İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL HALE GETİRİLMİŞ PVC ESASLI ADSORBAN İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOR GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alim Serhat USLU

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

Ocak 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL HALE GETİRİLMİŞ PVC ESASLI ADSORBAN İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOR GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Alim Serhat USLU
(506051001)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Ocak 2010

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Reha YAVUZ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nusret BULUTÇU (İTÜ)
Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL (İTÜ)

Ocak 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi çalışmalarımda her türlü fedakarlık ve yardımlarını esirgemeyen fikir ve tavsiyelerinden yararlandığım saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Reha YAVUZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana her türlü imkanı sağlayan Sayın Prof. Dr. Nusret Bulutçu'ya; bu çalışmada kullanılan bor seçici adsorbanın üretimini gerçekleştiren ve desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. B. Filiz ŞENKAL'a içtenlikle teşekkür ederim.

Tezimi hazırlarken her zaman bana destek olan biricik eşim Fatma Müge USLU'ya ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ocak 2010

Alim Serhat Uslu

Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. BOR **3**
2.1 Bor Nedir? 3
2.2 Bor'un Özellikleri 4
2.2.1 Atomik ve fiziksel özellikleri 4
2.2.2 Kimyasal özellikleri 5
2.3 Bor Mineralleri 7
2.4 Bor Rezervi 7
2.5 Bor Üretimi 8
2.6 Bor'un Kullanım Alanları 9
2.7 Bor Ve Çevre 10
2.7.1 Bitkiler 10
2.7.2 Suda Yaşayan Canlılar 11
2.7.3 Hayvanlar 11
2.7.4 İnsanlar 12
2.8 Bor Giderim Yöntemleri 12
2.8.1 Çöktürme 13
2.8.2 Adsorpsiyon 13
2.8.3 Elektrodiyaliz 14
2.8.4 Ters osmoz 14
2.8.5 Ekstraksiyon 15
3. ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE BOR GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR **17**
4. DENEYSEL ÇALIŞMA **21**
4.1 PVC - NMG Bor Seçici Reçine 21
4.2 Bor Analizi 23
5. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ **25**
5.1 Adsorpsiyon Süresinin Etkisi 25
5.2 Adsorban Miktarının Etkisi 27
5.3 Başlangıç Çözelti Derişiminin Etkisi 28
5.4 Çözelti pH'ının Etkisi 31
5.5 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi 33
5.6 Adsorpsiyonunun İzoterm Model Eşitlikleri İle Değerlendirilmesi 34

5.7 Desorpsiyon ve Yeniden Adsorpsiyon Çalışmaları 37
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 43
KAYNAKLAR 47

KISALTMALAR

PVC : Polivinil Klorür
PVC-NMG : N-Metil-*D*-Glukamin ile fonksiyonlanmış, Polivinil Klorür esaslı bor seçici reçine
ABD : Amerika Birleşik Devletleri
BDT : Bağımsız Devletler Topluluğu
ATRP : Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi)
ATR : Attenuated Total Reflectance (Hafifletilmiş Toplam Yansıtma)
GMA : Glisidil Metakrilat
NMG : N-Metil-*D*-Glukamin
Ppm : Parts per million (milyonda bir birim)
Rpm : Rate per minute (dakikada dönme hızı)
M : Molarite
Ppt : Parts per thousand (binde birim)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bor elementinin özellikleri 6
Çizelge 2.2 : Ticari önemi olan bor mineralleri 7
Çizelge 2.3 : Dünya bor rezervleri ve kaynakları. 8
Çizelge 2.4 : Dünya Toplam Bor Üretimi, 2002. 9
Çizelge 4.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan PVC-NMG adsorbanının tane boyut dağılımı 22
Çizelge 4.2 : Çözeltideki bor miktarına göre kullanılması önerilen analiz yöntemleri 24
Çizelge 5.1 : Bor adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları. 36
Çizelge 5.2 : Borik asit ve boraks çözeltileri için R_L değerleri. 37
Çizelge 5.3 : Adsorpsiyon işlemine maruz kalmış PVC-NMG numunesinin bor iyonlarını tekrar adsorplayabilmesi. 38
Çizelge 5.4 : Desorpsiyon işleminin gerçekleştirildiği ortam koşulları ve sonuçları. 39
Çizelge 5.5 : Rejenere edilmiş olan numunenin adsorpsiyon davranımı 40

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1 : PVC-NMG reçine yapısı 22
Şekil 4.2 : PVC-NMG adsorbanının FTIR spektrumu 23
Şekil 5.1 : Adsorpsiyon süresinin borik asit ve boraks çözeltilerinin PVC - NMG ile adsorpsiyonuna etkisi..... 26
Şekil 5.2 : Borik asit ve boraks çözeltilerinin PVC-NMG ile adsorpsiyonunda ortamdaki adsorban miktarının etkisi..... 27
Şekil 5.3 : Borik asit ve boraks çözeltisinin PVC - NMG ile adsorpsiyonunda ortamdaki başlangıç çözelti derişiminin etkisi (adsorplanan miktar, mg H_3BO_3 veya $Na_2B_4O_7$/g bakımından) 29
Şekil 5.4 : Borik asit ve boraks çözeltisinin PVC - NMG ile adsorpsiyonunda ortamdaki başlangıç çözelti derişiminin etkisi (adsorplanan miktar, bor iyonu eşdeğerleri bakımından)..... 30
Şekil 5.5 : PVC-NMG adsorban ile çözeltide bulunan bor iyonu arasındaki olası reaksiyon 31
Şekil 5.6 : Borik asit ve boraks çözeltisinin PVC - NMG ile adsorpsiyonunda ortamın pH değerinin etkisi..... 32
Şekil 5.7 : Borik asit ve Boraks çözeltilerinin PVC - NMG ile adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi..... 34
Şekil 5.8 : PVC - NMG numunesinin borik asit ve boraks çözeltileri adsorpsiyon izotermleri..... 35
Şekil 5.9 : Adsorban numunesinin adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinden sonraki FTIR sonuçları..... 39

SEMBOL LİSTESİ

pK_a	**:** Asit disosiyasyon sabiti
q_e	**:** Adsorbanın birim miktarı başına tutulan madde miktarı
C_0	**:** Başlangıç çözelti derişimi
C_e	**:** Denge durumunda çözelti derişimi
q_{max}	**:** Adsorbanın birim miktarı başına tutulan maksimum madde miktarı
R	**:** Korelasyon katsayısı
b	**:** Langmuir sabiti
R_L	**:** Boyutsuz ayırma faktörü
K_f, n	**:** Freunlich sabiti
m_o	**:** Adsorban miktarı
N	**:** Normalite
M	**:** Molarite

FONKSİYONEL HALE GETİRİLMİŞ PVC ESASLI ADSORBAN İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOR GİDERİMİ

ÖZET

Bor elementi yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunmaktadır. Ülkemiz dünya geneline bakıldığında bor rezervleri ve üretimi bakımından önde gelen ülkelerden birisidir. Bor minarellerinin başlıca kullanım alanları cam endüstrisi, seramik endüstrisi, temizleme ve beyazlık endüstrisi, yanmayı önleyici maddeler, gübre endüstrisi, metalurji endüstrisi, nükleer ve tekstil endüstrileridir. Günümüzde bunlara ek olarak enerji depolamada, otomobillerde hava yastığı ve hidrolik fren imalatında, bilgisayar teknolojisinde, otomotiv ve silah teknolojisinde, jet ve roket yakıtlarında, atom enerjisi denetim çubuklarında, çelik güçlendirmede, ısı ve radyasyondan koruyucu levhalar, yanmayı geciktirici malzeme ile son derece hafif ve dayanıklı malzemenin imalatı gibi alanlarda da kullanılmasıyla bor minerallerin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Bugün hammadde, rafine ürün ve nihai ürün şeklinde en az 200'ünde alternatifsiz olmak üzere, 250'yi aşkın kullanım alanı oluşmuştur. Dünyadaki bor rezervlerinin yaklaşık % 72'sinin ülkemizde bulunması bor minerallerinin ülkemiz bakımından önemini artırmaktadır.

Dünya Sağlık Örgütü'nün içme suları için önerdiği bor derişimi 0.3 mg/L'dir. Avrupa Birliği içme suyu standardı ise bor limitini 1.0 mg/L olarak belirlemiştir. Bor'a karşı hassas bitkilerde 0.5-1 mg/L, bora dayanıklı bitkilerde ise 4 mg/L bor derişiminin üstü zararlıdır. Sulama suyunda bu limitlerin aşılması durumunda bitkiler ölmektedir. Hayvanlar için öldürücü doz, hayvan türüne, kilogram ve vücut ağırlığına göre 1.2–3.45 g arasında değişmektedir.

Atık sulardan bor iyonlarının uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerden birisi, çok sayıda hidroksil grupları içeren ve borla kompleks oluşturan polimer esaslı reçineler ile adsorpsiyon esasına dayanarak bor iyonlarının uzaklaştırılmasıdır.

Bu çalışmada, çeşitli bor malzemesi üretim tesislerinde ortaya çıkan %2-5 bor derişimine sahip atık suyun, gerek çevre açısından tehlike oluşturmayacak bir hale getirilmesi, gerekse de seyreltik çözeltide bulunan bor mineralinin tekrar ekonomiye geri kazandırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, bor içeren seyreltik atık su ile yüzeyi bor bileşiği ile etkileşime girmeye istekli hale getirilmiş PVC-NMG ismi verilen adsorban bir malzeme yüzeyinde bor adsorpsiyonu ve takiben de desorpsiyonu, kesikli çalışma prensibi esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada bor çözeltisi olarak borik asit ve boraks kullanılmış, adsorpsiyon olayına sürenin, adsorban madde miktarının, sıcaklığın, ortam pH değerinin ve başlanıç bor iyonu derişiminin etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, adsorpsiyon izoterm tipi ve adsorpsiyon olayına etki eden parametreler ile ilgili genel bazı sonuçlar ortaya konulmuştur.

BORON REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTİONS BY FUNCTİONALİZED PVC BASED ADSORBENT

SUMMARY

Boron element is widely found on earth, especially in soil, rocks and water. Our country is one of the leading countries in terms of reserves and production of boron on worldwide. Largely usage areas of boron minerals are glass industry, ceramic industry, cleaning, burning preventive equipment, soil, metallurgy, nuclear and textile industries. At the present day in addition to these industries, Boron is used in energy storage, airbag and hydraulic brakes production, computer technologies, automotive and weapon technologies, rocket fuels, atom energy control pipes, amplification of steel, heat and radiation preventive panels. Therefore its value is increasing day by day. At the present day, there are 250 usage areas of boron, approximately. In 200 of these usage areas, there is no alternative except of boron. Turkey has 72% of total boron reserves in the world. This situation redounds of importance of boron mineral for our country.

World Health Organization has recommended boron concentration for drinking water as 0.3 mg/L. European Union standards for drinking water determined limit of the boron as 1.0 mg/L. Boron element is an important nutrient in plants, however excess of boron is causing the toxic effects. In Boron sensitive plants, limit of 0.5-1 mg/l; boron perdurable plants, limit of 4 mg/l is harmful. When these limits are exceeded, plants are dead. For animals, fatal dose is changing from 1.2 to 3.45 g.

There are various methods for removal of boron ions from waste waters. One of these methods is adsorption of boron ions with multi hydroxyl groups containing polymer based resins via complex forming with boron.

In this work, we will aim to recycling and profiting of the boron content found in the wastewaters ranging from 2 to 5% boron concentrations ensued from the production plants of boron materials. For this purpose, experimental adsorption and desorption studies on the PVC based adsorbent whose surface was functionalized for selective adsorption of boron content within a wastewater will be performed. İn this work, boric acid and borax used as boron solution and investigated adsorbent dosage, time, temperature, pH, initial boron ion concentration effects on adsorption. Some results related adsorption isotherms and effect of parameters have been put forward from experimental studies.

1. GİRİŞ

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10–20 ppm olmakla birlikte ABD'nin Batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede daha yüksek içeriğe sahiptir.

Bor ürünleri genel olarak cam, seramik, tarım ve deterjan sektörlerinde kullanılmaktadır. Bu alanlara karşılık gelen kullanım oranı %80'e yakındır. %20'lik kısımda ise nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi 500'e yakın alan bulunmaktadır.

Türkiye, dünyanın en büyük ve en iyi kalitede bor rezervlerine sahip olan ülkedir. Dünya bor talebinin de önemli bir kısmı ülkemiz tarafından sağlanmaktadır. Dünya toplam bor rezervinde Türkiye'nin payı %72'dir [1].

Bor doğada genellikle borik asit ve borat iyonu olarak bulunur. Borik asit veya borat tuzları suda kolay çözündüklerinden yüzey ve yeraltı sularına karışarak kirlenmeye yol açarlar [2]. Dünya sağlık örgütü içme suları için bor limitini 0.3 mg/L olarak belirlemiş, AB düzenlemelerinde ise bu değer 1.0 mg/L olarak verilmiştir [3].

Doğal ve antropojenik (kanalizasyon, borca zengin gübreler ve kimyasal, ilaç, seramik ve optik endüstri atıklarından kaynaklanan) faktörlerden dolayı yerüstü sularında bor derişimi 0.1 ila 10 mg/L arasında değişmektedir [4].

Belirli miktarlarda bor varlığı canlılarda olumlu etki yaratsa da yüksek miktarlarda bulunması toksik etkiye neden olmaktadır. Bu nedenle sulardaki bor kirliliği oldukça önemli bir çevre problemi haline gelebilmektedir.

Bor elektronik aletlerin yüzeyine kontamine olabilmektedir [5, 6]. Mikroelektronik endüstrisinde, yarıiletkenlerin yüzeylerinin temizlenmesinde ve pürüzlendirme proseslerinde kullanılan suyun bor içermemesi gerekmektedir [7, 8].

Bu çalışmanın amacı Polivinil klorür ve Glisidil Metakrilat'ın polimerizasyonu ile oluşan ve daha sonra N-Metil-*D*-Glukamin ile fonksiyonlanmış reçine'nin borik asit

ve boraks çözeltisinden bor adsorpsiyon kapasitesinin araştırılması ve çeşitli ortam koşullarının adsorpsiyona etkisinin belirlenmesidir.

2. BOR

2.1 Bor Nedir?

Bor adını, Arapça`da buraq/baurach ve Farsça'da burah kelimelerinden almıştır [9]. Bor, ametal (metal olmayan) sınıfında B simgesi ile gösterilen; atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81 olan ve metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir.

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, endüstride birçok bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir [10].

Bor litosfer (yerkabuğu) bölgesinde yaygın olan ve genellikle doğal borik asit ve borat anyonları şeklinde bulunan bir elementtir. Bor miktarı magmatik kayalarda 10-30 mg/kg'dan çökelti kayalarında 100 mg/kg'a kadar değişebilen düzensizlik gösterebilmektedir [11]. Doğal sularda bor derişiminin tatlı sularda 0.007-5 mg/dm^3 arasında değişmekte olduğu, deniz sularında ise ~4 mg/dm^3 civarında olduğu ifade edilmektedir [12]. Bor derişimi, Baltık Denizi'nde 0.52 mg/L'den Akdeniz'de 9.57 mg/L'ye kadar farklılık gösterebilmektedir [13]. Atmosferdeki borun %65-85'i okyanuslardan kaynaklanmaktadır [14].

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde kullanmışlardır. Mısırlıların da boru, mumyalama, tıp ve metalurji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet Göllerinden elde edilmiştir. Boraks koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. Bor ilaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmış, borik asit ise 1700'lü yılların başında borakstan üretilmiştir [15].

Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından Bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf Bor, ancak bromit

veya klorit formlarının tantalyum flamenti vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir [15].

Modern bor endüstrisi ise 13. yy. da boraksın Marco Polo tarafından Tibet'den Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit (doğal borik asit) bulunduğu anlaşılmış, 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Kaliko dağı ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD Dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir.

Türkiye'de ilk işletmenin, 1861 yılında çıkartılan "Maadin Nizannamesi" uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir. 1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde 1955 yıllarında %3 olan payını 1962'de %15'e, 1977'de ise %39 düzeyine yükseltmiş ve giderek artan üretimi nedeniyle de günümüzde ABD'nin en önemli rakibi haline gelmiştir [16].

2.2 Bor'un Özellikleri

2.2.1 Atomik ve fiziksel özellikleri

Bor madeni ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklı, doğada serbest bir element olarak değil, tuz bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengidir. Ancak çok gevrek ve sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir [17]. Bor biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur [15]. Bor bir yarı iletken olup sıcaklık arttıkça iletkenliği artar.

