temas süresi 4 saat iken, vermikülit için 15 saat olarak bulunmuştur. pH etkisi ise, her iki kil için farklılık göstermiştir. pH değişiminin perlit yüzeyinde bor adsorpsiyonunu etkilemediği gözlenirken, vermikülit için ise pH değiştikçe bor adsorpsiyonunda değişim gözlenmiştir. Vermikülit bor adsorpsiyonu pH 8,5-9 aralığında maksimum değerine ulaşmıştır. İzoterm çalışmalarında ise, başlangıç bor konsantrasyonunun artması ile her iki kil için bir gram adsorbanın tuttuğu bor miktarında artış kaydedilmiş ve Freundlich izoterm modelinin her iki kil için HDTMA varlığındaki bor adsorpsiyonuna uygunluk gösterdiği görülmüştür.

İnert elektrolit etkisi, 0,5 ve 1 M NaCl çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Hem vermikülit hem de perlit killer için HDTMA varlığında bor adsorpsiyonunda ortamda inert elektrolit bulunmasının herhangi bir etkisinin olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında her iki kil için yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliğin uygun olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon termodinamiği incelendiğinde, vermikülit kilinin HDTMA varlığında bor adsorpsiyonu endotermik ve kendiliğinden gerçekleşmeyen bir işlem olduğu ve sıcaklık artışının adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesini sağladığı bulunmuştur. HDTMA varlığında perlit kilinin bor adsorpsiyonun da endotermik ve kendiliğinden gerçekleşmeyen bir işlem olduğu

bulunmuş ancak sıcaklık artışının sonucunda adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Endüstriyel atıksu ile yapılmış olan bor adsorpsiyonu çalışmalarında, aynı başlangıç konsantrasyonunda her iki kil için yapılan izoterm çalışmaları ile aynı miktarda bor giderim verimine ulaşılmıştır.

Kil yüzeyinin GA sorpsiyonu çalışmalarında, perlitin GA tutma yüzdesi %70 civarında ölçülmüştür. Yapılan izoterm modellemesi çalışmalarında perlit yüzeyinde Freundlich izoterm modeline göre GA sorpsiyonunun gerçekleştiği gözlenmiştir.

Perlit için uygun GA konsantrasyonu 5 mmol/L olarak bulunmuş, temas süresi ise 15 saat olarak elde edilmiştir. pH değişiminin perlit kilinin GA varlığında bor adsorpsiyonunda bazik alanda asidik alana göre %10'luk bir farkla daha fazla bor adsorpladığı sonucuna varılmıştır. Perlit bor adsorpsiyonu pH 7,5-9 aralığında maksimum değerine ulaşmıştır. İzoterm çalışmalarında ise, başlangıç bor konsantrasyonunun artması ile bir gram adsorbanın tuttuğu bor miktarında artış kaydedilmiş ve Freundlich izoterm modelinin perlit kilinin GA varlığındaki bor adsorpsiyonuna uygunluk gösterdiği görülmüştür.

Vermikülit kili için ise uygun GA konsantrasyonu 25 mmol/L bulunurken, uygun temas süresi ise 2 saat olarak elde edilmiştir. pH etkisi incelendiğinde ise pH 7,5-8,5 aralığında en yüksek bor giderimi elde edildiğinden bu pH aralığında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. İzoterm çalışmalarında başlangıç konsantrasyonunun artması vermikülit kilinin bor tutma kapasitesinde artışa neden olmuş ve yapılan izoterm modellemesi çalışmalarında Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Her iki kil için de inert elektrolit etkisi 0,5 ve 1 M NaCl çözeltileri kullanılarak incelenmiş ve ortamda bulunan inert elektrolitin bor adsorpsiyonuna etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında perlit kili için yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliğin uygun olduğu bulunurken, vermikülit kili için Lagergren kinetik modelinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Perlit kili için adsorpsiyon termodinamiği incelendiğinde, endotermik ve kendiliğinden gerçekleşmeyen bir işlem olduğu ve sıcaklık artışının adsorpsiyonun daha zor gerçekleştiği bulunmuştur. Vermikülit kili

için adsorpsiyon termodinamiği çalışmalarında ise, egzotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir işlem olduğu bulunmuştur.

