153003

ADSORPSİYONLA BOR GİDERİMİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELERİN VE OPTİMUM DEĞERLERİNİN BELİRLENMESİ

Duygu KAVAK

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2004

153003

DETERMINATION OF PARAMETERS THAT AFFECT BORON REMOVAL AND OPTIMUM VALUES OF THESE PARAMETERS

Duygu KAVAK

Ph. D. Thesis

Department of Chemical Engineering

2004

ADSORPSİYONLA BOR GİDERİMİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELERİN VE OPTİMUM DEĞERLERİNİN BELİRLENMESİ

Duygu Kavak

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Neşe Öztürk

Kasım-2004

DUYGU KAVAK'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Adsorpsiyonla Bor Giderimini Etkileyen Parametrelerin ve Optimum Değerlerinin Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

10./12./2004....

Üye: Yrd. Doç. Dr. Neşe Öztürk

Üye: Prof. Dr. M. Ercengiz Yıldırım

Üye: Prof. Dr. Hürriyet Erşahan

Üye: Doç. Dr. Süleyman Kaytakoğlu

Üye: Yrd. Doç. Dr. Müfide Banar

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .....14.-12.-2004.....gün ve .....2004.-1811..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. M. Selami KILIÇKAYA
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, kesikli ve sürekli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak bor giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla sepiolit, HCl ile aktive edilmiş sepiolit, alümina, uçucu kül ve cüruf adsorban olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda pH, temas süresi, sıcaklık, adsorban dozu, başlangıç derişimi, yabancı iyon etkisi gibi parametrelerin bor giderimine etkisi incelenmiş adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi çalışmaları yapılmıştır. Kinetik çalışmalar sonucunda adsorpsiyon verilerinin ikinci mertebe kinetik modele uyduğu gözlenmiştir. İzoterm çalışmalarında ise Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri denenmiş ve deneysel verilerin tüm adsorbanlar için Langmuir izoterm modeline uyduğu saptanmıştır. Çeşitli derişimlerde hazırlanan H_2SO_4 çözeltileri ile kesikli desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Kesikli ve sürekli adsorpsiyon yöntemiyle adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Kolon çalışmasında ise kolonun karakteristik parametrelerini belirlemek için Yoon-Nelson modeli ve Thomas modeli uygulanmıştır. Kolon adsorpsiyonundan sonra desorpsiyon çalışmaları 2 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER

Bor adsorpsiyonu
Sepiolit
Alümina
Uçucu kül
Cüruf

SUMMARY

In this study, boron removal was investigated using batch and continuous adsorption methods. For this purpose, sepiolite, sepiolite activated by HCl, alumina, fly ash and slag were used as adsorbents. During the experimental part of this study, the effect of parameters such as pH, contact time, temperature, adsorbent dosage, initial concentration and foreign ion effect on boron removal were observed. In addition, adsorption kinetics and adsorption isotherm studies were made. As a result of the kinetic studies, it was observed that the adsorption data conforms to the second degree kinetics model. In the isotherm studies, Langmuir and Freundlich isotherm models were applied and it was determined that the experimental data conformed to Langmuir isotherm model for all of the adsorbents. Batch desorption studies were made with H_2SO_4 solutions prepared at various concentrations. Adsorbents capacities were determined by using batch and continuous adsorption methods. In column studies, to determine the characteristic parameters of the column, Yoon-Nelson and Thomas models were applied. After the column adsorption, desorption studies were made using 2 M H_2SO_4 solution.

KEY WORDS

Boron adsorption
Sepiolite
Alumina
Fly ash
Slag

TEŞEKKÜR

Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Doktora Tezi olarak yaptığım bu çalışmada danışmanlığımı üstlenerek beni yönlendiren bilgi, anlayış ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Neşe Öztürk'e,

Teorik çalışmalarım sırasında yardımını gördüğüm Prof. Dr. M. Ercengiz Yıldırım'a,

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Araş. Gör. İlker Kıpçak ve Araş. Gör. T.Ennil Bektaş'a,

Çalışmalarım sırasında anlayış ve yardımını esirgemeyen, her an yanımda olan eşime ve aileme,