Bor 5 atom numaralı ve periyodik tablonun 3A grubunda bulunan bir elementtir. Kuantum gösterimi $1s^2 2s^2 2p^1$ şeklindedir. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800.6, 2427.1 ve 3659.7 kJ/mol olup, bu değerler 3A grubunun diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktür [18, 19].

Bor doğada yalnız 2 izotopu halinde bulunur ve bunların yaklaşık %20'si 10, %80'i ise 11 kütle numarasına sahiptir. Buna göre ortalama kütle numarası 10.81 g/mol olarak kullanılmaktadır [20]. Bor doğada, temel olarak +3 oksidasyon

basamağındadır. Periyodik cetveldeki komşusu alüminyumdan farklı olarak, her zaman oksijenle bağ yapmış halde bulunur [21]. Yine alüminyumdan farklı olarak, yüksek iyonlaşma potansiyeli ve atom çapının küçük olması nedeniyle bor yalnızca kovalent bağ yapar [22]. Bor genellikle doğal olarak oluşan bileşiklerde 3 veya 4 koordinasyon sayısına sahiptir [21].

2.2.2 Kimyasal özellikleri

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, derişime ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [23].

Bor doğada borik asit, borat (borik asit tuzu) ya da borosilikat mineraller halinde bulunur [21]. Borik asit, H_3BO_3 (ya da $B(OH)_3$), sulu çözeltilerde zayıf lewis asidi davranımı gösterir [20]. Sudaki hidroksit iyonlarını alır ve çözeltiye proton verir. Denge denklemi şu şekildedir [24].

$$B(OH)_3 + H_2O \Leftrightarrow B(OH)_4^- + H^+ \quad (Ka = 5.8\times10^{-10};\ pKa = 9.24,\ 25^{\circ}C \text{ de}) \qquad \textbf{(2.1)}$$

Borik asit disosiyasyonu pH'ın bir fonksiyonudur ve pH 9.24'ün üzerinde çözeltide $B(OH)_4^-$ anyonu daha fazla iken pH 9.24'den düşük olduğunda yüklü olmayan türler daha fazladır. Borik asit suda çözünebilir (5,75 g H_3BO_3/100 g H_2O 25°C'de) ve çözünürlüğü sıcaklık ile artar [25]. 0.02 M'den (216 B mg/L) düşük derişimlerde çözeltide mononükleer türler $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ bulunur [20]. Bor derişimi 0.025 ile 0.6 M arasında ve ortamın pH'ı da nötral veya alkali (6-11) ise ortamda $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_5O_6(OH)_4^-$, $B_2O_3(OH)_6^{2-}$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ gibi polianyonik türler bulunur [26]. Polinükleer iyonlar ya da halka yapıda bileşikler yüksek sıcaklıklarda meydana gelip, doğada nadir olarak bulunurlar [20]. Bor elementinin atomik, fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Bor elementinin özellikleri [27].

	Özellikler		Değeri
ATOMİK YAPISI	Atomik çapı		1.17 A
	Atomik hacmi		4.6 cm^3/mol
	İyonik çapı		0.23 A
	Elektron sayısı(yüksüz)		5
	Nötron sayısı		6
	Proton sayısı		5
	Valans elektronları		$2s^2\ 2p^1$
KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	Elektrokimyasal eşdeğer		0.1344 g/amp-hr
	Elektronegativite (pauling)		2.04
	Füzyon ısısı		50.2 kj/mol
	Valans elektron potansiyeli (-eV)		190
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	Kaynama noktası		4275 K, 4002 ^oC, 7236 ^oF
	Termal genleşme katsayısı		0.0000083 cm/cm/^oC (0^oC)
	Kondüktivite:	Elektriksel:	1.0 E^{-12} 10^6/cm
		Termal:	0.274W/cmK
	Yoğunluk		2.34 g/cc (300K)
	Görünüş		Sarı-kahverengi ametal kristal
	Elastik modülü:	Bulk:	320 GPa
	Atomizasyon entalpisi		573.2 kJ/mol (25 ^oC)
	Füzyon entalpisi		22.18 kJ/mol
	Buharlaşma entalpisi		480 kj/mol
	Sertlik:	Mohs:	9.3
		Vickers:	49000 MN m^{-2}
	Buharlaşma ısısı		489.7 kJ/mol
	Ergime noktası		2573 K, 2300 ^oC, 4172 ^oF
	Molar hacmi		4.68 cm^3/mol
	Fiziksel durumu		(20 ^oC & 1 atm) katı
	Spesifik ısı		1.02 J/gK
	Buharlaşma ısısı		0.348 Pa (2300 ^oC)

2.3 Bor Mineralleri

Bor elementinin oksijene karşı aktivitesi oldukça yüksektir ve uygun şartlarda bor oksitleri meydana getirmektedir. Bor oksitler alkali ve toprak alkali metalleriyle kolaylıkla birleşerek bor bileşiklerini meydana getirirler. Bor bileşiklerini başlıca yedi ana grup altında toplamamız mümkündür [28, 29]. Bunlar kristal suyu içeren boratlar, bileşik boratlar (hidroksit ve/veya diğer tuzlar ile), borik asit (sassolit), susuz boratlar, borofluoritler, borosilikat mineralleri ve turmalin grubu minerallerdir. Bu bileşikler içerisinde ticari öneme sahip olan bor mineralleri çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Ticari önemi olan bor mineralleri [29].

Mineral	Formülü	% B_2O_3	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36.6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	51.0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49.6	Kestelek, Emet, A.B.D
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50.8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit (Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62.2	Almanya
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	41.4	B.D.T. (Eski S.S.C.B.)
Hidroborasit	$CaMgBO_{11}.6H_2O$	50.5	Emet

2.4 Bor Rezervi

Dünyadaki önemli bor yataklarının Türkiye, Rusya ve ABD'de olduğu bilinmektedir. Dünya toplam bor rezervi (görünür + muhtemel + mümkün) 1.2 milyar ton olup; bu rezervin % 72.2'si Türkiye'de (851 milyon ton B_2O_3), % 8.5'i Rusya'da ve % 6.8'i ABD'de bulunmaktadır [30]. Dünya bor rezervi çizelge 2.3'te verilmiştir.

Mevcut dünya rezervleri içerisinde, üretiminin değişmeyeceği varsayıldığında; Türkiye'deki bor rezervinin, tüm dünya için tek başına 400 yıl süresince yeteceği düşünülmektedir. Bu süre ikinci ve üçüncü büyük rezerve sahip olan ABD ve Rusya için 77 yıl civarında kalmaktadır [31].

Çizelge 2.3 : Dünya bor rezervleri ve kaynakları [30].

Ülke	Görünür rezerv (milyon ton B_2O_3)	Muhtemel + Mümkün rezerv (milyon ton B_2O_3)	Toplam (milyon ton B_2O_3)	Toplam rezerv içindeki payı (%)
Türkiye	227	624	851	72.2
A.B.D.	40	40	80	6.8
Rusya	40	60	100	8.5
Çin	27	9	36	3.1
Arjantin	2	7	9	0.8
Bolivya	4	15	19	1.6
Şili	8	33	41	3.5
Peru	4	18	22	1.9
Kazakistan	14	1	15	1.3
Sırbistan	3	0	3	0.3
Toplam	369	807	1176	100

2.5 Bor Üretimi

Dünyada az sayıda bor minerali üreticisi ülke bulunmaktadır. En büyük üreticiler Türkiye (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü) ve ABD (Rio Tinto Borax)'dir. Bor ürünleri sanayileri ise Batı Avrupa, Kuzey Amerika ve Japonya'daki az sayıda firmada yoğunlaşmıştır. Çin buna istisna teşkil etmektedir. Çin'de çok sayıda küçük firma kısıtlı çeşitte ürün üretmektedir.

2001 yılı itibariyle, B_2O_3 bazında en büyük üretici 650000 ton ile ABD'dir. Onu 517000 ton ile Türkiye izlemektedir. Toplam üretimde (1546000 ton) ABD ve Türkiye'nin payları sırasıyla %42 ve %33.4'dür. Dünya bor üretiminde Türkiye'nin ve ABD'nin yeri, ölçümün brüt ton veya (B_2O_3) bazında yapılmasına göre değişiklik göstermektedir. Brüt ağırlık olarak 1992 yılından beri Türkiye, ABD'yi geçerek bor minerallerinin dünyadaki en büyük üreticisi olmuştur. 2001 yılında ABD'nin bor mineralleri üretimi brüt ağırlık olarak 1300000 ton iken, Türkiye'ninki 1476000 tondur. Ancak, bor oksit (B_2O_3) içeriği açısından değerlendirildiğinde, ABD'nin üretimi Türkiye'ninkini geçmektedir. Parasal bazda ise Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü pazarın %20-23'üne sahipken, US Borax %65-70'ine sahip durumdadır. Bu durum büyük ölçüde Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün pazarı yeterince kontrol edememesinden ve US Borax pazarda sadece katma değeri yüksek rafine bor ürünleri satarken, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün ürün

portföyünde katma değeri düşük ham borun önemli yer tutmasından kaynaklanmaktadır [32].

Dünyanın en büyük rezervlerine sahip olan ülkemizin toplam 1870000 ton cevher ve 817000 ton rafine bor ürünü kurulu kapasitesi bulunmaktadır [10].

2002 yılı Dünya toplam bor üretimi ve ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.4'te verilmektedir [10].

Çizelge 2.4 : Dünya Toplam Bor Üretimi, 2002 (ton B_2O_3) [10].

Ülke	Miktar	%
ABD	520 000	34
Türkiye	630 000	40
Çin	140 000	9
Diğer	270 000	17
TOPLAM	1 560 000	100

2.6 Bor'un Kullanım Alanları

Bor ısıya dayanıklı cam yapımı, seramik, sabun, özel alaşımlar, gübre, yangın önleyici, ahşap temizleme, böcek ilacı gibi çeşitli ve farklı endüstrilerde ara ürün veya nihai ürün olarak kullanılmaktadır. En fazla borosilikat cam, tekstil ve izolasyon tipi cam elyaf sanayisinde kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki bor ara mamulüne katıldığında onun akışkanlığını arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonun gerekli olduğu cam ürünlerde kullanılmaktadır [30]. Borlu camlar sıvı kristal göstergelerinde, özel fırın kaplarında, laboratuar malzemelerinde, arabaların far ve sinyal camlarında kullanılmaktadır. Bununla birlikte bazı özel borlu camlar, optik ve elektrik özelliklerinden dolayı uzay sanayinde, elektronik endüstrisinde ve nükleer reaktörlerde kullanılır [30]. Bor oksit, camın genleşme etkinliğini düşürür ve bu yüzden borosilikat camlar daha yüksek şok dayanımına sahiptirler. Bor aynı zamanda cama mekanik dayanıklılık verir [3].

Bor deterjan ve ağartıcı üretiminde de kullanılır. Bor sodyum perborat formunda deterjanlara ağartıcı madde olarak konulur. Sodyum perborat'ın hidroliziyle hidroperoksit iyonları oluşur. Bu iyonlar bir aktivatör olmadan yalnızca 60 ^{o}C'nin üzerinde etkilidir. Bor üreaz enziminin faaliyetini yavaşlatarak amonyak oluşumunu engellemesinden dolayı bebek bezlerinde ve hayvan artıklarında koku azaltıcı olarak kullanılır [33].

Nötron yakalama kapasitesinin yüksek olmasından dolayı elementel bor, alaşım olarak nükleer reaktör kontrol çubuklarında kullanılır [34].

Benzer şekilde kanser hastalarını iyileştirmek amacıyla yapılan bor nötron yakalama terapisi adıyla bilinen tedavi yönteminde de kullanılır [35].

Bor mineralinin bir enerji hammaddesi olarak kullanılabilirliği hakkında 1950 yılından bu yana yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Sodyum borhidrit bir katalizör varlığında su ile tepkimeye girerek hidrojen gazı üretme özelliğine sahiptir. Reaksiyon sonucunda gaz halinde serbest kalan hidrojen, yakıt pilinden geçirilerek elektrik enerjisi elde edilir [36].

Bor roketler ve silah mekanizmaları için nanoboyutta katı yakıt olarak kullanılan elementlerden biridir. Yüksek yanma ısısı ve enerji salınım oranı gibi bazı istenen yanma karakterlerine sahiptir [37, 38]. Melez roket motorlarda Hidroksil uç gruplu polibütadien (*htpb*) esaslı katı yakıtların içinde %23 oranda nano bor partiküllerin kullanılmasının, kütle yanma hızını nano bor partiküller için %44, nano boyutlu B_4C parçacıklar için %111 arttırdığı gözlemlenmiştir [39].

Bor P tipi yarı iletkenler için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bor varlığı yarı iletkenlerin karakteristiğini belirgin bir şekilde etkiler [40].

2.7 Bor Ve Çevre

Bor minerali alındığı miktara göre canlıların yaşam fonksiyonlarına olumlu ve olumsuz etkilere yol açabilen bir elementtir. Bu bölümde borun doğada yaşayan canlılara etkisinden bahsedilmektedir.

2.7.1 Bitkiler

Bor Karbonhidrat metabolizmasında, şeker translokasyonunda, polen çimlenmesinde, hormonal aktivite, normal büyüme ve apikal meristem işleyişinde, nükleik asit sentezinde, membran yapı ve fonksiyonlarında rol oynamaktadır. Bitkilerde Bor eksikliği ve bor zehirlenmesi arasında çok az bir fark bulunmaktadır [41]. Bor eksikliğinin belirtileri yaprak ve köklerde büyümenin durması, kabuk çatlaması, enzim reaksiyonlarının gecikmesi, polen çimlenmesinde azalma ve ölüm olarak görülür [42, 43, 44]. Bor zehirlenmesinin ilk belirtileri ise yapraklarda sarı noktalar

görülmesi, renkli dokunun ölmesi ve bunu takiben yaprak kaybıdır. Bunu sonucunda fotosentez kapasitesinin kaybı ve bitki üremesinde azalma görülür [44, 45].

Yüksek pH'lı topraklarda bor eksikliği görülür, çünkü bu şartlarda bor çabucak adsorbe olur [41]. Bor kirliliği ise bor içeriği zengin topraklarda, bor kirliliğine uğramış sulama sularıyla sulanan topraklarda veya bor içeriği zengin gübre, atık ve uçucu kül sebebiyle meydana gelir [46]. Bazı bitkiler bora karşı diğerlerinden daha hassastır. Hassas bitkiler en fazla 0.3 mg/L bor içeriğine sahip sulama sularına karşı dayanabilmekte, daha dayanıklı bitkiler ise 4 mg/L bor bulunan sulama sularında dahi hayatta kalabilmektedir [47].

2.7.2 Suda Yaşayan Canlılar

Çeşitli balık türlerinde aşırı bor kirliliği araştırılmış gökkuşağı alabalıkları (*Oncorhynchus mykiss*) en hassas tatlı su balığı olarak tespit edilmiştir. Bor için görünür en düşük etki derişimi (*LOEC*) değerinin türlere göre 1.1-1.73 mg/L arasında değiştiği görülmüştür [3].

Tuzlu suda yaşayan mysid karidesleri için (*Americamysis bahia*) Tuzluluk oranı 10 ppt (binde birim) olan suda zararlı etki görülemeyen seviye (*NOAEL*) 275 mg/L bor olarak tespit edilmiştir. 20 ppt'de ise 170 mg/L bor olarak bulunmuştur [48]. *NOAEL*, kontrol edilen grupta üreme ve gelişmede belirgin bir olumsuzluğun görülmediği en yüksek derişim olarak adlandırılır. *NOAEL* ve *LOEC* testlerin yapıldığı derişime göre birbirinden ayrılırlar.

2.7.3 Hayvanlar

Borun tavuklarda uzun kemiklerin gelişimini arttırarak gelişimi hızlandırdığı tespit edilmiştir [49]. Bor aynı zamanda yetişkin farelerde beyin aktivitesine etki etmektedir [50]. Farelerde bor eksikliği kalsiyum, magnezyum ve fosfor emilimini azaltır [51]. Bor eksikliği olan tavuklara bor verildiğinde de femur kemiklerindeki kalsiyum, fosfor ve magnezyum miktarının arttığı görülmüştür [49]. Çalışmalarda en çok etkilenen hayvanlar olan sıçanlarda gelişme özellikleri esas alındığında günde 9.6 mg B/kg beden ağırlığı borun *NOAEL* değeri olduğu tespit edilmiş; erkek ve dişi de farklılık gösteren üreme özellikleri baz alındığında ise değerleri sırasıyla günde 24 ve 17 mg B/kg beden ağırlığı olarak bulmuştur [52].