Endüstriyel atıksu ile yapılmış olan bor adsorpsiyonu çalışmalarında, aynı başlangıç konsantrasyonunda her iki kil için yapılan izoterm çalışmaları ile aynı miktarda bor giderim verimine ulaşılmıştır. Ayrıca, Ca(OH)_2 kullanılarak yapılmış olan çöktürme işlemi sonrasında adsorpsiyon işlemi uygulanarak deşarj standartlarına uygun konsantrasyona kadar inilmiştir.

Belirlenmiş olan Bor içerikli atıksu arıtma prosesine göre, en düşük maliyet ile 1 m^3 atıksu arıtımı için günlük yatırım ve işletme maliyetinin toplamı HDTMA-Perlit kullanılarak 15.814,00 TL tutmaktadır. En yüksek maliyet ise Vermikülit-GA kullanılarak adsorpsiyon gerçekleştirildiğinde 17.187,00 TL olarak bulunmuştur.,

En son aşamada, ham, HDTMA/GA adsorpsiyonu sonrası ve Bor adsorpsiyonu sonrası vermikülit ve perlitin XRD, SEM ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Vermikülit ve perlitin bor adsorpsiyonu sırasında yapılarında meydana gelen değişiklikler incelenmiştir.

Gerçekleştirilen denemeler sonucunda adsorbanların bor tutma kapasiteleri karşılaştırıldığında perlit kilinin HDTMA varlığında bor adsorpsiyonunun en yüksek Bor tutma kapasitesine sahip olduğu ve en ekonomik şekilde adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği görülmektedir.

Gelecek çalışmalarda, adsorpsiyon işlemi sonrasında oluşan katı atığın rejenerasyonu ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmelidir. Literatürde, Pb, Cu ve Cd'un kızıl çamur ve uçucu kül kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonrasında oluşan katı atığın katılaştırma/kararlılaştırma prosesi sonrasında beton bloklara katılarak kullanılmasının uygun bulunduğu çalışma gerçekleştirilmiştir [108]. Literatürde bulunan bu çalışmaya benzer şekilde, adsorpsiyon işlemi sonrasında oluşan atığın katılaştırma/kararlılaştırma prosesi ile çevresel olarak güvenli bir şekilde beton içerisine katılarak kullanılabilmesi öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **BOR.** (t.y.). Erişim: 15.10.2011, <http://www.izto.org.tr/NR/rdonlyres/EB28D26B-CA4C-4848-8BC7-BB3697837B04/1984/BOR.pdf>.
- [2] **Bakirdere, S., Örenay, S., Korkmaz, M.** (2010). Effect of boron on human health, *The Open Mineral Processing Journal*, 3, 54-59.
- [3] **Köse, T.E., Öztürk, N.** (2008). Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: Column sorption-elution studies, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 744-749.
- [4] **Ünlü, M.İ., Bilen, M., Gürü, M.** (2011). Kütahya-Emet bölgesi yeraltı sularında bor ve arsenik kirliliğinin araştırılması, *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26, 753-760.
- [5] **Nable R., Banuelos G., Paull J., Dell, B., P.H. Brown, R.W.** (1997). Bell (Eds.), *Boron Toxicity, Boron in Soils and Plants: Reviews*, Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, Chapter 5, p. 181.
- [6] **Kılıç, B.** (2005). *Borik Asit Üretimi*. (Yüksek lisans tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **BİGADİÇ.** (t.y.). Erişim: 21.04.2008, <http://www.bigadic.gov.tr>.
- [8] **Şahin, S.** (2002). A mathematical relationship for the explanation of ion exchange for boron adsorption, *Desalination*, 143, 35-43.
- [9] **Okay, O., Güçlü, H., Soner, E., Balkaş, T.** (1985). Boron pollution in the Simav River, Turkey and various methods of boron removal, *Water Research*, 19, 857-862.
- [10] **Öztürk, N., Kavak, D.** (2003). Boron removal from aqueous solutions by adsorption using full factorial design, *Fresenius Environmental Bulletin*, 12, 1450-1456.
- [11] **Öztürk, N., Kavak, D.** (2004). Boron removal from aqueous solutions by adsorption on waste sepiolite and activated waste sepiolite using full factorial design, *Adsorption*, 10, 245-257.
- [12] **Recepoğlu, O., Beker, Ü.** (1991). A preliminary study on boron removal from Kızıldere/Turkey geothermal waste water, *Geothermics*, 20, 83-89.
- [13] **Balkı, N.** (1982). *Examining of Simav River for boron pollution and investigation of treatment wastewater polluted river by adsorption*, (Doktora tezi). Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [14] **Goldberg, S., Forster, H.S., Lesch, S.M., Heick, E.L.** (1996). Influence of anion competition on boron adsorption by clays and soils, *Soil Science*, 161, 99-103.