İlgi ve yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve elemanlarına,

Bu tez Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenen 200315038 nolu proje olanaklarından yararlanılarak yapılmıştır. Yaptıkları maddi destekten dolayı Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET v
SUMMARY vi
TEŞEKKÜR vii
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xvii

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. BOR ELEMENTİ 3
2.1 Bor Elementinin Genel Özellikleri 3
2.2 Bor Mineralleri 4
2.2.1 Boraks (Tinkal) 5
2.2.2 Tinkalkonit 5
2.2.3 Kernit (Razorit) 6
2.2.4 Kolemanit 6
2.2.5 Üleksit 6
2.2.6 Borik asit (Sasolit) 6
2.2.7 Probertit 7
2.3 Borun Kullanım Alanları 7
2.3.1 Cam ve cam elyafı sanayii 7
2.3.2 Temizleme ve beyazlatma sanayii 8
2.3.3 Seramik ve emaye sanayii 8
2.3.4 Tekstil sanayii 8
2.3.5 Metalurji sanayii 9
2.3.6 Tarım sanayi 9
2.3.7 Nükleer sanayi 9
2.4 Dünyada ve Türkiye'deki Bor Yatakları 9
2.5 Borun Çevresel Etkileri 10

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3. ADSORPSİYON 12
3.1 Adsorpsiyon Türleri 13
3.2 Adsorpsiyon İzotermleri 14
3.2.1 Langmuir izotermi 14
3.2.2 Freundlich izotermi 16
3.3 Çözeltiden Adsorpsiyon 17
3.4 Adsorpsiyon Dinamikleri 19
3.5 Adsorpsiyon Sistemleri Türleri 20
3.6 Sabit Yataklı Kolonlarda Adsorpsiyon 21
3.6.1 Thomas modeli 23
3.6.2 Yoon-Nelson modeli 23

4. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBAN TÜRLERİ VE GENEL ÖZELLİKLERİ 25
4.1 Sepiolit 25
4.2 Aktif Sepiolit 26
4.3 Alümina 27
4.4 Uçucu Kül 29
4.5 Cüruf 29

5. BOR GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR 31

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 35
6.1 Kesikli Adsorpsiyon Çalışması 35
6.1.1 pH'ın etkisinin belirlenmesi 38
6.1.2 Temas süresinin etkisinin belirlenmesi 38
6.1.3 Sıcaklığın etkisinin belirlenmesi 38
6.1.4 Adsorban dozunun etkisinin belirlenmesi 39
6.1.5 Derişimin etkisinin belirlenmesi 39

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.1.6 Yabancı iyon etkisinin belirlenmesi 39
6.1.7 Desorpsiyon çalışması 40
6.2 Kolonda Adsorpsiyon Çalışması 40

7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 42
7.1 Kesikli Adsorpsiyon Çalışması Bulguları 42
7.1.1 pH'ın etkisi ile ilgili bulgular ve tartışması 42
7.1.2 Temas süresinin etkisi ile ilgili bulgular ve tartışması 45
7.1.3 Adsorpsiyon dinamikleri ile ilgili bulgular ve tartışması 52
7.1.4 Sıcaklığın etkisi ile ilgili bulgular ve tartışması 59
7.1.5 Adsorban dozunun etkisi ile ilgili bulgular ve tartışması 66
7.1.6 Başlangıç derişiminin etkisi ile ilgili bulgular ve tartışması 69
7.1.7 Adsorpsiyon izoterm bulguları ve tartışması 74
7.1.8 Yabancı iyon etkisi ile ilgili bulgular ve tartışılması 82
7.1.9 Desorpsiyon çalışması bulguları ve tartışması 86
7.2 Kolonda Adsorpsiyon Çalışması Bulguları ve Tartışması 88