2.7.4 İnsanlar

Henüz insan sağlığı için borun gerekli olduğu konusunda kesin kanıtlar olmamakla birlikte, bilim çevrelerinde insan sağlığının devamı için borun gerekli olduğu konusunda genel bir inanış bulunmaktadır.

Bor beyin fonksiyonlarının gelişmesine, psikomotor cevaplara ve ileri menopoz dönemindeki bayanlarda östrojen alımına fayda sağlamaktadır [53]. Bor'un bazı artirit (eklem iltihabı) türlerini önleme ve iyileştirme konusunda etkili olabileceğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır [54].

Vücuda giren borun %85-90 kadarı ilk 24 saatte hiç değişmeden idrar yoluyla vücuttan atılır. Bor yumuşak dokularda birikmemekte, sadece az miktarda kemik dokusunda birikmektedir [55].

Bor'un kalsiyum ve D vitamini olmak üzere vücut minerallerinin düzenlenmesinde rol oynadığı, kalsiyum ve magnezyumun azalmasını önleyerek kemik yapısını koruduğu belirlenmiştir. Ayrıca küçüklerin öğrenme yetenek ve okul becerilerinin artmasına katkıda bulunduğu, sportif performans ve atletik yapının gelişmesi için tablet şeklinde bor alındığı bilinmektedir.

Yapılan araştırmalar borun toksik etkisinin çok düşük olduğunu göstermiştir. Borun akut etkisi 15-30 g boraks veya 2-5 g borik asit doğrudan alınması durumunda ortaya çıkmaktadır. Kronik etki açısından bakıldığında, günde 3 g borik asit veya 5 g boraksın etkisinin olmadığı, 5-10 g boraksın sadece protein metabolizmasını etkilediği ve idrardaki azot miktarını arttırdığı gözlenmiştir [56].

60 kg ortalama vücut ağırlığı için kabul edilebilir bor alım limiti günlük 18 mg B/gün olarak belirlemiştir [3]. Bunun yanında Su kirliliği kontrolü yönetmeliğinde doğrudan içme suyu olarak kullanılabilecek, 1. su kalite sınıfına giren suda bor için izin verilen sınır değer 1 mg/L'dir [57].

2.8 Bor Giderim Yöntemleri

Bor'un canlılara olan olumsuz etkisinin önlenmesi, yarı iletken, temizleme ve nükleer güç endüstrisi gibi bazı endüstriyel faaliyetlerde bor varlığının prosesi olumsuz yönde etkilemesi ve borlu suların tarım faaliyetlerinde kullanılabilmesi için borun sulu ortamlardan giderilmesi gerekmektedir. Sulu ortamlardan bor giderimi

için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu bölümde bu yöntemlerden bahsedilmektedir.

2.8.1 Çöktürme

Bor giderimi için birçok organik ve inorganik çöktürücü kullanılmaktadır. Kireç ile çoktürme 1000 mg/L'den fazla miktardaki boru 400 mg/L seviyelerine çekebilmektedir. Daha sonra metal tuzlarının ve organik polielektrotların kullanılması ile 400 mg/L seviyelerinin altına inilebilmektedir. Ancak yüksek ve düşük pH değerleri çöktürme verimini düşürmektedir. Bu yüzden bu yöntemde pH'ı dengelemek için yüksek miktarda alkali kullanımı gerekmektedir. Özellikle düşük bor derişimlerinde, yüksek bor giderimi etkinliği sağlamak için yüksek dozlar ve diğer kimyasal koagülantlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenlerle bu yöntem yüksek miktarlarda atık çamur oluşturmakta ve bazen çok yüksek operasyon maliyeti ile sonuçlanmaktadır [58].

Düşük çözünürlüklü metal boratların çöktürülmesi su arıtım teknolojinde oldukça kullanışlıdır. Fakat içme suyu uygulamalarında kullanıldığında, Katının katyonik bileşeninin insan sağlığı için risk teşkil etmemesi gerekmektedir. Aktif alümina ve soda ya da MgO ve soda, 1-10 g/L B başlangıç derişiminde olan çözeltiden %60-80 arası borun giderilmesini sağlamıştır [59]. Buna göre, sonuç ürün yaklaşık 100 mg B/L derişimine sahip olur; bu da içme suyu standartlarına uymaz.

Genellikle doğrudan çöktürmenin bor derişimini 200 mg/L değerinin altına düşürmek için uygun olmadığı düşünülmektedir. Ancak farklı bir çalışmada 10 mg/L şap ile deniz suyuna dozajlama yapıldığında çözünebilir bor miktarının 4.15'den 0.93 mg/L'ye düştüğü tespit edilmiştir ve oluşan katı 0.1 μm boyutlu filtreyle uzaklaştırılabilmiştir [60].

2.8.2 Adsorpsiyon

Bor gideriminde en çok kullanılan yöntemlerden biriside adsorpsiyon yöntemidir. Bor adsorpsiyonu için; iyon değiştirici reçineler, bor seçici reçineler, aktif karbon, selüloz gibi çeşitli organik ve inorganik adsorbanlar kullanılmaktadır.

Bor aktif alümina, boksit, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, aktif karbon, $Al(OH)_3$, kalsit gibi malzemelerle veya bu katılar farklı oranlarda birlikte kullanılarak, adsorpsiyon vasıtası ile giderilebilir. Arsenik gibi diğer kirleticiler için litrede miligram

seviyesinde adsorban kullanılırken, litrede gram seviyesinde adsorbanlar önemli miktarda boru giderebilmektedirler. Birçok adsorban için optimum giderim genellikle önemli anyonik borların (p*K*a, 9.24) bulunabileceği pH 6-9 aralığında olmaktadır [3].

Çeşitli tipte bor seçici reçineler tanımlanmıştır. Başlıca bor seçici reçineler Diaion CRB 02, Purolite S 108 ve Amberlite IRA–743'dür. Fransız araştırmacılar Amberlite IRA–743'ü iki içme suyu kaynağında denemişler ve reçinenin bor giderilen suyun karakterini değiştirdiğini gözlemlemişlerdir [2]. Bunun yanında bu reçinenin içme suyu uygulamalarında kullanılması henüz onaylanmamıştır.

Aktif karbon, su arıtımı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak aktif karbon yüksek bor adsorpsiyon kapasitesine sahip değildir ve rejenerasyon şartları göz önünde bulundurulduğunda, bor giderimi için aktif karbon kullanımının ekonomik olmadığı ifade edilmiştir [58].

Aktif karbon, kuvvetli baz reçineler ve selüloz, bor giderimi açısından incelendiğinde bu malzemelerin kapasitesinin oldukça düşük olduğu görülmüştür. Bu malzemelerle %90 giderim düşük kolon çevrim süresi yada g/L mertebesinde karbon ilavesi ile sağlanabilmektedir. Bu nedenle bu adsorbanlar içme suyu uygulamaları için ekonomik değildir [3].

2.8.3 Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz, elektrik alan kuvveti ile iyonik olarak giderilmek istenilen malzemenin ayrılması veya yer değiştirmesi işlemidir. Elektrodiyaliz prosesiyle Heterojen, homojen ve iyonik membranlar kullanılanarak yapılan bir bor giderimi çalışmasında, bor derişiminin 4.5 mg/L'den fazla olması durumunda ve optimum şartlar altında bor derişiminin 0.3-0.5 mg/L'nin altına düşürülemediği görülmüştür [58].

2.8.4 Ters osmoz

Ters osmos içme suları için etkin bir bor giderim yöntemidir. Çok kademeli bir ters osmoz sistemi bor derişimini 5 mg/L'nin altına düşürebilmektedir. Ancak bu prosesin en önemli dezavantajı 1 galon su üretilmesine karşılık 2-20 galon kadar suyun kayıp olmasıdır. Bunun yanında düşük kirliliğe sahip sulardan içme suyu elde

etmek için %80 oranında bor giderimi sağlanabilmektedir. Deniz suyundan bor giderimi söz konusu olduğunda bu yöntem tercih edilebilir [58].

2.8.5 Ekstraksiyon

Bor sudan sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile giderilebilir. Bu yöntem suda çözünmeyen polihidroksil grup içeren bir bileşiğin suyla karışmayan bir çözücü içerisinde çözünmesi ve bor ile kompleks oluşturması esasına dayanmaktadır. Bu yöntem özellikle %1.7 ve üzeri bor içeren fabrika atıklarının arıtımında uygulanmaktadır. Yüksek bor derişimine sahip çözeltilerde etkili bir yöntem olup bir borik asit üretim yöntemi olarak da düşünülebilir [58]

3. ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE BOR GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bursalı ve Ç.A. [61], yayılımcı bir su yosunu türü ile bor adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada optimum adsorpsiyon şartların şunlar olduğunu belirlemişlerdir: pH 7.5; sıcaklık 318 K; başlangıç bor derişimi 8 mg/L; 0.2 g adsorban; temas süresi 2.5 saat; yabancı iyon varlığı 10^{-1}M NaCl. Bu çalışmada, optimum şartlarda maksimum bor adsorpsiyonu %63 olarak tespit edilmiştir. Deney verilerine Freundlich, Langmuir ve Dubinin–Radusckevich eşitlikleri uygulanmış; Freundlich ve Dubinin–Radusckevich eşitliklerinin deney sonuçlarına en iyi uyumu gösterdiği görülmüştür. Bunun yanında birinci derece Lagergren eşitliği, pseudo ikinci derece kinetik modele göre daha iyi sonuç vermiştir.

Kabay ve Ç.A. [62], Balçova jeotermal sularından Dowex (XUS 43594.00) ve Diaion CRB02 iyon değiştirici reçineleri ve mikrofiltrasyonun birlikte kullanıldığı bor giderimi üzerine yaptıkları çalışmalarında, kısa ve uzun süreli olmak üzere deneyler yapmışlardır. Kısa sürede (2 saat) Diaion CRB02 reçinesi kullanılarak yapılan deneylerde taze ve doymuş reçine akış hızı arttığı zaman, süzüntüdeki bor derişiminin 80 dakikadan sonra yavaşça arttığı ve beklendiği gibi yüksek derişimlerde reçine kullanılmasının proses etkinliğini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Uzun süreli denemelerde, Dowex (XUS 43594.00) reçine ile yapılan deneylerde ise süzüntü akış hızının 120-155 mL/h'den 50-60 mL/h'e düşürülmesiyle bor adsorpsiyonu artmıştır. Bunun nedenini, borun reçine üzerindeki aktif kısımlara ulaşması için zamana ihtiyacı olması şeklinde açıklamışlardır. Reçine parçacık boyutunun azaltılması bor giderimini arttırmıştır. Bunun nedeni olarak da, reçinenin yüzey alanının artmasını ileri sürmüşlerdir.

Şenkal ve Bıçak [63], Glisidil Metakrilat (GMA)-Metil Metakrilat (MMA)-Divinil Benzen (DVB) destekli imino dipropilen glikol reçineler kullanarak yaptıkları bor giderimi çalışmasında; reçinenin 3 mmol/g bor gibi yüksek bir yükleme kapasitesine sahip olduğunu ve 0.5 g numune ile 50 ppm borik asit çözeltisinden 12 dakikadan daha kısa bir sürede mevcut borun neredeyse tamamını giderdiğini belirlemişlerdir.

Yabancı iyon varlığı için su kaynaklarında en çok bulunan Ca, Mg ve Fe kullanılmış, Ca ve Mg^{2+} iyonlarının adsorpsiyona etki etmediği, Fe^{3+} iyonunun ise kapasiteyi 0.2 mmol/g düşürdüğünü gözlemlemişlerdir. Bu durumun fonksiyonel gruplarla etkileşimden oluşan demir hidroksitlerin polimer parçacıkları üzerine çökmesinden kaynaklandığını ifade etmişlerdir.

Badruk ve Ç.A. [64], *N*-glukamin tipi iyon değiştirici reçineler Diaion CRB 02 ve Purolite S 108 kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada kalsiyum, sodyum ve klor iyonlarının varlığının her iki reçine için de bor adsorpsiyonunu büyük ölçüde engellemediğini tespit etmişlerdir. Bu iki şelat reçinesinin Langmuir modeline uyduğu görülmüştür. Diaion CRB 02 reçinesi için adsorpsiyonun pH artması ile arttığı; pH 5-6 aralığında en iyi sonucu verdiği görülmüştür. pH 7'nin üzerinde ise bor gideriminde bir miktar azalma görülmüştür. Benzer davranım Purolite S 108 reçinesinde de görülmüştür. Bunun nedeninin, borik asitin, asit disosiasyonu göstermesi olduğunu ifade etmişlerdir. Adsorplanan borun tamamı, her iki reçinede de 0.05M H_2SO_4 ve 0.1M HCl ile alınabilmiştir.

Liu ve Ç.A. [65], Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 ile organik bazı maddelerle hazırlanmış kompozit manyetik parçacıklarla bor giderimi üzerine yaptıkları çalışmalarında; adsorpsiyonun başladıktan sonra ilk 2 saat içerisinde hızlı gerçekleşip daha sonra yavaşladığı ve parçacık kompozisyonunun denge zamanına belirgin bir etkisi olmadığını göstermişlerdir. Çalışmacılara göre adsorpsiyondaki bu değişim başlangıçta parçacıkların yüzeyindeki tüm kısımların boş olması ve bor derişimi gradientinin göreceli olarak yüksek olmasından kaynaklanabilmektedir. Sonuç olarak parçacıkların üzerindeki boş kısımların sayısının azalmasından dolayı tüm iyonların adsorpsiyonu temas süresinin artması ile azalmıştır. Tüm parçacıklar için nötral çözeltilerde bor adsorpsiyonu en fazla miktarda gerçekleşmiştir; bunun nedeninin hidrojen bağları, elektrostatik ve hidrofobik kuvvetler olabileceğini ifade etmişlerdir. Bazik çözeltilerde ise bor adsorpsiyonu en düşük oranda meydana gelmiş ve bunun nedeninin ise elektrostatik itme olduğunu söylemişlerdir.

Liu ve Ç.A. [66], bor seçici bir hibrid jel ve D564 ticari reçine kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmasında her iki reçinenin de 2. mertebe kinetiğe sahip olduğunu ve maksimum bor adsorpsiyonunun pH 4-9 arasında gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Bu durumun düşük pH değerlerinde H^+ iyonlarının adsorpsiyonu engellemesinden ve yüksek pH değerlerinde ise elektrostatik itmeden dolayı zayıf kompleksleşme

olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Her iki reçine için de adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu bulunmuştur. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon daha hızlı meydana gelmiştir. Pseudo 1. ve 2. mertebe kinetik denklemler uygulanmış ve korelasyon sabitine göre 2. mertebe denklemin daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Adsorpsiyon miktarı nötral pH'da maksimum olmuştur. Adsorpsiyon izotermleri (H2 tipi) her iki reçinede de adsorpsiyonun kimyasal olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada kolay hazırlanabilen hibrit jelin diğer bor seçici reçinelere göre iyi mekanik dayanıklılığa ve ortalama değerde adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur.

Chong ve Ç.A. [67], palm yağı fabrika boyler dip külü (*POMB*) ve uzun zincirli polimer (flokulant) kullanarak adsorpsiyon-flokülasyon metodu ile seramik atık sularından bor giderimi çalışması gerçekleştirmiş ve pH=8, adsorban miktarı 40 g, dip külü/300 ml atık su ve 1 saat temas süresi optimum şartlarında %80'den fazla bor gidermişlerdir.

Kavak [68], adsorban olarak kalsine kireç taşının kullanıldığı çalışmasında bor gideriminin pH ve adsorban miktarının artmasıyla arttığı, sıcaklığın artmasıyla ise azaldığını belirtmiştir. Bu çalışmada optimum şartların pH=10. 25 ml çözelti için 1 g adsorban ve 25 ^{o}C sıcaklık olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda bor adsorpsiyonu %49 olarak bulunmuştur. pH arttığı zaman beklendiği gibi pK (9.2) değerine yakın değerlerde borat iyon derişimi hızla artmakta ve adsorpsiyon maksimum seviyede gerçekleşmiştir (pH=10). Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun azalması adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu işaret eder. Freunlich ve Langmuir izoterm modelleri verilere uymuştur. Çalışmada termodinamik veriler de elde edilmiş olup entalpi değişiminin negatif değerde olmasıyla adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğu desteklenmiştir.