- [15] **Demirçivi, P.** (2008). *Atıksulardan kesikli ve sürekli sistemlerle bor giderimi.* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] **BOR RAPORU.** *TMMOB Maden Mühendisleri Odası.* Alındığı tarih: 16.11.2011, adres: http://www.maden.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=109&tipi=5&sube=0.
- [17] **Bor.** (t.y.). Erişim: 15.04.2008, <http://www.bor.balikesir.edu.tr/bor.html#1.%20Bor>.
- [18] **BOR MADENİ.** (t.y.). Erişim: 16.04.2008, <http://www.ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik474.pdf>.
- [19] **BOR.** (t.y.). Erişim: 15.04.2008, <http://www.dtm.gov.tr/dtmadmin/upload/EAD/KonjokturIzlemeDb/bor.doc>.
- [20] **Ökten, S.** (1988). *Amberlite IRA-733 Bor Tutucu Reçinenin Tek Kademeli ve Sıcakta Rejenasyon Koşulları.* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] **Talebali, H. and Farzinpour, A.** (2006). Effect of different levels of perlite on performance of broiler chicks, *International Journal of Poultry Science*, 5, 432-435.
- [22] **Alkan, M., Karadaş, M., Doğan, M. and Demirbaş, Ö.** (2005). Adsorption of CTAB onto perlite samples from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 309-318.
- [23] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Yapı Malzemeleri III, Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 2001.
- [24] **Tekin, N., Kadıncı, E., Demirbaş, Ö., Alkan, M., Kara, A. and Doğan, M.** (2006). Surface properties of poly(vinylimidazole)-adsorbed expanded perlite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, 1125-1133.
- [25] **Sarıfakıoğlu, E.** (1995). Cumaovası (İzmir) asidik volkanizma ürünlerinin petrografisi ve endüstriyel hammadde açısından değerlendirilmesi, Endüstriyel Hammadde Sempozyumu, İzmir, Türkiye, 21-22 Nisan 1995.
- [26] **Tekin, N., Dinçer, A., Demirbaş, Ö., Alkan, M.** (2010). Adsorption of cationic polyacrylamide (C-PAM) on expanded perlite, *Applied Clay Science*, 50, 125-129.
- [27] **Gassabzadeh, H., Mohadespour, A., Torab-Mostaedi, M., Zaheri, P., Maragheh, M. G., Taheri, H.** (2010). Adsorption of Ag, Cu and Hg from aqueous solutions by using expanded perlite, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 950-955.
- [28] **Mathialagan, T., Viraraghavan, T.** (2002). Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite, *Journal of Hazardous Materials*, B94, 291-303.