8. SONUÇ VE TARTIŞMA 103

9. KAYNAKLAR DİZİNİ 105

ÖZGEÇMİŞ 117

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
3.1	Çözeltiden katı adsorpsiyonu için tipik bir izoterm	17
3.2	Çözeltiden katı adsorpsiyonu için izotermlerin sınıflandırılması	18
3.3	Sabit yataklı adsorpsiyon kolonundan geçen çözelti hacmine karşı çıkış akımındaki çözünen derişiminin değişimi (Treybal, 1968)	22
4.1	Alüminanın yapısı	29
6.1	Sürekli deney sistemi	40
7.1	Sepiolit ve aktif sepiolit için pH'ın etkisi (20°C)	43
7.2	Alümina için pH'ın etkisi	44
7.3	Uçucu kül için pH'ın etkisi	44
7.4	Cüruf için pH'ın etkisi	45
7.5	Aktif sepiolit için temas süresinin etkisi (pH=10)	50
7.6	Alümina için temas süresinin etkisi (pH=9)	50
7.7	Uçucu kül için temas süresinin etkisi (pH=2)	51
7.8	Cüruf için temas süresinin etkisi (pH=9)	51
7.9	Aktif sepiolit için ikinci mertebe kinetik model (pH=10)	57
7.10	Alümina için ikinci mertebe kinetik model (pH=9)	57
7.11	Uçucu kül için ikinci mertebe kinetik model (pH=2)	57
7.12	Cüruf için ikinci mertebe kinetik model (pH=9)	58
7.13	Aktif sepiolit için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi (pH=10)	60
7.14	Sepiolit için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi (pH=10)	61
7.15	Alümina için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi (pH=9)	61
7.16	Uçucu kül için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi (pH=2)	62
7.17	Cüruf için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi (pH=9)	62
7.18	Aktif sepiolit için 1/T'ye karşı ln K grafiği (pH=10)	63
7.19	Sepiolit için 1/T'ye karşı ln K grafiği (pH=10)	63
7.20	Alümina için 1/T'ye karşı ln K grafiği (pH=9)	64
7.21	Uçucu kül için 1/T'ye karşı ln K grafiği (pH=2)	64
7.22	Cüruf için 1/T'ye karşı ln K grafiği (pH=9)	65
7.23	Sepiolit ve aktif sepiolit için adsorban dozunun etkisi (pH=10, 20°C)	67

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil		Sayfa
7.24	Alümina için adsorban dozunun etkisi (pH=9)	68
7.25	Uçucu kül için adsorban dozunun etkisi (pH=2)	68
7.26	Cüruf için adsorban dozunun etkisi (pH=9)	69
7.27	Aktif sepiolit için başlangıç derişiminin etkisi (pH=10)	72
7.28	Sepiolit için başlangıç derişiminin etkisi (pH=10)	72
7.29	Alümina için başlangıç derişiminin etkisi (pH=9)	73
7.30	Uçucu kül için başlangıç derişiminin etkisi (pH=2)	73
7.31	Cüruf için başlangıç derişiminin etkisi (pH=9)	74
7.32	Sepiolit ve aktif sepiolit için Langmuir izotermi (pH=10, 20°C)	77
7.33	Alümina için Langmuir izotermi (pH=9)	77
7.34	Uçucu kül için Langmuir izotermi (pH=2)	78
7.35	Cüruf için Langmuir izotermi (pH=9)	78
7.36	Sepiolit ve aktif sepiolit için Freundlich izotermi (pH=10, 20°C)	79
7.37	Alümina için Freundlich izotermi (pH=9, 20°C)	79
7.38	Uçucu kül için Freundlich izotermi (pH=2)	80
7.39	Cüruf için Freundlich izotermi (pH=9)	80
7.40	Aktif sepiolit için yabancı iyon etkisi (pH=10)	84
7.41	Alümina için yabancı iyon etkisi (pH=9)	84
7.42	Uçucu kül için yabancı iyon etkisi (pH=2)	85
7.43	Cüruf için yabancı iyon etkisi (pH=9)	85
7.44	Aktif sepiolit için kırılma eğrisi	92
7.45	Uçucu kül için kırılma eğrisi	92
7.46	Cüruf için kırılma eğrisi	93
7.47	Aktif sepiolit için t'ye karşı ln((Co/Ce)-1) grafiği	93
7.48	Aktif sepiolit için ln (Ce/(Co-Ce))'ye karşı t grafiği	94
7.49	Uçucu kül için t'ye karşı ln((Co/Ce)-1) grafiği	94
7.50	Uçucu kül için ln (Ce/(Co-Ce))'ye karşı t grafiği	95
7.51	Cüruf için t'ye karşı ln((Co/Ce)-1) grafiği	95