Gazi ve Ç.A. [69], çoklu hidroksil fonksiyonel polimer kullanarak yaptıkları çalışmada 1 g numunenin 100 ml çözelti içerisindeki 100 ppm boru 2 dakikadan daha kısa bir sürede adsorpladığını tespit etmişlerdir. Bunun yanında 1 g yüklü numune 4M HCl ile 30 dakika çalkalandığında %98 verimle geri kazanım sağlanmıştır. Sülfonamid bağlarının hidrolitik stabilitesi göz önünde bulundurulduğunda şelat polimeri birçok kez kullanılabilir olduğunu ifade etmişlerdir.

Çelik ve Ç.A. [70] çalışmasında salisilik asit emdirilmiş aktif karbonla sulu çözeltilerden bor giderimini kesikli sistemde incelemiş ve bor giderim etkinliğinin adsorban miktarı, pH ve sıcaklık artması ile arttığını, başlangıç bor derişiminin düşmesi ile azaldığını tespit etmişlerdir. Salisilik asit film tabakasının kalınlaşması ile adsorpsiyon etkinliği artmıştır. Veriler Lagergreen kinetik modelinde incelenmiş prosesin aktivasyon enerjisi 54.85 kJ/mol olarak bulunmuştur. Başlangıç derişimi arttıkça adsorpsiyon etkinliği azalmış fakat adsorplanan bor miktarı artmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bor mineralinin önemli bir doğal kaynak haline gelmesi, bunun yanında borun çevre ve canlılara olan olumsuz etkileri gün geçtikçe atık sulardan borun giderimi ve geri kazanımının önemini arttırmaktadır.

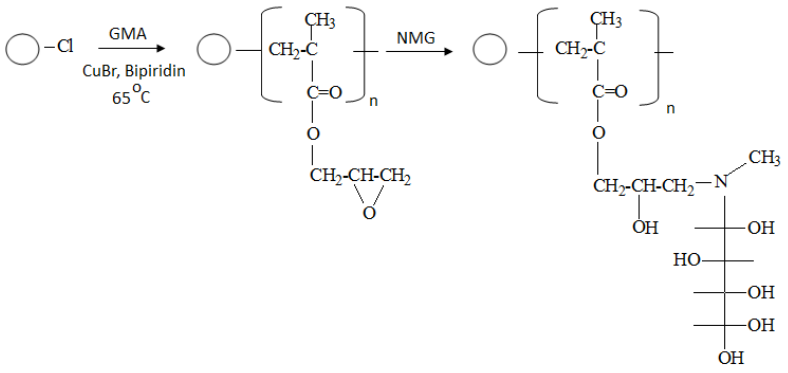
Bu çalışmada, PVC-NMG adsorbanı ile laboratuar ortamında hazırlanan borik asit ve boraks çözeltilerinden adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi gerçekleştirilmiş, daha sonra adsorpsiyon işleminden geçen numuneler ile desorpsiyon çalışması yapılmıştır. Bununla birlikte Eskişehir Kırka Boraks İşletmesi'nden tedarik edilen boraks çözeltisi ile de adsorpsiyon çalışması yapılarak, sonuçlar değerlendirilmiştir.

4.1 PVC - NMG Bor Seçici Reçine

PVC-NMG bor seçici reçine bir süspansiyon polimeri olan PVC tozundan hazırlanmıştır. Atom transfer radikal polimerizasyonu (*ATRP*) yöntemi ile Glisidil Metakrilat (GMA) kısmen dehidroklorine edilmiş PVC üzerine aşılanmış ve daha sonra elde edilen polimerik reçinenin N-Metil-*D*-Glukamin ile reaksiyonundan hidroksil grupları içeren polimerik reçine elde edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan bor seçici adsorban, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü Labaoratuvarı'nda Prof. Dr. B. Filiz ŞENKAL tarafından üretilmiş ve adsorpsiyon deneylerimizde kullanılmak üzere tarafımıza verilmiştir. Adsorban numune, tane boyutunun tüm deneylerde aynı olmasını sağlamak amacıyla öğütülmüş olup üzerine ilave bir işlem uygulanmamıştır. Bu çalışmada kullanılan reçinenin tane boyut dağılımı Çizelge 4.1'te verilmiştir. Reçinenin üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili ayrıntılı bilgi [71] numaralı kaynakta ayrıntılı olarak tanımlanmıştır. Reçine yapısı Şekil 4.1'de görülmektedir.

PVC-NMG adsorbanın içermiş olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla, numunenin FTIR spektrumu, 650-400 cm^{-1} aralığında çalışabilen, elmas kristal üniversal ATR ünitesi takılı Perkin-Elmer Marka, Spectrum One Model cihaz ile çekilmiştir. FTIR spektrumu, 4 cm^{-1} rezolasyon ve 4 kez tarama yapılarak görüntü

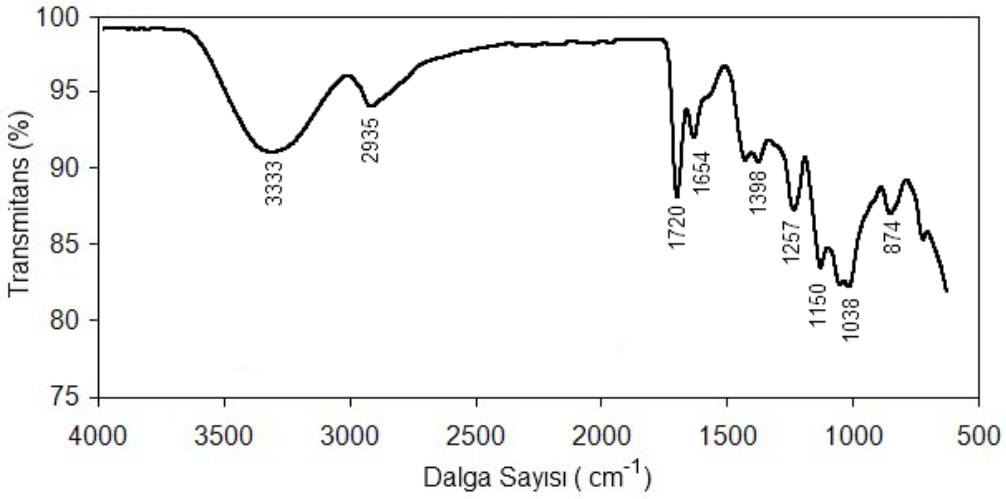
alınmıştır. Numunenin FTIR spektrumu Şekil 4.2'de görülmektedir. Buna göre, PVC-NMG adsorban numunesi temel şu pikleri göstermiş ve bu piklerin anlamları yanlarında ifade edilmiştir: 3333 cm^{-1}'deki geniş ve keskin pik yapıdaki N-metil-D-glükozamin'deki N-H ve O-H (gerilme titreşimi) gruplarını; 1397 cm^{-1} ve 1150 cm^{-1} pikleri, reçinede bulunan sülfonamid grubuna ait S=O gerilme titreşim grubunu; 1720 cm^{-1}'deki gerilme titreşim piki ise metakrilat grubuna ait C=O grubunun varlığını göstermektedir.



Şekil 4.1 : PVC-NMG reçine yapısı

Çizelge 4.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan PVC-NMG adsorbanının tane boyut dağılımı

Tane Boyut Aralığı (μm)	Miktar (%)
> 710	1.7
710 - 600	3
600 - 500	7.8
500 - 355	20.3
355 - 300	8.8
300 - 212	24.3
212 - 125	18.8
125 - 106	3.1
106 - 90	3
90 - 75	2.9
75 - 65	1.2
65 - 38	4.3
< 38	0.8



Şekil 4.2 : PVC-NMG adsorbanının FTIR spektrumu

4.2 Bor Analizi

Belirli bir çözelti içerisindeki toplam bor miktarını belirlemek için çeşitli analitik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden Emisyon spektrografik, kolorimetrik ve titrimetrik analiz sıklıkla uygulanan yöntemlerdir. Bunun yanında yaygın olarak kullanılmamakla beraber Nötron absorpsiyonu, polarografik, polarimetrik ve gravimetrik analiz yöntemleri de uygulanmaktadır. Belirli bir çözelti içerisindeki bor miktarı infrared, ultraviyole ve kütle spektrometresi gibi diğer enstrümantal analiz yöntemleriyle de belirlenebilmektedir. Çizelge 4.2'de farklı bor numune miktarlarına göre en çok önerilen yöntemler verilmiştir [72].

Borik asit oldukça zayıf bir asittir. Bu nedenle titrasyon işleminde keskin bir dönüm noktası veremez. Bu durumun önüne geçebilmek için dioller, mannitol, fruktoz, sorbitol, gliserin gibi polioller kullanılarak kuvvetli asidik kompleksler oluşturulur [72].

En hassas, en güvenilir ve en yaygın kullanılan bor tayin yöntemi mannitol varlığında titrasyon yöntemidir [72]. Bu çalışmada endüstriyel mevcut bir problemin çözümüne yönelik bir çalışma kurgulanmış olduğundan, bor içeren çözeltilerin derişimi yüksektir. Böylesi yüksek bor içeriğine sahip çözeltilerden tek kademede çok yüksek oranlarda giderim beklenemeyeceğinden, adsorpsiyon sürecine tabi tutulmuş çözeltilerde de bor içeriği yüksek mertebelerde olmuştur. Çözeltilerin gerek başlangıç gerekse de adsorpsiyon sonrasında önemli miktarda bor içeriyor olması nedeniyle, bu çalışmada gerçekleştirilen tüm deneylerde bor analiz yöntemi olarak

mannitol varlığında titrasyon yöntemi uygulanmıştır. Uygulanan analiz yöntemi aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Çizelge 4.2 : Çözeltideki bor miktarına göre kullanılması önerilen analiz yöntemleri [72].

Bor İçeriği	Önerilen Yöntem
0.1 – 100 μg (0.1 – 100 ppm)	Kolorimetri Florometri Alev fotometrisi Spektrografi
0.1-100 mg	Titrimetri Kolorimetri Alev fotometrisi Gravimetri
100 mg ve daha fazla	Titrimetri Gravimetri Nötron absorpsiyonu

Bu prosedür 100 mL'sinde 1 mg veya daha fazla borik asit/boraks içeren örnek çözeltilerde yapılan analiz çalışmaları için önerilmektedir. Örnek çözelti 250 mL'lik bir erlene alınır ve 5 damla metil kırmızısı indikatörü ilave edilir. Daha sonra %10'luk H_2SO_4 veya NaOH çözeltisinden, çözelti hafifçe asidik olacak şekilde ilave edilir ve ortamdaki CO_2'nin uzaklaştırılması için 3-5 dakika kaynatılır. Çözelti oda sıcaklığına gelecek şekilde soğutulur ve asit fazlası standart 0.1 M karbonat içermeyen bir baz ile metil red dönüm noktasına kadar titre edilir. Bu işlemden sonra çözeltiye fenolftalein indikatöründen 5 damla damlatılır ve her 10 mL örnek için 1 g mannitol ilave edilerek fenolftalein dönüm noktasına kadar titre edilir. Metil red dönüm noktasından fenolftalein dönüm noktasına kadar olan sarfiyat borik asit/boraks miktarının hesaplanmasında kullanılır [72]. Bu çalışmada yapılan bor analizlerinde çözeltiyi asitlendirmek amacıyla 1:1 HCl çözeltisi, titrant olarak ise 0,1 N'lik NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

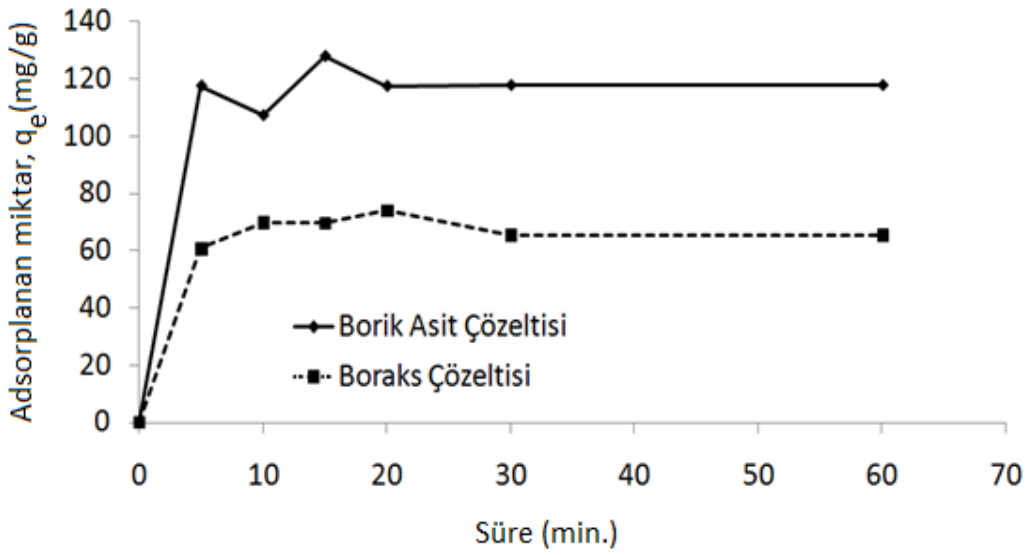
5. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bor ve bileşikleri endüstride çok yaygın olarak kullanılmakta ve gelişen teknoloji ile birlikte bor bileşiklerinin kullanımı ve üretimi gün geçtikçe artmaktadır. Bor yüksek miktarlarda olduğunda canlılar üzerinde zehirleyici etki yapabilmektedir. Bor gideriminin, AB çevre yasaları veya ABD çevre ajansı kriterleri de göz önüne alındığında, ülkemiz için önemi ortaya çıkmaktadır.

Bu bölümde kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yapılan bor giderimi çalışmaları değerlendirilecektir. Çalışmalarda adsorban olarak PVC-NMG kullanılmış; bor adsorpsiyon davranımını etkileyebilecek adsorban miktarı (100, 300, 500, 700 mg), pH (borik asit çözeltisi için 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4; boraks çözeltisi için 7.5, 8, 8.5, 9, 9.33), sıcaklık (20, 25, 30, 35, 40 ^{o}C), başlangıç çözelti derişimi (borik asit çözeltisi için 5, 10, 20, 30, 35, 40 g H_3BO_3/L; boraks çözeltisi için 5, 7, 10, 15 g $Na_2B_4O_7$/L) ve temasta kalma süresi (5, 10, 15, 20, 30, 60 min) ile ilgili deneysel parametreler incelenmiş ve literatür verileri ile karşılaştırmalı olarak ayrı alt başlıklar halinde ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

5.1 Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon işleminde giderilmesi gereken unsurun etkin bir şekilde ve mümkün olan en kısa sürede giderilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla burada çalışılması planlanan derişimde zamana bağlı olarak adsorpsiyon davranımı incelenmiş ve adsorpsiyonun zaman ile değişim göstermediği süre, adsorpsiyon denge süresi olarak belirlenmiştir. Deneyler sabit hacimde (10 ml) borik asit ve boraks çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar, borik asit çözeltisi için 42 g H_3BO_3/L, Boraks çözeltisi için 15.65 g $Na_2B_4O_7$/L başlangıç çözelti derişimleri esas alınarak yürütülmüştür. Aynı miktarda adsorban kullanılarak (300 mg) ve sabit bir sıcaklıkta (25 ^{o}C) zamana bağlı olarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin sonuçları şekil 5.1'de verilmiştir. Kullanılan çözeltilerin pH değerleri borik asit için 4, boraks için 9.33 olarak belirlenmiştir.