- [29] **Öncül, M. K.** (1975). Türkiye Perlit Endüstrisi, 26. Milletlerarası Yıllık Perlit Kongresi, XV (1), 35-43.
- [30] **Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M. and Mentasti, E.** (2006). Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands, *Journal of Colloid and Interface Science*, 299, 537-546.
- [31] **Hadadi, N., Kananpanah, S. and Abolghasemi, H.** (2009). Equilibrium and thermodynamic studies of cesium adsorption on natural vermiculite and optimization of operation conditions, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 28, 29-36.
- [32] **Raymahashay, B.C.** (1987). A comparative study of clay minerals for pollution control, *Journal of the Geological Society of India*, 30, 408.
- [33] **Schulthess, C.P., Huang, C.P.** (1990). Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals, *Soil Science Society of America Journal*, 54, 679-688.
- [34] **Das, N.C., Bandyopadhyay, M.** (1991). Removal of lead by vermiculate medium, *Applied Clay Science*, 6, 221-231.
- [35] **Das, N.C., Bandyopadhyay, M.** (1992). Removal of copper (II) using vermiculite, *Water Environment Research*, 64, 852-857.
- [36] **Alberga, L., Holm, T., Tiravanti, G., Petruzzelli, D.** (1994). Electrochemical determination of cadmium sorption on kaolinite, *Environmental Technology*, 15, 245-254.
- [37] **Weiss, Z., Klika, Z., Capkov'a, P., Janeba, D., Kozubov'a, S.** (1998). Sodium-cadmium and sodium-zinc montmorillonites: their ion exchangeability and XRD profiles, *Physics and Chemistry of Minerals*, 25, 534-540.
- [38] **Barbier, F., Duc, G., Petit-Ramel, M.** (2000). Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface, *Colloids Surface A: Physicochem. Eng. Asp.*, 166, 153.
- [39] **Undabeytia, T., Nir, S., Rytmo, G., Serban, C., Morrillo, E., Maqueda, C.** (2002). Modeling adsorption-desorption processes of Cu on edge and planar sites of montmorillonite, *Environmental Science Technology*, 36, 2677-83.
- [40] **Silva Jr., U. G., Melo, M. A. F., Silva, A. F., Farias, R. F.** (2003). Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 260, 302-304.
- [41] **Abate, G., Masini, J. C.** (2005). Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite, *Colloids and Surfaces*, 262, 33-39.
- [42] **Santos, A. C. V., Masini, J. C.** (2007). Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite, *Applied Clay Science*, 37, 167-174.
- [43] **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.