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil		Sayfa
7.52	Cüruf için ln (Ce/(Co-Ce))'ye karşı t grafiği	96
7.53	Aktif sepiolit için Thomas Modeli (pH=10)	97
7.54	Aktif sepiolit için Yoon-Nelson Modeli (pH=10)	97
7.55	Uçucu kül için Thomas Modeli (pH=2)	98
7.56	Uçucu kül için Yoon-Nelson Modeli (pH=2)	98
7.57	Cüruf için Thomas Modeli (pH=9)	99
7.58	Cüruf için Yoon-Nelson modeli (pH=9)	99
7.59	Aktif sepiolit için desorpsiyon grafiği	101
7.60	Uçucu kül için desorpsiyon grafiği	101
7.61	Cüruf için desorpsiyon grafiği	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge		Sayfa
2.1	Başlıca bor mineralleri	5
3.1	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	14
6.1	Deneyde kullanılan uçucu külün kimyasal bileşimi	36
6.2	Deneyde kullanılan cürufun kimyasal bileşimi	36
6.3	Deneyde kullanılan sepiolitin kimyasal bileşimi	37
7.1	Sepiolit ve aktif sepiolit için adsorpsiyon verimi üzerine pH'ın etkisi (20°C)	42
7.2	Alümina için adsorpsiyon verimi üzerine pH'ın etkisi	42
7.3	Uçucu kül için adsorpsiyon verimi üzerine pH'ın etkisi	43
7.4	Cüruf için adsorpsiyon verimi üzerine pH'ın etkisi	43
7.5	Aktif sepiolit için temas süresinin etkisi (pH=10)	46
7.6	Alümina için temas süresinin etkisi (pH=9)	47
7.7	Uçucu kül için temas süresinin etkisi (pH=2)	48
7.8	Cüruf için temas süresinin etkisi (pH=9)	49
7.9	Aktif sepiolit için kinetik çalışma sonuçları (pH=10)	53
7.10	Alümina için kinetik çalışma sonuçları (pH=9)	54
7.11	Uçucu kül için kinetik çalışma sonuçları (pH=2)	55
7.12	Cüruf için kinetik çalışma sonuçları (pH=9)	56
7.13	Aktif sepiolit için farklı sıcaklıklardaki ikinci mertebe hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge adsorpsiyon kapasiteleri	58
7.14	Çeşitli adsorbanlar için farklı sıcaklıklardaki ikinci mertebe hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge adsorpsiyon kapasiteleri	58
7.15	Sepiolit ve aktif sepiolit için adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi (pH=10)	59
7.16	Alümina için adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi (pH=9)	59
7.17	Uçucu kül için adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi (pH=2)	59

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge		Sayfa
7.18	Cüruf için adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi (pH=9)	60
7.19	Sepiolit ve aktif sepiolit için farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler	65
7.20	Çeşitli adsorbanlar için farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler	65
7.21	Sepiolit ve aktif sepiolit için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban dozunun etkisi	66
7.22	Alümina için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban dozunun etkisi	66
7.23	Uçucu kül için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban dozunun etkisi	67
7.24	Cüruf için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban dozunun etkisi	67
7.25	Aktif sepiolit ve sepiolit için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi	70
7.26	Alümina için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi	71
7.27	Uçucu kül için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi	71
7.28	Cüruf için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi	71
7.29	Aktif sepiolit ve sepiolit için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri	75
7.30	Alümina için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri	75
7.31	Uçucu kül için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri	76
7.32	Cüruf için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri	76
7.33	Çeşitli adsorbanlar için farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri ve ayırma faktörleri	81
7.34	Sepiolit ve aktif sepiolit için Langmuir sabitleri, Freundlich sabitleri ve ayırma faktörleri	81
7.35	Çeşitli adsorbanlar için farklı sıcaklıklardaki Freundlich sabitleri	81
7.36	Adsorpsiyon verimi üzerine yabancı iyon etkisi	83
7.37	Çeşitli adsorbanlar için kesikli desorpsiyon çalışması sonuçları	87
7.38	Aktif sepiolit için kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar	89

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge		Sayfa
7.39	Uçucu Kül için kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar	90
7.40	Cüruf için kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar	91
7.41	Çeşitli adsorbanlar için Thomas katsayıları, hesaplanan ve deneysel adsorpsiyon kapasiteleri	96
7.42	Çeşitli adsorbanlar için Yoon-Nelson katsayıları, hesaplanan ve deneysel kapasiteler	96
7.43	Aktive edilmiş sepiolit için kolon desorpsiyon verileri	100
7.44	Uçucu kül için kolon desorpsiyon verileri	100
7.45	Cüruf için kolon desorpsiyon verileri	100