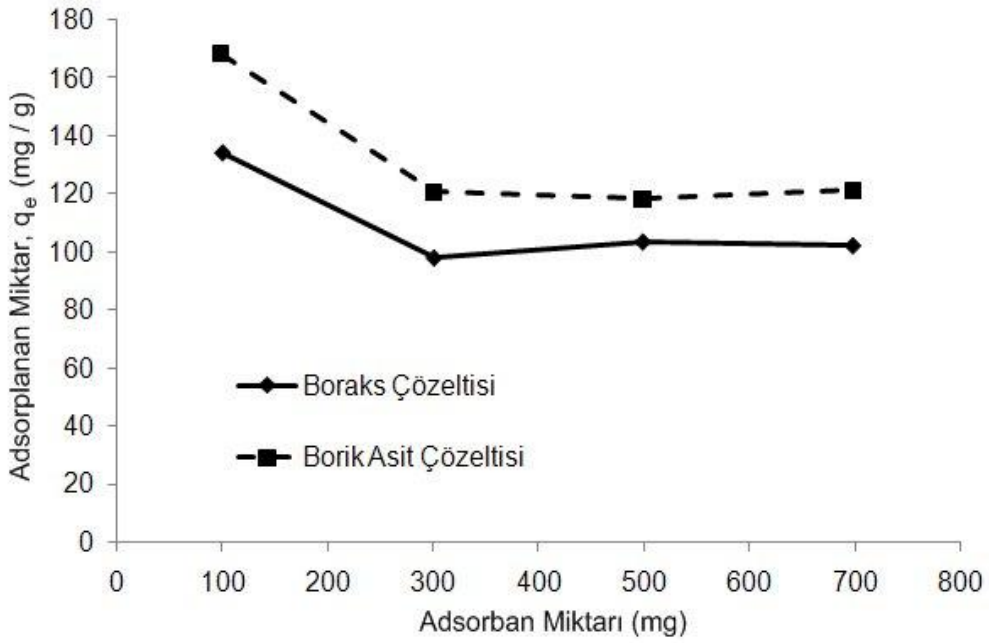


Şekil 5.1 : Adsorpsiyon süresinin borik asit ve boraks çözeltilerinin PVC - NMG ile adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyonun süre ile ilişkisi incelendiğinde adsorbanın çözeltideki bor iyonlarını çok kısa sürede adsorpladığı; 5 dakikalık adsorpsiyon süresi içerisinde giderilecek bor iyonunun adsorban ile önemli ölçüde etkileşime girdiği ve bu süreden sonra adsorplanan madde miktarında önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Adsorpsiyonun özellikle 60 dakikadan sonra değişmez bir durum gösterdiği; ilk 60 dakika içerisinde adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görülmüştür. Çoklu hidroksil gruba sahip fonksiyonel bor seçici reçinelerin önemli bir özelliği, bor iyonunu çok kısa süreler içerisinde adsorplama yeteneğine sahip olmalarıdır. Bu davranımın nedeni şelat grubunu taşıyan aşı zincirlerinin esnekliğidir. Bunlar çok hızlı ve etkin şelatlaşma sağlamaktadırlar. Bor şelatlaşma birimlerinin kimyasal yapısı da hızlı bor adsorpsiyonuna etki eden önemli bir parametredir. Benzer davranım desorpsiyon işleminde de gözlenebilmektedir [69]. Bu çalışmada kullanılan PVC-NMG yapısının verildiği şekil 4.1 incelendiğinde, kullanılan adsorban malzemesinin çoklu yapılarda hidroksil gruplar içerdiği açıkça görülür. Bu durum, adsorpsiyon olayının hızlı gelişiminde önemli rol oynamıştır. PVC-NMG adsorbanı ile bor iyonlarının çok hızlı bir şekilde etkileşime girmiş olmaları nedeniyle, kinetik adsorpsiyon davranımı ile ilgili, adsorpsiyon davranımını ortaya koyacak teorik model çalışmalar uygulanamamıştır.

5.2 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon olayını etkileyen önemli parametrelerden birisi, adsorpsiyon ortamında bulunan sıvı ile temasta olan katı adsorban miktarıdır. Bu çalışmada PVC-NMG adsorban madde miktarının, diğer adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak madde miktarına temel oluşturması bakımından etkisi incelenmiştir. Deneyler sabit bir çözelti hacminde (10 ml) borik asit ve boraks çözeltileri kullanılarak ve adsorban miktarları değiştirilmek suretiyle gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.2'de sunulmuştur. Bu etkinin incelendiği adsorpsiyon deneylerinde kullanılan çözelti derişimleri, borik asit ve boraks çözeltileri için sırasıyla 42.5 g H_3BO_3/L ve 16 g $Na_2B_4O_7$/L'dir. Adsorpsiyon deneyleri 25 ^oC'de 1 saat süre ile 200 rpm değerinde sürekli çalkalanmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözeltilerin pH değerleri borik asit için 4, boraks için 9.33 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.2 : Borik asit ve boraks çözeltilerinin PVC-NMG ile adsorpsiyonunda ortamdaki adsorban miktarının etkisi

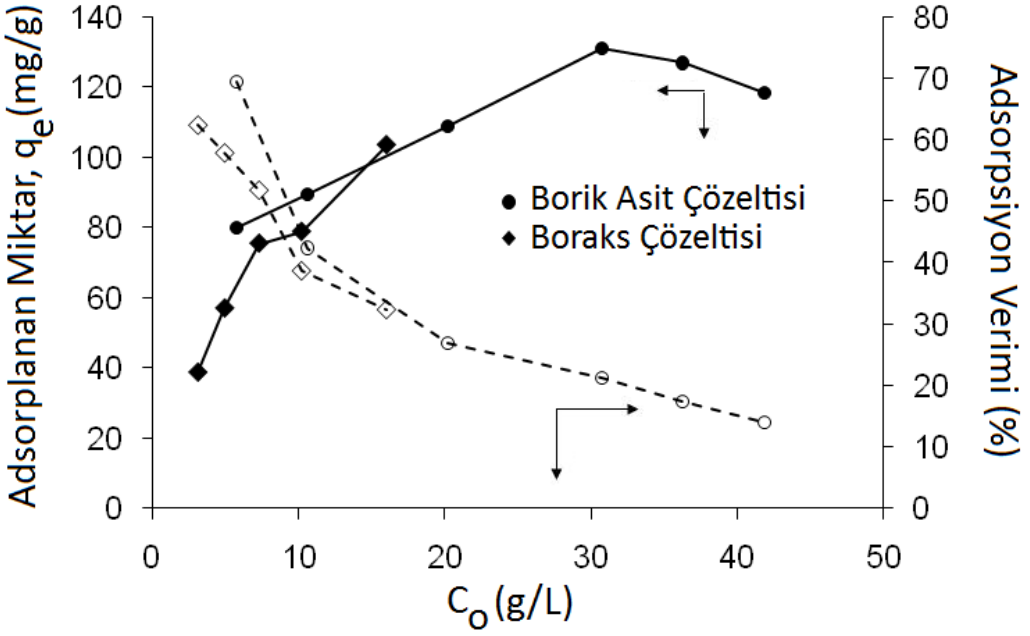
Şekilden de görüldüğü gibi PVC-NMG adsorbanının borik asit ve boraks çözeltilerinden bor adsorpsiyonunu giderim davranımı, adsorpsiyonda kullanılmakta olan adsorban miktarı bakımından benzerlik göstermektedir. Her iki durumda da 300 mg adsorban miktarından sonra adsorplanan madde miktarında önemli bir değişim

olmadığı (gram adsorban temelinde), 500 mg adsorban miktarından sonra ise hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir.

Adsorban miktarının artmasıyla adsorbanın yüzey alanı ve adsorpsiyon için uygun olan aktif kısımların sayısı artmakta böylece daha büyük miktarda çözünmüş iyon katıya tutunabilmektedir [73]. Ancak burada katıya tutunan bor miktarı ile adsorban miktarı orantılı olarak arttığından, bor yükleme kapasitesinin (gram adsorban bazında) belirli bir adsorban miktarından (500 mg) sonra değişmediği ve denge noktasına ulaştığı görülmektedir. Bu sonuçlar temel alınarak, bundan sonraki adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak madde miktarı 500 mg olarak belirlenmiştir. Genel olarak adsorban miktarının artışına bağlı olarak, adsorpsiyonda rol oynayabilecek yüzey alan, aktif kısımların miktarı gibi özelliklerin daha fazla miktarda adsorpsiyon ortamında bulunacak olması nedeniyle, adsorplanması hedeflenen bileşen daha fazla miktarda ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Şekil 5.2'deki gösterimde artan adsorban madde miktarı ile adsorpsiyonda azalma oluyor gibi bir görüntü oluşmuş olsa da, adsorban miktarı arttıkça adsorplanan bor miktarı yüzde olarak daha fazlalaşmıştır. Örneğin 100 mg adsorban için borik asit ve boraks çözeltileri için sırasıyla %4 ve %8.5 adsorpsiyon verimleri elde edilmişken; 500 mg adsorban miktarı için bu değerler %14 ve %32.3 mertebelerinde gerçekleşmiştir.

5.3 Başlangıç Çözelti Derişiminin Etkisi

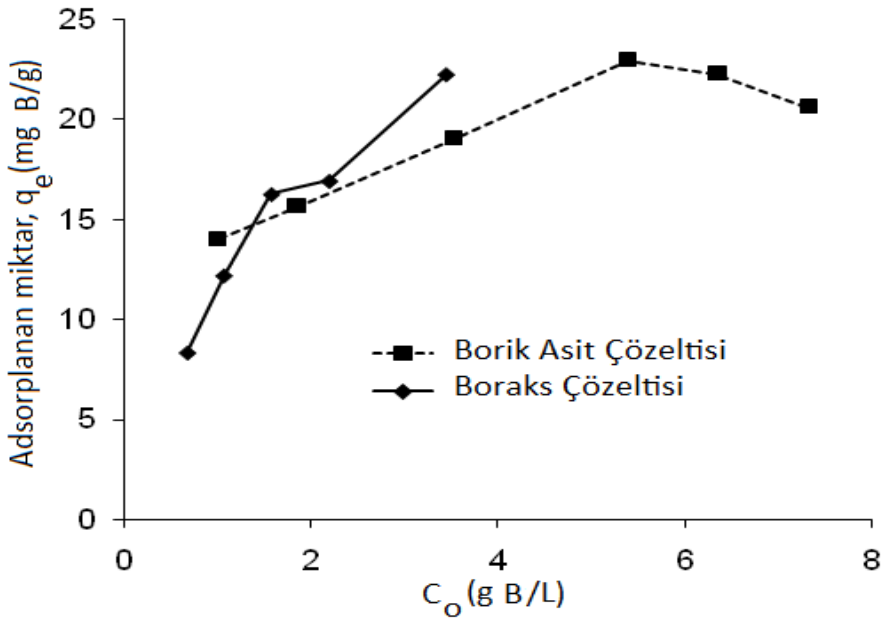
Adsorpsiyon olayını etkileyen bir diğer önemli parametre, adsorpsiyon ortamındaki çözeltinin derişimidir. Farklı bor derişimlerine sahip çözeltilerle aynı miktarda adsorban kullanarak (500 mg) yapılan bor giderimi çalışmalarının sonuçları şekil 5.3 ve 5.4'de verilmektedir. Deneyler sabit bir çözelti hacminde (10 ml) borik asit ve boraks çözeltileri kullanılarak, 1 saat süre ile sürekli çalkalanmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun gerçekleştiği sıcaklık 25 ^{o}C; kullanılan çözeltilerin pH değerleri ise borik asit için 4, boraks için 9.33 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.3 : Borik asit ve boraks çözeltisinin PVC - NMG ile adsorpsiyonunda ortamdaki başlangıç çözelti derişiminin etkisi (adsorplanan miktar, mg H_3BO_3 veya $Na_2B_4O_7$/g bakımından)

Başlangıç çözelti derişimine göre bor adsorpsiyonu davranımı incelendiğinde, borik asit ve boraks çözeltileri kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde adsorplanma verimi bakımından benzer sayılabilecek bir eğilimin olduğu görülmektedir. Katı üzerine adsorplanan miktar (mg H_3BO_3 veya $Na_2B_4O_7$/g) bakımından incelendiğinde, borik asit çözeltisi için belirli bir başlangıç çözelti derişiminden sonra, birim katı başına adsorplanan miktarın azaldığı (30 g H_3BO_3/L çözelti derişiminden sonra); boraks çözeltisi için ise artan çözelti derişimi ile bu değerin artmaya devam ettiği (çalışılan maksimum derişim 16 g $Na_2B_4O_7$/L değerine kadar) açıkça görülmektedir. Çözeltilerin ortam pH değerleri ve çalışılabilecek maksimum başlangıç çözelti derişimlerinin farklı oldukları dikkate alındığında, boraks çözeltisinde gözlenmeyen azalım miktarı ile ilgili durumu irdelemek amacıyla, mg H_3BO_3/g ve mg $Na_2B_4O_7$/g değerleri, her bir çözeltide bulunan bor iyonu eşdeğerleri karşılıkları hesaplanmış ve sonuçlar şekil 5.4'de sunulmuştur. Şekil 5.4'e göre, PVC-NMG adsorbanı ile gerçekleştirilecek bor giderimi işleminde, ortamdaki bor iyonu derişiminin 5.3 g B/L değerinden büyük olması durumunda, birim gram katı adsorbanın adsorplayabildiği bor iyonu miktarında azalma görülmeye başlamaktadır. Belirli bir bor iyonu derişiminden sonra gözlenmiş olan bu azalmanın, çözeltide belirli bir derişimden sonra bor iyonlarının olası farklı davranışı (iyonizasyon durumu, bor iyonlarının

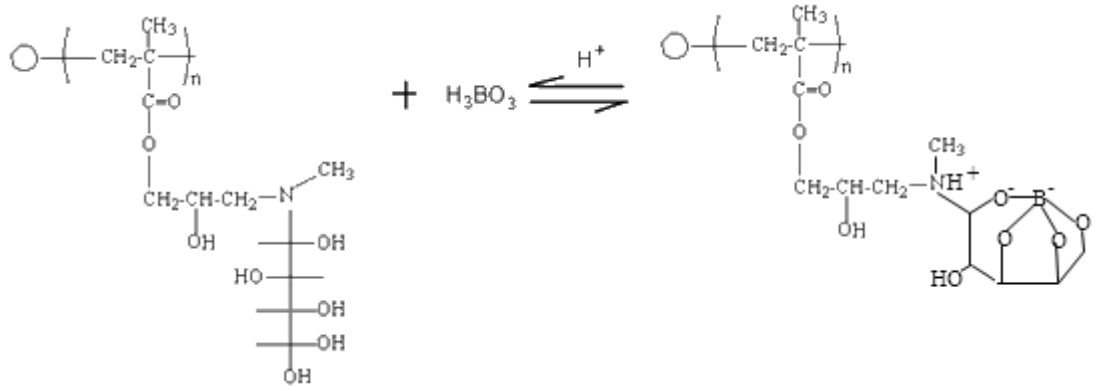
yapısal değişimi vs gibi), adsorban numunenin belirli bir bor iyonu eşiğinin aşılması ile bor iyonlarını farklı mekanizmalar ile tutma durumu göstermesi veya belirli bir adsorplama miktarından sonra desorpsiyon sürecinin ortaya çıkıyor olması gibi durumlardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. PVC-NMG adsorbanı ile çözeltideki bor iyonlarının adsorpsiyon davranımı, aşağıdaki olası reaksiyon üzerinden (şekil 5.5) yürüdüğü göz önüne alındığında, bor iyonlarının tutunması sonucu çözelti ortamına belirli miktarda proton salınmaktadır. Bor iyonlarının tutunma miktarına bağlı olarak, çözelti ortamındaki proton miktarının artmış olması da, yukarıda gözlenen düşüşün bir diğer nedeni olabilir. Bu konuya yönelik gerçekleştirilecek daha kapsamlı çalışmalar ile belirli bir bor iyonu derişiminden sonra adsorpsiyondaki düşüş olayının nedenleri ortaya konulmalıdır.



Şekil 5.4 : Borik asit ve boraks çözeltisinin PVC - NMG ile adsorpsiyonunda ortamdaki başlangıç çözelti derişiminin etkisi
(adsorplanan miktar, bor iyonu eşdeğerleri bakımından)

Borik asit veya boraks çözeltisi şeklinde adsorpsiyona maruz bırakılan PVC-NMG adsorbanı ile ilgili Şekil 5.4'deki veriler irdelendiğinde, boraks çözeltisinin olduğu ortam koşullarında adsorbanın daha iyi adsorpsiyon gösterme eğiliminde olduğu (özellikle ortamda >1.5 g B/L olması durumlarında) açık bir şekilde görülmektedir. Bunun olası nedenlerinden birisi, bu çözeltilerin çalışıldığı ortam pH değerleri ve bu pH değerlerinde ortamda farklı bor iyonu türlerinin mevcut olması ve bu türlerin

komplekleşme eğilimlerinin farklı olması olabilir. Hidroksil gruplara (OH^-) sahip adsorban malzemeler, çözeltideki $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$ ve diğer iyon yapılarına karşı farklı istekliliğe (afinite) sahiptir: $B(OH)_3$, cis-pozisyonundaki hidroksil iyonları ile stereospesifik reaksiyon için uygun olan tetrahedral yapıya sahip $B(OH)_4^-$ iyonundan daha düşük bir istekliliğe sahiptir. Yüksek pH değerlerinde bor genellikle $B(OH)_4^-$ yapısında bulunur [66]. pH<8 durumunda, çözeltideki baskın tür ortoborik asittir (H_3BO_3). pK (9.24) değerine yakın değerlerde ise $B(OH)_4^-$ türü daha çok olacağından adsorpsiyonda artış gözlemlenmektedir [74].