- [44] **Kehal, M., Reinert, L., Duclaux, L.** (2010). Characterization and boron adsorption capacity of vermiculite modified by thermal shock or H₂O₂ reaction and/or sonication, *Applied Clay Science*, 48, 561-568.
- [45] **Oren, Y., Linder, C., Daltrophe, N., Mirsky, Y., Skorka, J. and Kedem, O.** (2006). Boron removal from desalinated seawater and brackish water by improved electrodialysis, *Desalination*, 199, 52-54.
- [46] **Yazicigil, Z., Oztekin, Y.** (2006). Boron removal by electrodialysis with anion-exchange membranes, *Desalination*, 190, 71-78.
- [47] **Kabay, N., Arar, O., Acar, F., Ghazal, A., Yuksel, U. and Yuksel, M.** (2008). Removal of boron from water by electrodialysis: effect of feed characteristics and interfering ions, *Desalination*, 223, 63-72.
- [48] **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.
- [49] **Zerze, H., Ozbelge, H.O., Bicak, N., Aydogan, N. and Yilmaz, L.** (2013). Novel boron specific copolymers with quaternary amine segments for efficient boron removal via PEUF, *Desalination*, 310, 169-179.
- [50] **Öztürk, N., Kavak, D. and Köse, T.E.** (2008). Boron removal from aqueous solution by reverse osmosis, *Desalination*, 223, 1-9.
- [51] **Zhai, X., Meng, J., Li, R., Ni, L. and Zhang, Y.** (2011). Hypochlorite treatment on thin film composite RO membrane to improve boron removal performance, *Desalination*, 274, 136-143.
- [52] **Kalafatoğlu, E., Örs, N., Sain, S., Yüzer H. and Erbil, A.Ç.** (1997). Bor bileşikleri içeren atık suların arıtımı, TÜBİTAK-MAM, *Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü*, KM 294.
- [53] **Fortuny, A., Coll, M.T. and Sastre, A.M.** (2012). Use of methyltrioctyl/decylammonium bis 2,4,4-(trimethylpentyl) phosphinate ionic liquid (ALICY IL) on the boron extraction in chloride media, *Separation and Purification Technology*, 97, 137-141.
- [54] **Itakura, T., Sasai, R., Itoh, H.** (2005). Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization, *Water Research*, 39, 2543-2548.
- [55] **Thomas, W.J., Crittenden, B.** (1998). Adsorption technology & design, Elsevier Science & Technology Books, 1st Edition.
- [56] **Sawyer, C.N., McCarty, P.L.** (1978). Chemistry for environmental engineering, McGraw Hill Inc., Singapore, 3rd Edition.
- [57] **Harward, D.O. and Trapnel, B. M. W.** (1964). Chemisorption, Butter worths, USA, 2nd Edition.
- [58] **Oğuz, M.** (1986). Fizikokimyasal Arıtım, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi Bilgi Dizini, 13, 188-201, Ankara.
- [59] **Chu, H.C., Chen, K.M.** (2002). Reuse of activated sludge biomass: II. The rate process for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Biochemistry*, 37, 1129-1134.

- [60] **Keskinkan, O., Göksu, M.Z.L., Yüceer, A., Başbüyük, M., Forster, C.F.** (2003). Heavy metal adsorption characteristic of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochemistry*, 39 (2), 179-183.
- [61] **Lagergern, S.** (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, 24 (4), 1–39.
- [62] **Ho, Y.S., Mckay, G.** (1998). The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Can. J. Chem. Eng.*, 76, 822–827.
- [63] **Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J.** (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 92, 263–274.
- [64] **Chen, F., Zhou, C., Li, G., Peng, F.** (2012). Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301, *Arabian Journal of Chemistry*, in press.
- [65] **Wu, Z., Joo, H., Lee, K.** (2005). Kinetics and thermodynamics of the organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel, *Chemical Engineering Journal*, 112, 227-236.
- [66] **Öztürk, N., Kavak, D.** (2005). Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, B127, 81-88.
- [67] **Garcia-Soto, M., Camacho, E.M.** (2006). Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide, *Separation and Purification Technology*, 48, 36-44.
- [68] **Çengeloğlu, Y., Tor, A., Arslan, G., Ersoz, M., Gezgin, S.** (2007). Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 412-417.
- [69] **Yılmaz, A.E., Boncukçuoğlu, R., Yılmaz, M. T. and Kocakerim, M. M.,** 2005. Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor, *Journal of Hazardous Materials*, B117, 221-226.
- [70] **Reinert, L., Ohashi, F., Kehal, M., Bantignies, J.L., Goze-Bac, C., Duclaux, L.** (2011). Characterization and boron adsorption of hydrothermally synthesised allophanes, *Applied Clay Science*, 54, 274-280.
- [71] **Keren, R., Mezuman, U.** (1981). Boron adsorption by clay minerals by using a phenomenological equation, *Clays and Clay Minerals*, 29 (3), 198-204.
- [72] **Karahan, S., Yurdakoç, M., Seki, Y., Yurdakoç, K.** (2006). Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 36-42.
- [73] **Morisada, S., Rin, T., Ogata, T., Kim, Y.H. and Nakano, Y.** (2011). Adsorption removal of boron in aqueous solutions by amine-modified tannin gel, *Water Research*, 45, 4028-4034.