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
b	Langmuir adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabit (L/mg)
C_o	Çözünenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)
C_e	Çözünenin denge derişimi (mg/L)
K	Adsorpsiyon denge sabiti
K_f	Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı (mg/g)
k_{Th}	Thomas hız sabiti (L/mg dk)
k_{YN}	Yoon-Nelson hız sabiti (1/dk)
k_1	Birinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
k_2	İkinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dk)
m	Adsorban kütlesi (g)
n	Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı
R	İdeal gaz sabiti
R^2	Regresyon katsayısı
R_L	Boyutsuz ayırma faktörü
T	Sıcaklık (°C, K)
t	Zaman (dk)
V	Kolondan geçen çözelti hacmi (L)
V_T	Adsorban yatağı doyduğu zaman toplanan çözelti hacmi (L)
q	Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_e	Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_o	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_m	Çok bileşenli sistemdeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
θ	Hacimsel akış hızı (L/dk)
ΔG^o	Adsorpsiyon serbest enerjisi (kcal/mol)
ΔH^o	Adsorpsiyon entalpisi (kcal/mol)
ΔS^o	Adsorpsiyon entropisi (kcal/mol K)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler	Açıklama
τ	Adsorplananın kırılma eğrisinde %50 adsorplanması için gerekli zaman (dk)

Kısaltmalar	Açıklama
A.B.D.	Amerika Birleşik Devletleri
cm	Santimetre
dk	Dakika
et al	Ve diğerleri
g	Gram
L	Litre
ln	Doğal logaritma
log	logaritma
M	Molar
m	Metre
mg	Miligram
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
vb.	Ve benzerleri
vd.	Ve diğerleri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bor, temizlik maddeleri üretiminden uzay teknolojisine kadar çok geniş bir alanda kullanılan bir madde olmasının yanısıra, dünyanın en büyük bor rezervlerinin Türkiye'de bulunması açısından da büyük önem taşımaktadır. Borun ileri teknoloji gerektiren endüstriyel alanlarda kullanımının gittikçe artması, hammadde olarak kullanımını ve değerini daha da artırmaktadır. Bor bileşiklerinin kullanımı yaygınlaştıkça beraberinde çevre problemlerini de getirmektedir. Borlu atıksular genelde bor içeriğine ve atıksuyun diğer özelliklerine göre çeşitlilik gösterir ve şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Bor madenleri ve tesislerinden kaynaklanan yüksek bor derişimli sular.
- Tesislerde ve arıtım tesislerinde biyolojik arıtıma giden sular.
- Termal sular.
- Nehir ve göllere karışan ve dolayısıyla sulama suyuna karışan düşük bor derişimli sular.
- Nükleer güç üretim tesislerinde düşük bor derişimli ama radyoaktif izotop içeren sular.

Sulardan ve atıksulardan bor giderimi için basit bir yöntem yoktur, ortamdaki bor derişimine bağlı olarak bir veya daha fazla yöntem kullanılabilir (Öztürk and Kavak, 2004 a). Bu yöntemler; kimyasal reaktiflerle çöktürme, anorganik sorbentlerle tutma, anyon değiştirici reçinelerle borat iyonunun sorpsiyonu, organik çözücülerle özütleme, elektrokimyasal yöntemler ve ters osmoz yöntemidir (Öztürk and Kavak, 2003; Simonnot et al., 2000). Geleneksel biyolojik arıtımın bor gideriminde etkisiz olduğu belirlenmiştir (Senkal and Bicak, 2003). Atıksuyun yapısına, son kullanım veya deşarj yerine bağlı olarak adsorpsiyon (yüzeyde soğurma), çöktürme ve iyon değişimi en çok uygulanan yöntemlerdir (Kalafatoğlu, 1998).