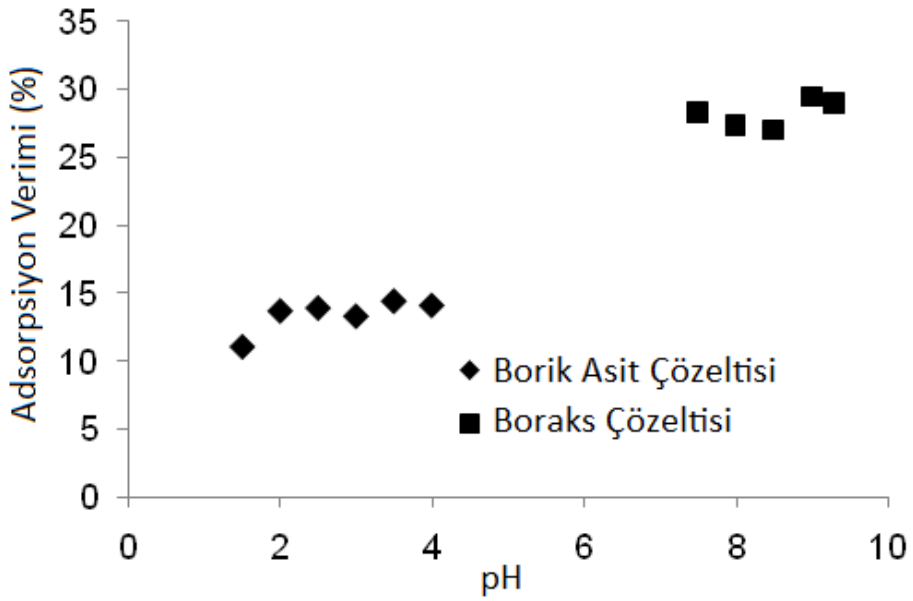
Şekil 5.5 : PVC-NMG adsorban ile çözeltide bulunan bor iyonu arasındaki olası reaksiyon

Başlangıç çözelti derişiminin artışına bağlı olarak adsorpsiyon miktarı mg/g cinsinde artmakta ancak giderim yüzdesi olarak azalmaktadır. Bu durum Kavak [68] tarafından gerçekleştirilen çalışmada şu şekilde açıklanmıştır: Düşük bor/adsorban oranlarında, adsorban yapısı içerisinde yeterli miktarda mevcut olan değişebilir aktif bölgeler, daha yüksek bor/adsorban oranlarında doygunluğa ulaşabilmekte ve bunun sonucu olarak da adsorpsiyon etkinliği düşmektedir. Buna göre, adsorpsiyon verimi cinsinden gözlenen azalmanın, PVC-NMG adsorbanının yüksek çözelti derişimlerinde adsorpsiyon için yeterli aktif bölgelerinin bulunmamasından kaynaklandığı düşünülebilir. Bu durum, daha çok madde miktarının kullanılacağı dinamik kolon adsorpsiyon deneylerinde daha farklı bir davranım gösterebilecektir.

5.4 Çözelti pH'ının Etkisi

Çözeltinin pH değeri, adsorpsiyona etki eden en önemli parametrelerden birisidir. Bunun nedeni farklı pH değerlerinde giderilecek unsurun farklı iyonik formlara dönüşebilmesi ve bunun sonucu olarak farklı adsorpsiyon davranımı

gösterebilmesidir. Bununla birlikte, adsorpsiyonda kullanılan adsorbanın bazı yüzey fonksiyonel grupları, ortamın pH değerinden önemli ölçüde etkilenebilmektedir. Bu çalışmada, sabit bir çözelti hacminde (10 ml) borik asit ve boraks çözeltilerinden PVC-NMG adsorbanının, farklı çözelti pH değerlerinde bor adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Bu amaçla yapılan deneylerde başlangıç çözelti derişimleri, borik asit çözeltisi için 41 g H_3BO_3/L, boraks çözeltisi için 15 g $Na_2B_4O_7$/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözeltinin pH değerleri, başlangıç çözelti derişimlerini değiştirmeyecek şekilde ortama belirli miktarda HCl çözeltisi ilave edilerek ayarlanmıştır. pH etkisi ile ilgili deneyler 25 ^oC'de, 60 dakika süreyle sürekli çalkalanmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Ortamın pH değerinin adsorpsiyona etkisi ile ilgili sonuçlar, şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.6 : Borik asit ve boraks çözeltisinin PVC - NMG ile adsorpsiyonunda ortamın pH değerinin etkisi

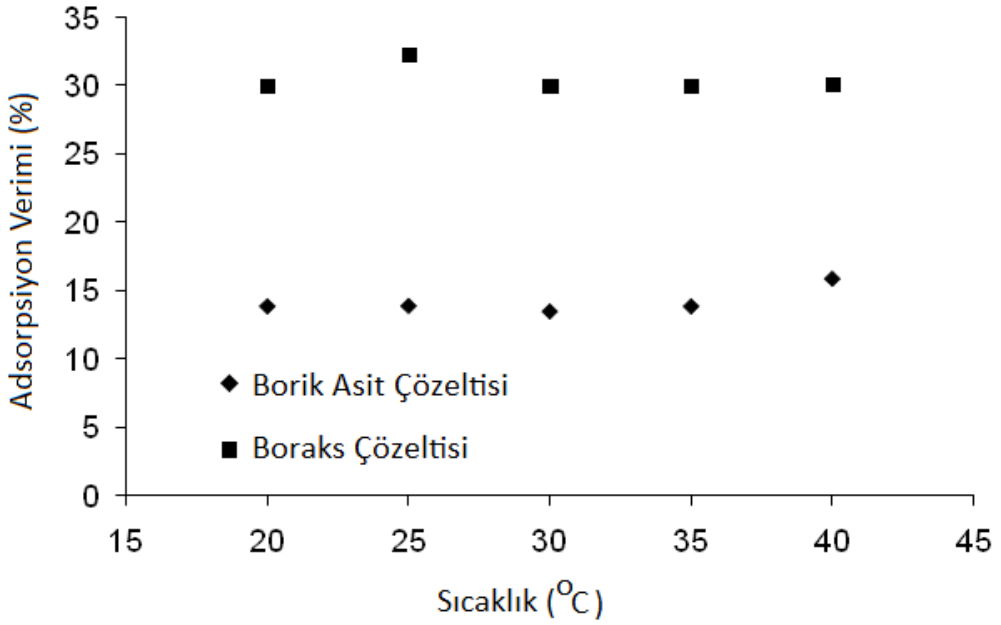
Veriler incelendiğinde borik asit çözeltisinden PVC-NMG adsorbanı ile bor adsorpsiyonunda, ortamın pH değerinin < 2 pH değerine kadar önemli bir değişim göstermediği, bu değerlerde ise adsorpsiyonun önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Yüksek borik asit ve boraks çözelti derişimleri için gözlenen bu durumun, daha düşük başlangıç çözelti derişimleri için nasıl bir davranım göstereceğini ortaya koymak amacıyla da deneyler gerçekleştirilmiştir. Borik asit çözeltisi için başlangıç çözelti derişimi 11 g H_3BO_3/L olması durumunda ortam pH değeri 1.5 ve 4 için

deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda, pH 1.5 ve 4 durumları için adsorpsiyon verimi olarak, sırasıyla % 25 ve 40.5 değerleri bulunmuştur. Yüksek çözelti derişimlerinde pH etkisi adsorpsiyon verimini düşük mertebelerde etkiler iken, azalan çözelti derişimi ile bu etki çok daha büyük mertebelerde meydana gelmiştir. Benzer çalışma, boraks çözeltisi için 5 g $Na_2B_4O_7$/L başlangıç çözelti derişimi esas alınarak 7.5 ve 9.33 ortam pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Boraks çözeltisi ile yapılan bu çalışmalarda pH 7.5 ve 9.33 durumları için adsorpsiyon verimi olarak sırasıyla % 40 ve 52.4 değerleri bulunmuştur. Boraks çözeltisi için de pH etkisi çözelti derişimi ile değişim göstermiştir. Başlangıç boraks çözeltisi derişimi azaldığında, adsorpsiyona ortamın pH etkisi, daha düşük pH değerinde adsorpsiyon olayının daha fazla olumsuz yönde etkilenmesi şeklinde bir sonuç verecek şekilde bir davranım göstermiştir. Düşük başlangıç çözelti derişimlerinde söz konusu etkinin görülmesinin nedeni, düşük bor iyonlarının olduğu çözeltilerde bor iyonlarının tutunabileceği yeterli aktif kısımların bulunmasından kaynaklanabilir. Yüksek başlangıç çözelti derişimlerinde çalışıldığında pH etkisi çok fazla hissedilir ölçekte görünmezken, düşük başlangıç çözelti derişimlerinde ortamın pH değerinin adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Genel olarak, pH değeri arttığında adsorpsiyon verimi de artmaktadır.

Çözeltideki bor iyonu ile adsorban malzeme arasındaki kompleksleşme sonucu asidik proton açığa çıkışı nedeniyle ortam pH değeri buna bağlı olarak düşebilmektedir. Bu durumun oluşan komplekleşme reaksiyonunun ters yönde meydana gelmesine neden olabileceği, kararlı kompleks yapıların oluşturulması için ortamdaki pH düşüşünden kaçınılması gerektiği ifade edilmektedir [75].

5.5 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon olayını etkileyebilecek bir diğer önemli parametre, adsorpsiyonun gerçekleştirildiği ortam sıcaklığıdır. PVC-NMG ile bor adsorpsiyonunda ortam sıcaklığının etkisinin belirlenmesi amacıyla, 20-40 ^oC aralığında adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerdeki başlangıç çözelti derişimleri, borik asit için 41.7 g H_3BO_3/L, boraks için ise 15.7 g $Na_2B_4O_7$/L olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH değerleri borik asit için 4, boraks için 9.33'dür. Deneyler 60 dakika süreyle sürekli karıştırılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.7'de görülmektedir.



Şekil 5.7 : Borik asit ve Boraks çözeltilerinin PVC - NMG ile adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

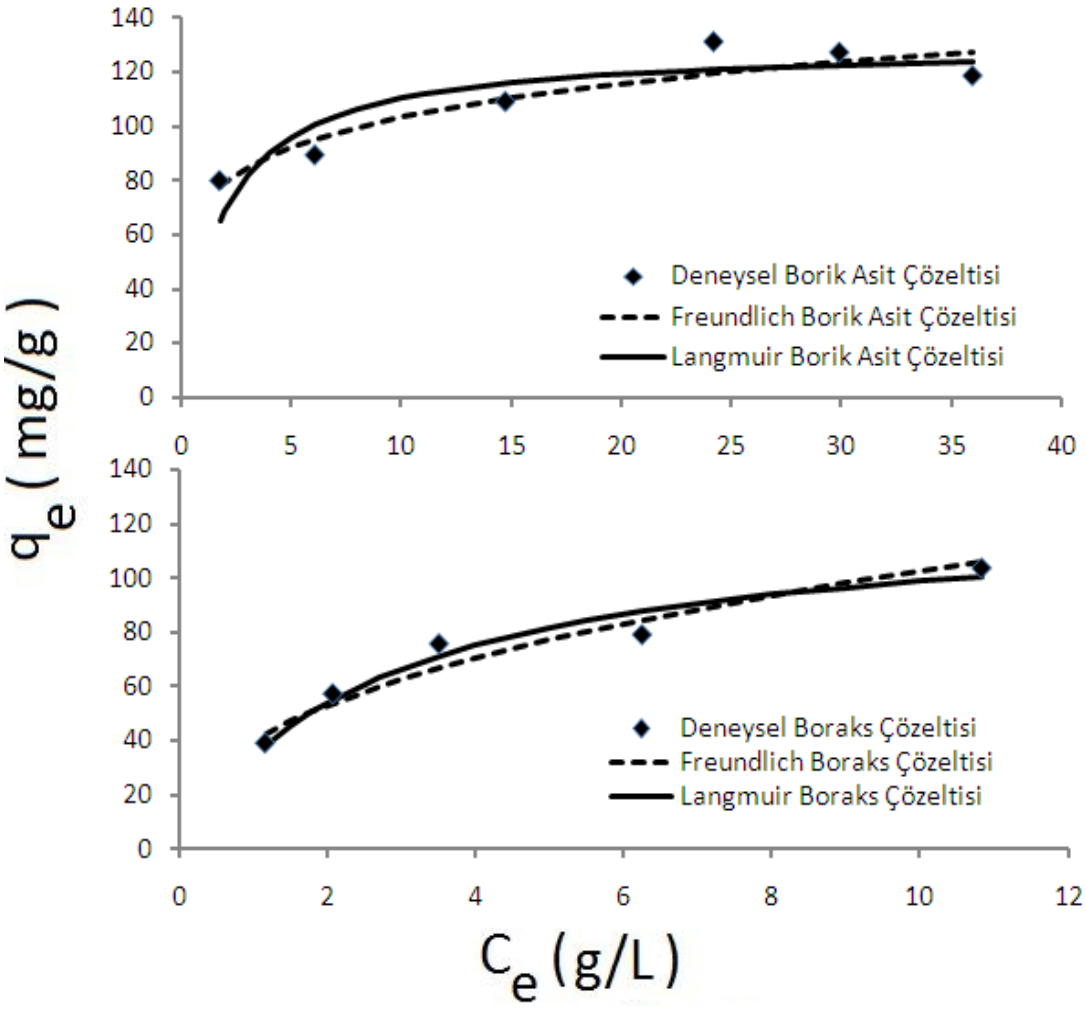
Yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerden adsorpsiyon davranımı incelenen sıcaklık aralığında, adsorpsiyon sıcaklığının PVC-NMG ile bor adsorpsiyonunda önemli bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmiştir. Literatürde sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon veriminde değişikliğin görüldüğü çalışmalar mevcuttur. Sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon veriminin artması veya azalması prosesinin termodinamik olarak incelenmesiyle elde edilen verilerden yola çıkılarak açıklanmıştır. Genel olarak adsorpsiyon prosesi endotermik ise sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon verimi artmakta, adsorpsiyon prosesi ekzotermik ise sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon verimi azalmaktadır.

5.6 Adsorpsiyonunun İzoterm Model Eşitlikleri İle Değerlendirilmesi

Bor iyonlarının adsorban yüzeyine tutunması olayı adsorpsiyon izotermleri ile ifade edilebilmektedir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sürecinde denge halinde adsorplanan maddenin sıvı ve katı faz arasında nasıl bir davranım sergilediğini gösterir. Adsorpsiyon izotermleri genel olarak sabit sıcaklıkta birim adsorplayıcı kütlesinde adsorplanmış iyon miktarı (q_e) ve çözeltide kalan iyon derişimi (C_e) arasındaki denge ilişkisini gösterir. Değişik adsorpsiyon modellerine izoterm verileri

uygulanarak, adsorpsiyonu en iyi ifade eden model elde edilmeye çalışılır. Literatürde sıvı faz adsorpsiyon çalışmalarında uygulamada sıklıkla başvurulan modeller, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleridir.

Bu bölümde deneysel sonuçlar ve bu sonuçların Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile karşılaştırılması konusu incelenecektir. Deneysel verilerin model eşitliklerle uyumu şekil 5.8'de görülmektedir. Bunun yanında Freundlich ve Langmuir izoterm model denklemleri lineer hale getirilmiş ve çizilen grafiklerin eğim ve kayım değerlerinden Langmuir ve Freundlich sabitleri hesaplanarak çizelge 5.1'de verilmiştir. Verilerin elde edildiği deneylerde, borik asit çözeltisi kullanıldığında ortamın pH değeri 4 civarında; boraks çözeltisi kullanılması durumunda ise 9 civarında ölçülmüş olup, deneyler 25 ^{o}C'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.8 : PVC - NMG numunesinin borik asit ve boraks çözeltileri adsorpsiyon izotermleri

Şekil 5.8 ve Çizelge 5.1 incelendiğinde, her iki çözeltiden bor adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermleri ile şekilsel bakış açısı ile ifade edilebileceği görülmektedir. 2 model arasında önemli farklılıklar olması nedeniyle, en iyi temsil eden modelin somut bulgularla ortaya konulması önem arz etmektedir. En uygun modelin belirlenmesi işleminde, deneysel sonuçlarla model eşitliğin uyumunda bir gösterge olan korelasyon katsayısı, en iyi ayırt edici özelliğe sahip değerdir. Buna göre, mevcut deneysel koşullar altında PVC-NMG adsorbanı ile borik asit ve boraks çözeltilerinden bor iyonlarının uzaklaştırılması sürecinde, Langmuir adsorpsiyon modelinin, daha yüksek korelasyon katsayı değerlerine sahip olması nedeniyle adsorpsiyon davranımını daha iyi ifade etmekte olduğu kararına varılmıştır.