- [74] **Li, X., Liu, R., Wu, S., Liu, J., Cai, S. and Chen, D.** (2011). Efficient removal of boron acid by N-methyl-D-glucamine functionalized silica polyallylamine composites and its adsorption mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, 232-237.
- [75] **Xu, L., Liu, Y., Hu, H., Wu, Z. and Chen, Q.** (2012). Synthesis, characterization and application of a novel silica based adsorbent for boron removal, *Desalination*, 294, 1-7.
- [76] **Gazi, M. and Shahmohammadi, S.** (2012). Removal of trace boron from aqueous solution using iminobis-(propylene glycol) modified chitosan beads, *Reactive and Functional Polymers*, 72, 680-686.
- [77] **EPA Method.** (t.y.). Erişim: 17.12.2012,
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>
- [78] **EPA Method.** (t.y.). Erişim: 17.12.2012,
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/9081.pdf>.
- [79] **Liu, H., Ye, X., Li, Q., Kim, T., Qing, B., Guo, M., Ge, F., Wu, Z., Lee, K.** (2009). Boron adsorption using a new boron-selective hybrid gel and the commercial resin D564, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect*, 341, 118-126.
- [80] **Kalafatoğlu, E., Örs, N., Özdemir, S.S., Koral, M., İşbilir, F.** (2000). Bor bileşikleri üretim tesislerinin atıksularının arıtımı, 21, 47-52.
- [81] **CEC.** (t.y.). Erişim: 17.12.2012,
Protokol_Soil_Exchangeable_Bases_CEC_20081127.doc.
- [82] **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.
- [83] **Xueyi, G., Katsutoshi, I.** (2003). Elution of copper from vermiculite with environmentally benign reagents, *Hydrometallurgy*, 70, 9-21.
- [84] **Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M., Mentasti, E.** (2006). Adsorption of heavy metals on vermiculite: influence of pH and organic ligands, *Journal of Colloid Interface Science*, 299, 537-546.
- [85] **Stylianou, M.A., Inglezakis, V.J., Moustakas, K.G., Malamis, S.Ph., Loizidou, M.D.** (2007). Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents, *Desalination*, 215, 133-142.
- [86] **Wingenfelder, U., Furrer, G., Schulin, R.** (2006). Sorption of antimonate by HDTMA-modified zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 95, 265-271.
- [87] **Ghiaci, M., Kia, R., Abbaspur, A. and Seyedeyn-Azad, F.**, 2004. Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve, *Separation and Purification Technology*, 40, 285-295.
- [88] **Öztürk, N., Kavak, D.** (2005). Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials, B* 127, 81-88.