Adsorpsiyon son zamanlarda çok yönlü ve yaygın olarak kullanılan arıtım yöntemlerinden biridir (Öztürk and Kavak, 2004 b; Kavak and Öztürk, 2004 a). Adsorpsiyon yönteminin en önemli dezavantajı aktif karbon gibi pahalı adsorbanların kullanılmasıyla atıksu arıtım maliyetinin artmasıdır. Bu nedenle pek çok araştırmacı çalışmalarını ucuz adsorbanlara yöneltmiştir. Bu adsorbanlara örnek olarak uçucu kül, cüruf, lignin, yün, pirinç kabuğu, talaş, bataklık yosunu, killer, toprak, turba, kömür,

ayçiçeği küspesi, kırmızı çamur, kurutulmuş hayvan kemikleri, şeker kamışı verilebilir (Kavak and Öztürk, 2004 b). Çeşitli araştırmacılarca cüruf (Gupta et al., 2003; Curkovic et al., 2001; Agyei et al., 2000 a; Agyei et al., 2000 b; Dimitrova, 2002; Ortiz et al., 2001), uçucu kül (Rao et al., 2002; Kao et al., 2000; Lin and Chang, 2001; Viraraghavan and Alfaro, 1998; Ugurlu and Salman, 1998; Bayat, 2002; Khare et al, 1987; Ricou-Hoeffer et al., 2001; Nollet et al., 2003), hayvan kemikleri (Al-Asheh et al., 2002; Banat et al., 2000), pirinç kabukları (Ajmal et al., 2003; Daifullah et al., 2004), sepiolit (Rytwo et al., 2002; Sabah et al., 2002), kırmızı çamur (Altundoğan, et al., 2000), şeker kamışı tozu (Khattri and Singh, 1999); toprak ve killer (Arora et al., 2002; Goldberg et al., 1996; Keren and Sparks, 1994; Zerrari et al., 2001; Perkins, 1995) çeşitli kirleticilerin giderimi için kullanılmıştır.

Bu çalışmada sepiolit, aktif sepiolit, alümina, uçucu kül ve cürufla kesikli ve sürekli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak bor giderimi araştırılmıştır.

2. BOR ELEMENTİ

Periyodik sistemin III. grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan oluşur. Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir (Magara et al., 1998). Toprağın bor içeriği yaklaşık 10-20 ppm olmakla birlikte deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm aralığındadır. 150'den fazla mineralin bileşiminde yer almasına rağmen bor doğada serbest olarak bulunmaz, alkali boratlar veya borik asit şeklinde maden yatakları oluşturur (Taşçıoğlu, 1992; Özkan vd., 1997). Dünya bor rezervlerinin %70'ten fazlası ülkemizde bulunmaktadır (Sümer, 2004). Etibank tarafından yapılan arama, üretim ve zenginleştirme çalışmaları, ülkemizin bor rezervlerinin büyüklüğü, minerallerin dünya pazarlarında aranılan nitelikleri ve çeşitliliği açısından dünyada birinci sırada olduğunu göstermiştir (Okay, et al., 1985; Poslu ve Arslan, 1995). Türkiye, bor mineralleri ve rafine bor ürünleri üretiminde söz sahibidir. Kurulu olan tesislerde boratların büyük bir bölümü yıkama ve sınıflandırma gibi basit işlemler sonucu belirli bir B_2O_3 tenörüne getirilip konsantre olarak, diğer bir bölümü ise, çeşitli kimyasal işlemler sonucu rafine bor ürünleri haline getirilip satışa sunulmaktadır. Son yıllarda bor bileşiklerinden uç ürün elde etme çalışmaları başarıyla devam etmektedir (Erdoğan, 1998).

2.1 Bor Elementinin Genel Özellikleri

Bor kristali, elmastan sonra elementlerin en sertidir. Özgül ağırlığı 2,34 g/cm^3' tür. Sentetik olarak elde edilen elementel bor iki farklı şekilde olabilir. Kristal bor parlak siyah renkli, sert ve kırılgandır. Amorf bor siyah veya kahverengi toz şeklinde olup özgül ağırlığı 1,73 g/cm^3, erime noktası 2300°C, kaynama noktası 2550°C'dir. Oldukça yüksek bir erime ve kaynama noktasına sahip olması, elementin polimerik işlemlerde bor lifleri halinde kullanılmasını sağlar. Elde edilen bor lifleri yüksek gerilme ve eğilme mukavemetlerine sahiptirler ve sertlikleri oldukça fazla olup elmasın 10 değerini aldığı Mohs sertlik cetveline göre 9,3'tür. Bu özelliklerinden dolayı bor liflerinin endüstride oldukça yaygın kullanım sahaları vardır. Borun donuk bir metalik parlaklığı

vardır, elektriği iyi iletmez. Sıcaklık yükseldiğinde iletkenlik artar. Bor ve buna benzer davranış gösteren (silisyum, germanyum) maddelere yarı iletkenler denir.