Çizelge 5.1 : Bor adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları. (T =25 ^{o}C)

		Langmuir			Freundlich		
Kullanılan Çözelti	Derişim Aralığı (g/L)	q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (L/g)	n	R^2
Borik Asit	5-40	129.9	0.0006	0.9886	22.87	0.1637	0.9011
Boraks	3-15	125.0	0.0004	0.9787	2.32	0.4116	0.9419

Langmuir izoterm teorisi homojen adsorban yüzeyinde tek tabaka halinde adsorpsiyon varsayımına dayanmaktadır [61]. Langmuir izotermi, boyutsuz ayırma faktörü R_L ile aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir [76].

$$R_L = \frac{1}{1+b\,C_0} \qquad \textbf{(5.1)}$$

Bu eşitlikte b, Langmuir sabitini ve C_0, başlangıç iyon derişimini göstermektedir. Ayırma faktörünün değeri, izotermin şekli ve tipi hakkında bilgi verir; $R_L>1$ ise adsorpsiyon elverişsiz olarak nitelendirilmektedir. $R_L=1$ ise, elde edilen izoterm doğrusal olur. $0<R_L<1$ olması durumu, adsorpsiyonun uygun olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. $R_L=0$ olması ise tamamen tersinmez olduğunu ifade eder [76]. Çizelge 5.2'de borik asit ve boraks çözeltisi kullanılarak yapılan

adsorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen R_L değerleri görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, borik asit ve boraks çözeltileri için R_L değerleri $0 < R_L < 1$ aralığında olup, borik asit çözeltisi için özellikle yüksek başlangıç çözelti derişimlerinde $R_L << 1$ olduğu görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyonun oldukça elverişli olduğuna işaret etmektedir [77].

Çizelge 5.2 : Borik asit ve boraks çözeltileri için R_L değerleri (T =25 ^oC).

C_0 (g H_3BO_3/L)	R_L	C_0 (g $Na_2B_4O_7$/L)	R_L
5	0.260	3	0.469
10	0.149	5	0.346
20	0.080	7	0.274
30	0.055	10	0.209
35	0.047	13	0.169
40	0.042	16	0.142

5.7 Desorpsiyon ve Yeniden Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorban malzeme üzerine tutunmak suretiyle, sulu çözeltiden giderilen bor iyonlarının tekrar geri kazanılması ve adsorban malzemenin tekrar adsorpsiyon işleminde kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla, farklı koşullarda deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Böyle bir çalışmadan alınacak olumlu sonuçlar, söz konusu adsorbanın bor iyonlarını tutma yeteneği kadar büyük önem arz etmektedir. Desorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyon sürecini tamamlamış adsorbanın, 10 ml 1N veya 2N H_2SO_4 çözeltisi ile belirli bir süre 25 ^oC'de sürekli çalkalamalı bir ortamda temas ettirilmesi suretiyle gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda, çözeltiye alınan bor iyonlarının analizi ve katı üzerinde tutunmuş olan bor iyonlarının miktarı arasındaki fark dikkate alınarak da desorpsiyon verimi hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon işlemine uğratılmış numunenin, desorpsiyon sürecine tabi tutulmadan önce çözeltideki bor iyonlarını tekrar tutma özelliğinin olup olmadığı araştırılmış ve sonuçlar çizelge 5.3'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, birinci adsorpsiyon sürecine uğratılmış adsorban üzerine hiçbir işlem uğratılmadan (kurutma işlemi haricinde) yeniden adsorpsiyon sürecine tabi tutulması durumunda, ortamdaki bor iyon derişimine de bağlı olarak %0-3 arasında bir adsorpsiyon olayının gerçekleşebildiği görülmektedir.

Çizelge 5.3 : Adsorpsiyon işlemine maruz kalmış PVC-NMG numunesinin bor iyonlarını tekrar adsorplayabilmesi.

Adsorpsiyon Ortam Koşulları					Qe (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
pH	Sıcaklık (^oC)	Süre (min.)	Co (g/L)	Çözelti		
3.8	40	60	42.31		134.52	15.91
3.8	25	60	41.43		**6.65**	**0.71**
4.6	25	60	10.57		89.32	42.39
4.6	25	60	11.19	H_3BO_3	**10.89**	**2.69**
1.5	25	60	10.88		54.17	24.94
1.5	25	60	10.89		**0.02**	**0.01**
4	25	60	11.19		90.44	40.53
4	25	60	11.19		**6.17**	**2.69**
9.3	40	60	16.43		98.92	30.16
9.3	25	60	15.50	$Na_2B_4O_7$	**0**	**0**
9.2	25	60	7.30		75.54	51.77
9.2	25	60	7.87		**7.23**	**3.05**

Koyu olarak verilmiş bilgiler, adsorban üzerine adsorpsiyon sürecinin ikinci kez uygulandığı sonuçları; bir önceki veriler ise birinci adsorpsiyon sürecindeki sonuçları göstermektedir.

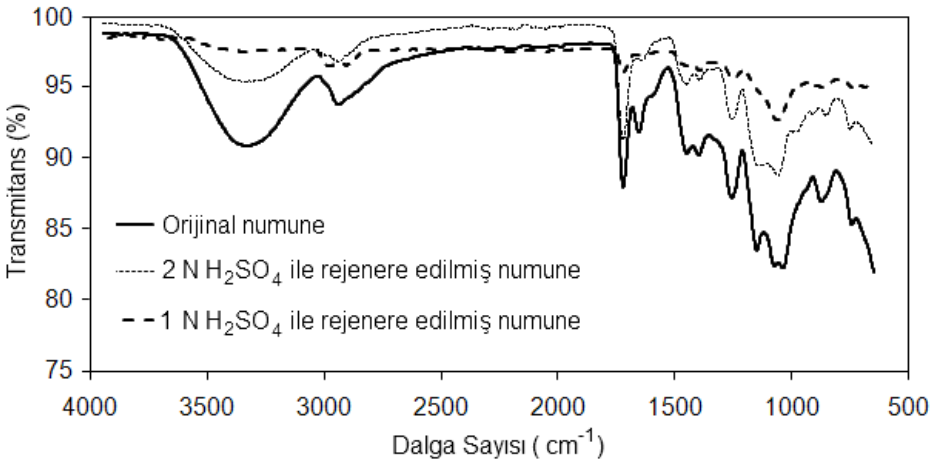
Adsorbanların 1. adsorpsiyon sürecinde ortamdaki bor iyonlarını, yapısı önemli ölçüde doygunluğa ulaşacak şekilde tutmuş oldukları tespit edildikten sonra, adsorpsiyon esnasında tutmuş oldukları bor iyonlarını, uygun bir çözelti aracılığı ile tekrar geri vermelerini sağlayacak (desorpsiyon) deneysel çalışma sürecine girilmiştir. Desorpsiyon sürecinde elde edilen sonuçlar, kulanılan çözelti özelliği ve deneysel çalışmanını yürütüldüğü ortam koşulları bilgisini de içerecek şekilde, çizelge 5.4'te verilmiştir.

Desorpsiyon verileri incelendiğinde, genellikle %100'e yakın mertebelerde bir geri kazanımın olduğu ve bu geri kazanımın önemli bir bölmününün ilk 10-15 dakika içerisinde gerçekleştiği açıkça görülmektedir. Desorpsiyonda kullanılan H_2SO_4 derişimi etkisi ile ilgili yapılan çalışmalarda, 1N H_2SO_4 çözeltisinin oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Bu konuda daha düşük çözelti derişiminin ve olası diğer çözeltilerin desorpsiyona etkileri daha ayrıntılı bir şekilde incelenmelidir.

Çizelge 5.4 : Desorpsiyon işleminin gerçekleştirildiği ortam koşulları ve sonuçları.

Adsorpsiyon Ortam Koşulları				Desorpsiyon Ortam Koşulları		
Sıcaklık (^oC)	pH	Süre (min.)	Çözelti	Süre (min.)	Geri Kazanım (%)	Çözelti
35	3.8	60	H_3BO_3	60	95.4	2N H_2SO_4
30	3.8	60		60	100	
25	3.8	60		15	93.1	
20	3.8	60	H_3BO_3	10	92.8	2N H_2SO_4
				20	92.8	
				30	100	
25	3.5	60	H_3BO_3	60	98.5	1N H_2SO_4
35	9.3	60	$Na_2B_4O_7$	60	97.2	2N H_2SO_4
30	9.3	60	$Na_2B_4O_7$	60	98.2	2N H_2SO_4
				120	100	
20	9.3	60	$Na_2B_4O_7$	10	86.9	2N H_2SO_4
				20	95.6	
				30	95.6	
25	9	60	$Na_2B_4O_7$	60	97.2	1N H_2SO_4

Desorpsiyon sürecinde kullanılan H_2SO_4'un adsorban malzeme üzerine fonksiyonel gruplar bakımından olası etkilerini ortaya koymak amacıyla, ham numune ile desorpsiyon işlemine uğratılmış numunelerin FTIR görüntüleri alınmış ve karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, şekil 5.9'da görülmektedir. Şekilde de açıkça görüleceği üzere, 1. adsorpsiyon ve desorpsiyon sürecinden sonra adsorban numunede fonksiyonel grup açısından bir farklılık görülmemektedir.



Şekil 5.9 : Adsorban numunesinin adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinden sonraki FTIR sonuçları.

Desorpsiyon işlemi ile ilgili adsorban numunenin kaç kez rejenere edilebileceği (etkinliğini kaybetmeden, yapısal değişime uğramadan), belirli bir etkinlikle kaç kez adsorpsiyon-desorpsiyon süreçlerine uğratılabileceği gibi bulgular, bu konuda gerçekleştirilecek ayrıntılı çalışmalar ile ortaya konulabilir.

Rejenerasyon işlemine uğratılmış numunenin yeniden adsorpsiyon davranımının belirlenmesi amacıyla, rejenerasyon sürecinden sonra söz konusu adsorban numune, 30 ^{o}C sıcaklığa sahip saf su kullanılarak, süzüntü pH değeri kullanılan saf suyun pH değerine eşit oluncaya kadar yıkanmış ve kurutulmuştur. Bu şekilde elde edilen adsorban numuneler, 25 ^{o}C sıcaklıkta sürekli çalkalamalı bir ortamda 60 dakika süreyle bor iyonları ile adsorpsiyona maruz bırakılmıştır. Karşılaştırmanın tam olarak yapılabilmesi amacıyla, aynı anda hiç kullanılmamış numune ile de adsorpsiyon aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, çizelge 5.5'te görülmektedir.

Çizelge 5.5 : Rejenere edilmiş olan numunenin adsorpsiyon davranımı.

pH	m_o (mg)	Çözelti	Co (g/L)	Qe (mg/g)	Adsorpsiyon (%)	Desorbe edildiği çözelti
4	217.7	H_3BO_3	40.83	41.51	2.21	2N H_2SO_4
	216.0		40.83	153.86	8.14	
	189.1		41.13	95.64	4.40	1N H_2SO_4
	188.7		41.13	95.84	4.40	
9,3	171.4	$Na_2B_4O_7$	15.26	64.66	7.26	2N H_2SO_4
	170.0		15.26	72.43	8.07	
	274.1		15.26	107.78	19.36	1N H_2SO_4
	273		15.26	108.21	19.36	

Sonuçlar incelendiğinde, 2N H_2SO_4 ile rejenere edilmiş numunelerde borik asit çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerde orjinal numuneye göre çok daha kötü bir adsorpsiyon davranımı gösterdiği görülmekte iken, boraks çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerde bu durum aynı paralellikte gelişim göstermemiştir. Boraks çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon koşullarında, orjinal numuneye göre daha kötü adsorpsiyon davranımı görülmüş olmakla birlikte, bu olumsuzluk borik asit adsorpsiyon koşullarından daha olumlu olarak meydana gelmiştir. Bu durum iki şekilde izah edilebilir: Birincisi numunelerin yıkama süreçlerinde ortaya çıkan bir sıkıntı nedeniyle adsorban numunelerde H_2SO_4 kalmış olması ve bunun da bor iyonu adsorpsiyonunu olumsuz etkilemesidir. İkincisi, 2N H_2SO_4 çözeltisi ile muamele edilen adsorban numunesinde asit ortam koşullarında bor iyonunu adsorbe edecek fonksiyonel grupların, rejenerasyon sürecinde yapısal bozunmaya uğramış

olmalarıdır. Numunelerin FTIR spektrumlarına bakıldığında böyle bir yapısal bozunma görülmemiştir. 1N H_2SO_4 çözeltisi ile gerçekleştirilen rejenerasyon sonucunda elde edilen numunenin yeniden adsorpsiyon değerleri, hiç kullanılmamış numuneler ile aynı değerleri vermiştir. Bu da 1N H_2SO_4 ile rejenerasyonun çok olumlu bir şekilde yapılabildiğini göstermektedir. Bu konuda daha ayrıntılı çalışma yapılması önerilmektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Polivinil klorür ve Glisidil Metakrilat'ın polimerizasyonu ile oluşan ve daha sonra N-Metil-*D*-Glukamin ile fonksiyonlanmış reçinenin sulu çözeltilerde bor giderimi amacıyla kullanılabilirliği ile ilgili uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, çeşitli bor malzemesi üretim tesislerinde ortaya çıkan % 2-5 bor derişimine sahip atık suyun, gerek çevre açısından tehlike oluşturmayacak bir hale getirilmesi, gerekse de seyreltik çözeltide bulunan bor mineralinin tekrar ekonomiye geri kazandırılmasına yönelik gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla farklı ortam koşullarında (sıcaklık, pH, başlangıç çözelti derişimi, adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi) borik asit çözeltisi ve boraks çözeltisinden bor iyonlarının giderimi belirli bir deneysel çalışma sistematiği çerçevesinde araştırılmıştır. Çalışmada ortaya çıkan genel sonuçlar ve ileriye dönük yapılması önerilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

1. 5 dakikalık adsorpsiyon süresi içerisinde giderilecek bor iyonunun adsorban ile önemli ölçüde etkileşime girmiş, bu süreden sonra adsorplanan madde miktarında önemli bir değişim olmamış ve adsorpsiyon ilk 60 dakika içerisinde dengeye ulaşmıştır.
2. Adsorbanın borik asit ve boraks çözeltilerinden bor adsorpsiyonu, her iki durum için de 300 mg adsorban miktarından sonra önemli bir değişim (gram adsorban temelinde) göstermemiştir.
3. Adsorban miktarı arttıkça adsorplanan bor miktarı yüzde olarak artmıştır. 100 mg adsorban miktarında borik asit ve boraks çözeltileri için sırasıyla %4 ve %8.5 adsorpsiyon verimleri elde edilmişken; 500 mg adsorban miktarı için bu değerler %14 ve %32.3 mertebelerinde gerçekleşmiştir.
4. Borik asit çözeltisinden bor giderimi işleminde, ortamdaki bor iyonu derişiminin 5.3 g B/L değerinden büyük olması durumunda, birim gram katı adsorbanın adsorplayabildiği bor iyonu miktarında azalma görülmeye başlamıştır. Bu olayın olası nedenleri Bölüm 5'de ifade edilmiştir. Bu konuya yönelik daha ayrıntılı çalışmalar yapılması önerilmektedir.