- [89] **Kavak, D.** (2009). Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 308-314.
- [90] **Wei, Y.T., Zheng, Y.M., Chen, J.P.** (2011). Design and fabrication of an innovative and environmental friendly adsorbent for boron removal, *Water Research*, 45, 2297-2305.
- [91] **Morisada, S., Rin, T., Ogata, T., Kim, Y.H., Nakano, Y.** (2011). Adsorption removal of boron in aqueous solutions by amine-modified tannin gel, *Water Research*, 45, 4028-4034.
- [92] **Yurdakoç, M., Seki, Y., Karahan, S., Yurdakoç, K.** (2005). Kinetic and thermodynamic studies of boron removal by Siral 5, Siral 40 and Siral 80, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 440-446.
- [93] **Xu, L., Liu, Y., Hu, H., Wu, Z., Chen, Q.** (2012). Synthesis, characterization and application of a novel silica based adsorbent for boron removal, *Desalination*, 294, 1-7.
- [94] **Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F., Morvan, G.** (2011). Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters, *Desalination*, 275, 1–3, 74–81.
- [95] **Seki, Y., Sayan, S., Yurdakoc, M.** (2006). Removal of boron from aqueous solution by adsorption on Al_2O_3 based materials using full factorial design, *Journal of Hazardous Materials*, B138, 60-66.
- [96] **Goldberg, S.** (2005). Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 509-517.
- [97] **Majidi, A., Rahnemaie, R., Hassani, A., Malakouti, M.J.** (2010). Adsorption and desorption processes of boron in calcarous soils, *Chemosphere*, 80, 733-739.
- [98] **Özcan, A.S., Özcan, A.** (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 39-46.
- [99] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete, 31 Aralık 2004, 25687.
- [100] **Karakaş, Z.K., Yılmaz, M.T., Yılmaz, A.E.** (2012). Endüstriyel atıksulardan alüminyum sülfat koagülantı kullanılarak kimyasal koagülasyon yöntemi ile bor giderimi, *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Ens. Derg.*, 2(1), 15-22.
- [101] **Badruk, M., Mordogan, H.** (2005). Boron removal at different temperatures from Kizildere geothermal brine by means of coprecipitation with $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ and $KAl_3(SO_4)_2 \cdot OH$ (Natural alunite), Proceeding World Geothermal Congress 2005, Antalya, Turkey, 24-29 April 2005.
- [102] **Garcia-Soto, M.M.F., Camacho, E.M.** (2005). Boron removal by process of chemisorption, Solvent Extraction and Ion Exchange, 23, 741-757.

- [103] **Chong, M.F., Lee, K.P., Chieng, H.J., Binti Ramli, I.I.S.** (2009). Removal of boron from ceramic industry wastewater by adsorption-flocculation mechanism using palm oil mill boiler (POMB) bottom ash and polymer, *Water Research*, 43, 3326-3334.
- [104] **Schosseler, P.M., Gehring, A.U.** (1996). Transition metals in Llano vermiculite samples: an EPR study, *Clays and Clay Minerals*, 44, 4, 470-478.
- [105] **Jing, Q., Fang, L., Liu, H., Liu, P.** (2011). Preparation of surface-vitrified micron sphere using perlite from Xinyang, China, *Applied Clay Science*, 53, 745-748.
- [106] **Bantignies, J.L., Cartier, C., Dexpert, H.** (1997). Wettability contrasts in kaolinite and illite clays: characterization by infrared and X-ray absorption spectroscopies, *Clays and Clay Minerals*, 45, 184-193.
- [107] **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 and functionalized vermiculite, *Clays and Clay Minerals*, 56 (4), 453-460.
- [108] **Hizal, J., Tutem, E., and Guclu, K.** (2013). Heavy metal removal from water by red mud and coal fly ash: an integrated adsorption-solidification/stabilization process, *Desalination and Water Treatment*, 51, 7181-7193.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Pelin BARAN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 20/09/1983

E-Posta: pelindemircivi@hotmail.com, pelindemircivi@gmail.com

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi

Yayın ve Patent Listesi:

▪ **Pelin Demirçivi**, Gülhayat Nasün Saygılı, “Sorption isotherms and modeling studies of HDTMA for adsorption on vermiculite, perlite and zeolite clays”, Sigma Journal of Engineering and Natural Science (Accepted).

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

▪ **Demirçivi, P.**, Nasün-Saygılı, G., “Removal of Cationic Surfactant from Aqueous Solutions by Using Clay Mineral”, 6th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, Karadeniz Teknik University, Trabzon, Turkey, 10-14 September 2013 (Poster presentation).

▪ **Demirçivi, P.**, Nasün-Saygılı, G., “Sorption Characterization of HDTMA onto Vermiculite and Perlite Clays”, IUPAC 44th World Chemistry Congress, Istanbul, Turkey, 11-16 August 2013 (Poster presentation).

▪ **Demirçivi, P.**, Nasün-Saygılı, G., “Adsorption of Organic Components onto Natural Perlite and Vermiculite Clays”, 4th EuChemS Chemistry Congress, Prag, 26-30 August 2012.