5. Borik asit ve boraks çözeltisinden adsorpsiyon olayında, başlangıç çözelti derişiminin artışına bağlı olarak adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır. Bu durum, daha çok madde miktarının kullanılacağı dinamik kolon adsorpsiyon deneylerinde daha farklı bir davranım gösterebileceğinden, sürekli çalışma koşullarında da deneysel çalışmalar yürütülmesi ve sonuçların ortaya konulması, olası ticari kullanımı bakımından önem arz etmektedir.
6. Yüksek çözelti derişimlerinde pH etkisi adsorpsiyon verimini düşük mertebelerde etkiler iken, azalan çözelti derişimi ile bu etki çok daha büyük mertebelerde meydana gelmiştir. Genel olarak, pH değeri arttığında adsorpsiyon verimi de artmıştır.
7. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerden adsorpsiyon davranımı incelenen sıcaklık aralığında (20-40 °C), adsorpsiyon sıcaklığının PVC-NMG ile bor adsorpsiyonunda önemli bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmiştir.
8. Her iki çözeltiden bor adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon modeli ile ifade edilmiştir.
9. Birkez adsorpsiyon sürecine uğratılmış adsorbanın, üzerine hiçbir işlem uğratılmadan (kurutma işlemi haricinde) yeniden adsorpsiyon sürecine tabi tutulması durumunda, ortamdaki bor iyon derişimine de bağlı olarak çok az veya hiç adsorpsiyon gerçekleşmediği görülmüştür.
10. Desorpsiyon verileri incelendiğinde, genellikle %100'e yakın mertebelerde bir geri kazanımın olduğu ve bu geri kazanımın önemli bir bölümününün ilk 10-15 dakika içerisinde gerçekleştiği görülmüştür.
11. 1N H_2SO_4 çözeltisi ile gerçekleştirilen rejenerasyon sonucunda elde edilen numunenin yeniden adsorpsiyon değerleri, hiç kullanılmamış numuneler ile aynı değerleri vermiştir. Bu da 1N H_2SO_4 ile rejenerasyonun çok olumlu bir şekilde yapılabildiğini göstermektedir. Bu konuda daha düşük çözelti derişiminin ve olası diğer çözeltilerin desorpsiyona etkileri daha ayrıntılı bir şekilde incelenmelidir.
12. Eskişehir Kırka Boraks İşletmesi' nden tedarik edilen boraks çözeltisi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar, laboratuarda hazırlanan boraks çözeltisinde elde edilen bulgularla paralellik göstermiştir.
13. PVC-NMG adsorbanının farklı iyonik kuvvetli çözelti ortamındaki davranımları, çözelti ortamındaki bazı anyon ve katyonların varlığındaki bor adsorpsiyon davranımları, adsorbanın yeniden adsorpsiyon işleminde

etkinliğini yitirmeden kaç kez adsorpsiyon-deporpsiyon döngüsünü sağlayabileceği gibi ticari uygulamalara yönelik bulguların ayrıntılı bir şekilde incelenip sonuçların ortaya konulması önerilmektedir.

14. Bu çalışmada çözelti derişimleri ile ilgili olarak deneysel çalışmalar uygulamada karşılaşılabilecek yüksek derişimler esas alınarak kurgulanmıştır. Sıcaklık etkisi, pH etkisi gibi önemli olabilecek bazı parametrelerin çok daha düşük bor derişimine sahip çözeltiler için de detaylı incelenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Url-1** <http://www.enerji.gov.tr>, 2.9.2009.

[2] **Simonnot, M.O., Castel, C., Nicolai, M., Rosin, C., Sardin, M. and Jauffret, H.,** 2000, Boron removal from drinking water with a boron selective resin: Is the treatment really selective?, *Water Res.*, **34,** 109-116.

[3] **Jeffrey L. Parks, Marc Edwards**, 2005, Boron in the Environment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **35**, 81–114.

[4] **Marek Bryjaka, Joanna Wolskaa, Iwona Sorokoa, Nalan Kabay,** 2009, Adsorption-membrane filtration process in boron removal from first stage seawater RO permeate, *Desalination*, **241**, 127 – 132.

[5] **R.E. Linder, L.F. Strader and G.L. Rehnberg,** 1990, *J. Toxicol. Environ. Health*, **31,** 136.

[6] **A. Dey, G. Thomas, K.A. Kekre and G.H. Tao,** 2001, Membranes Part 2: Impact of caustic dosing on contaminant removal using double-pass RO, *Ultrapure Water*, **9**, 43.

[7] **Shao, C.Y., Matsuoka, S., Miyazaki, Y., and Yoshimura, K**., 2002, Anion exchanger as a reaction/separation medium – absorptiometric determination of trace amounts of boron in waters by on-line complexation with chromotropic acid presorbed on the anionexchange column, *Analyst.*, **127,** 1614-1620.

[8] **Vanatta, L.E., Coleman, D.E. and Slingsby, R.W.,** 1999, Low-level calibration study for a new ion chromatographic column to determine borate in deionized water, *J. Chromatogr. A.*, **850**, 107-117.

[9] **Çalık, A.,** 2002, Türkiye`nin Bor Madenleri ve Özellikleri, *Mühendis ve Makine*, **508,** 36-41.

[10] **Url-2** <http://www.boren.gov.tr>, 2.9.2009.

[11] **Kabata-Pendias, A., Pendias, H.,** 1999, Biogeochemistry of trace elements, *Warsaw: PWN*, 184–192.

[12] **Alloway, B.J., Ayres, D.C.,** 1998, *Chemical principles of environmental pollution*, Cheltenham: Stanley Thornes.

[13] **Argust, P.,** 1998, Distribution of boron in the environment, *Biol. Trace Elem. Res.*, **66**, 131–143.

[14] **Anderson, D.L., Kitto, M.E. ve Ç.A.,** 1994, Sources and atmospheric distribution of particulate and gas-phase boron, *Atmos. Environ*., **28(8)**, 1401–1410.

[15] **Url-3** <www.bor.balikesir.edu.tr/bor.html>, 2.9.2009.

[16] **Url-4** <http://www.bigadic.gov.tr/semboller/bor.asp>, 2.9.2009.

[17] **Bozkır, S. M.,** 1995, *Bor Ekonomisi (Çeviri)*, Raskill Information Services Ltd. 2 Clampham Road London SW9 Oja – England, 145.

[18] **Greenwood, N.N.,** 1975, *Boron*, Pergamon Press, Oxford, 327.

[19] **Gmelin,** 1981, *Handbook of Inorganic Chemistry, Boron Supplement*, **2**, Elemental Boron, Boron Carbides, 242.

[20] **Power, P.P., and Woods, W.G.,** 1997, The chemistry of boron and its speciation in plants, *Plant Soil*, **193**, 1–13.

[21] **Holleman, A.F. and Wiberg, E.,** 2001, *Inorganic chemistry*, Academic Press New York.

[22] **Brady, J.E. and Humiston GE**. 1978, *General chemistry: Principles and structure*, John Wiley and Sons, New York.

[23] **Url-5** <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik474.pdf>, 2.9.2009.

[24] **Dean, J.A.,** 1987, *Lange's handbook of chemistry*, New York: McGraw-Hill,.

[25] **Roy M. Adams,** 1964, *Boron, Metallo – Boron Compounds and Borates*, John wiley and Sons, Inc.New York

[26] **Bayar D.,** 2001, *Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonla Bor Giderimi ve Deney Tasarımı,* Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü .

[27] **Karaman, N.,** 2007, *Emet-Hisarcık Bor Madeni Havzasındaki Suların İncelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[28] **Demir,C.,** 2006, *Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, S.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü.

[29] **DPT,** 1995, Bor mineralleri - Trona – Sodyum- Sülfat - Stronsiyum Mineralleri –Tuz, yayın no: dpt : 2414 – öik: 474.

[30] **DPT,** 2008, Bor-Soda külü-Krom kimyasalları çalışma grubu raporu, yayın no:dpt : 2414 – öik: 474.

[31] **Kökkılıç,O.,** 2003, *Kırka Bor İşletmesi Atık Göllerindeki Sulardan Borun Kazanılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[32] **Url–6** <http://www.dtm.gov.tr/dtmadmin/upload/EAD/DisTicaret DegerelendirmeDb/BOR%20VE%20TORYUM.doc>, 2.9.2009.

[33] **Woods, W.G.,** 1994, An introduction to boron: History, sources, uses, and chemistry, *Environ. Health Perspect. Suppl.* **102(7),** 5–11.

[34] **Waggott, A.,** 1969, An investigation of the potential problem of increasing boron concentrations in rivers and water courses, *Water Res,*. **3**, 749–765.

[35] **Hawthorne, M.F.,** 1993, The role of chemistry in the development of boron neutron capture therapy of cancer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 950–984.

[36] **Url-7** <http://www.mmo.org.tr/resimler/ekler/8f0b864598a1291_ek.pdf?dergi=94>, 18.12.2009.

[37] **Kuo, K.K., Risha, G.A., Evans, B.J., Boyer, E.,** 2004, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*., **800,** 3-14.

[38] **Risha, G.A., Evans, B.J., E. Boyer, Wehrman, R.B., Kuo, K.K.,** 2003, *.in: 39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Huntsville.

[39] **Luman, J.R., Wehrman, B., Kuo, K.K., Yetter, R.A.,** 2004, M.S. thesis, The Pennsylvania State University.

[40] **Yoshinobu Miyazaki, Hidenobu Matsuo, Takao Fujimori, Hiroyuki Takemura, Shiro Matsuoka, Tadashi Okobira, Kazuya Uezu, Kazuhisa Yoshimura,** 2008, Interaction of boric acid with salicyl derivatives as an anchor group of boron-selective adsorbents, *Polyhedron*, **27(13)**, 2785-2790.

[41] **Howe, P.D.,** 1998, A review of boron effects in the environment, *Biol. Trace Elem. Res.*, **66**, 153–166.

[42] **Versar Inc.,** 1975, *Preliminary investigation of effects on the environment of boron,indium, nickel, selenium, tin, vanadium and their compounds—Vol. I: Boron.*, Springfield, VA: U.S. EPA.

[43] **Wells, N., and Whitton, J.S.,** 1977, A pedochemical survey; 3, Boron, *N. Z. J. Sci.* **20(3)**, 317–332.

[44] **Dünya Sağlık Örgütü**, 1998, *Boron. Environmental health criteria 204*. Geneva:World Health Organization.

[45] **Lovatt, C.J., and Dugger, W.M.,** 1984, *Boron. In Biochemistry of the essential ultratrace elements*, **3**, 389–421. New York: Plenum Press.

[46] **Nable, R.O., Banuelos, G.S. ve Ç.A.,** 1997, Boron toxicity, *Plant Soil*, **198**, 181–198.

[47] **Keren, R., and Bingham, F.T.,** 1985, Boron in water, soils, and plants, *Adv. Soil Sci.*, **1**, 229–276.

[48] **Pillard, D.A., DuFresne, D.L., Mickley, M.C.,** 2002, Development and validation of models predicting the toxicity of major seawater ions to the mysid shrimp, *Americamysis Bahia*. *Environ. Toxicol. Chem.* **21(10)**, 2131–2137.

[49] **Hunt, C.D.,** 1994, The biochemical effects of physiologic amounts of dietary boron in animal nutrition models, *Environ. Health Perspect.* **102**, 35–43.

[50] **Penland, J.G., and Eberhardt, M.J.,** 1993, Effects of dietary boron and magnesium on brain function of mature male and female Long-Evans rats, *J. Trace Elem. Exp. Med.*, **6**, 53–64.

[51] **Hegsted, M., Keenan, M.J. ve Ç.A.,** 1991, Effect of boron on vitamin D deficient rats, *Biol. Trace Elem. Res.*, **28**, 243–255.

[52] **Moore, J.A.,** 1997, An assessment of boric acid and borax using the IEHR evaluative process for assessing human developmental and reproductive toxicity of agent, *Reproduct. Toxicol.* **11(1)**, 123–160.

[53] **Nielsen, F.H.,** 1994, Biochemical and physiologic consequences of boron deprivation in humans, *Environ. Health Perspect.* **7**, 59–63.

[54] **Newnham, R.E.,** 1994, The role of boron in human nutrition, *J. Appl. Nutr.* **46(3)**, 81–85.

[55] **Mergen A., Cüce, S., Türköz, S., Kocabaş, M., Yılmaz, O.,** 2006, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Tarafından Borun İnsan Sağlığı Üzerine Etkilerine Yönelik Yaptırılan Çalışmalar, *III.Uluslararası Bor Sempozyumu*.

[56] **Url-8** <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz/index.php?kategori_id=4&soru_id=1913>, 2.9.2009.

[57] **Url-9** <http://www.cevreorman.gov.tr/yasa/y/25687.doc>, 2.9.2009.

[58] **Yonglan Xu, Jia-Qian Jiang,** 2008, Technologies for Boron Removal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 16-24.

[59] **Recepoglu, O., Beker, U.,** 1991, .A preliminary study on boron removal from Kizildere/Turkey geothermal waste water, *Geothermics*, **20(1/2)**, 83–89.

[60] **Minegichi, S., Katagiri, K.,** 1997, Method of removing boron during desalination of seawater by reverse osmosis, *Translation of Japanese patent [#9-220564] Japan.*

[61] **Elif Ant Bursali, Levent Cavas, Yoldas Seki, Serap Seyhan, Muruvvet Yurdakoc,** 2009, Sorption of boron by invasive marine seaweed: Caulerpa racemosa var. Cylindracea, *Chemical Engineering Journal*, **150(2-3)**, 385-390.

[62] **Kabay, N., Yilmaz-Ipeka, I., Soroko, I., Makowski, M., Kirmizisakal, O., Yag, S., Bryjak, M., Yuksel**, **M.,** 2009, Removal of boron from Balcova geothermal water by ion exchange microfiltration hybrid process , *Desalination*, **241**, 167 – 173.

[63] **Bahire Filiz Senkal, Niyazi Bicak,** 2003, Polymer supported iminodipropylene glycol functions for removal of boron, *Reactive & Functional Polymers*, **55,** 27–33.

[64] **Mebrure Badruk, Nalan Kabay, Mustafa Demircioglu, Hasan Mordogan, Uner Ipekoglu,** 1999, Removal of Boron from Wastewater of Geothermal Power Plant by Selective Ion-Exchange Resins. I. Batch Sorption-Elution Studies, Separation Science and Technology, **34(13)**, 2553–2569.

[65] **Haining Liu, Binju Qing, Xiushen Ye, Quan Li,Kangtaek Leec, ZhijianWu,** 2009, Boron adsorption by composite magnetic particles, *Chemical Engineering Journal*, **151(1-3)**, 235-240.

[66] **Haining Liu, Xiushen Ye, Quan Li, Taehoon Kim, Binju Qing, Min Guo, Fei Ge, Zhijian Wu, Kangtaek Lee,** 2009, Boron adsorption using a new boron-selective hybrid gel and the commercial resin D564, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **341(1-3)**, 118-126.

[67] **Mei Fong Chong, Kah Peng Lee, Hui Jiun Chieng, Ili Izyan Syazwani, Binti Ramli,** 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(13)**, 3326 – 3334.

[68] **Duygu Kavak,** 2009, Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design, *Journal of Hazardous Materials*, **163(1)**, 308-314.

[69] **Mustafa Gazi, Giancarlo Galli, Niyazi Bicak,** 2008, The rapid boron uptake by multi-hydroxyl functional hairy polymers, *Separation and Purification Technology*, 62(2), 484-488.

[70] **Çelik, Z. Ceylan, Can, B.Z., Muhtar Kocakerim, M.,** 2008, Boron removal from aqueous solutions by activated carbon impregnated with salicylic acid, *Journal of Hazardous Materials*,**152(1)**, 415-422.

[71] **Yorgun, G.,** 2008**,** *Modification of Poly (Glycidylmethacrylate) Grafted Onto Crosslinked PVC and Modified With Tertiary Amine Group and Use For Removing Of Acidic Dyes From Water*, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[72] **Foster Dee Snell, Clifford L. Hilton,** 1968, *Encyclopedia İndustrial Chemical Analysis*, **7**, 384 - 406.

[73] **Sütçü, L.,** 2005, *Removal Of Boron From Waters Using Fly Ash*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

[74] **M. del Mar de la Fuente García-Soto, Eugenio Muñoz Camacho,** 2006, Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide, *Separation and Purification Technology*, **48(1)**, 36-44.

[75] **Nitzan Geffen, Raphael Semiat, Moris S. Eisen, Yael Balazs, Ilan Katz, Carlos G. Dosoretz**, 2006, Boron removal from water by complexation to polyol compounds, *Journal of Membrane Science*, **286(1-2)**, 45-51.

[76] **Orbak,İ.,** 2009, *Aktif Karbon İle Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[77] **García-Soto, M. del Mar de la Fuente, Camacho, Eugenio Muñoz,** 2005, Boron Removal by Processes of Chemosorption, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **23(6),** 741 – 757.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad:	**Alim Serhat Uslu**
Doğum Yeri ve Tarihi:	**İstanbul, 1984**
Adres:	**Denizköşkler Mah. Dündar Sok. No:19/4 Avcılar/İstanbul**
Lisans Üniversite:	**İstanbul Üniversitesi**