Oda sıcaklığında, flor ve derişik nitrat asidi gibi kuvvetli yükseltgeyiciler bir yana bırakılırsa bor inerttir. Bunun yanında sodyum hidroksit ve sodyum nitrat gibi alkali yükseltgeyici karışımlar ile tepkime verir. Oksijene karşı ilgisi fazla olduğundan oksijenli bileşikleri indirger. Borun bütün tuzları elektron alıcıdır, bu nedenle de Lewis asidi özelliği gösterirler ve bazı organik tepkimelerde asit katalizörü olarak kullanılırlar. Yarı metallerin oksitleri genelde asidiktir ve bor oksitleri de aynı özelliktedirler. Bor oksit sulandırıldığında borik asidi oluşturur.

Bor, suda borik asit ve boraks iyonları halinde bulunur. Borik asit monobazik bir asit olup dayanıksızdır ve sulu çözeltide;

$$B(OH)_3+H_2O \rightarrow B(OH)^-_4+H^+ \qquad (2.1)$$

tepkimesini verir. Borik asit tuzları kompleks yapı gösterirler ve sulu ortamda BO_3^{3-} anyonu halinde bulunmazlar. Sulu ortamda borik asit derişimi yaklaşık 0,02 M'dan daha fazla olduğunda triborat iyonları oluşur (Balkı,1982).

$$2B(OH)_3+B(OH)^-_4 \rightarrow B_3O_3(OH)^-_4+3H_2O \qquad (2.2)$$

Bor derişimi 0,025 ile 0,6 M ve ortamın pH değeride 6-11 aralığında ise ortamda $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_5O_6(OH)_4^-$, $B_2O_3(OH)_6^{2-}$ ve $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ gibi poli anyonik türler bulunur.

Borik asit, çok zayıf bir asit olduğundan borat iyonları protonlarla benzerlik gösterirler. Borat tuzu çözeltileri birkaç iyonik tür içerdiği halde tetrahedral $B(OH)_4^-$ iyonları genellikle baskındır.

2.2 Bor Mineralleri

Bor mineralleri çeşitli endüstriyel ürünlerin üretimlerinde kullanılan malzemelerdir. Bor bileşikleri içinde ticari olarak en fazla önem taşıyanlar boratlardır. Kullanım alanlarında tüketimin hızlı artışı kadar, yeni kullanım alanlarının da günden güne artışı ve borun yakın gelecekte enerji üretim kaynağı olarak kullanılabilme olasılığı, bu

hammaddeye diğerleri arasında bir ayrıcalık kazandırır. Başlıca bor mineralleri ve kimyasal formülleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

Çizelge 2.1. Başlıca bor mineralleri

Mineral Adı	Kimyasal Formülü
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5H_2O$
Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$
Borik asit (Sasolit)	H_3BO_3
Probertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$

2.2.1 Boraks (Tinkal)

Kimyasal bileşimi $Na_2B_4O_7.10H_2O$ olan boraks %36,5 oranında B_2O_3 (bor oksit) içerir. Genellikle renksizdir ve saydamdır; içinde bulunabilen bazı maddelerden ötürü pembe, gri veya sarı da olabilir. Kristal haldeki sertliği 2-2,5; özgül ağırlığı 1,7 g/cm^3'tür. Boraks suyunu kolayca kaybederek tinkalkonite dönüşür, suda kolaylıkla çözünür ve çözünürlüğü çözeltinin sıcaklığının artması ile artar.

Dünyanın en büyük boraks yatakları Türkiye (Eskişehir'de) ve Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunur (Önem, 2000; Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

2.2.2 Tinkalkonit

Kimyasal bileşimi $Na_2B_4O_7.5H_2O$ olan tinkalkonit'in özgül ağırlığı 1,88'dir. Bor içeriği %14,8; B_2O_3 içeriği %47,8'dir. Tozlu tebeşir beyazı görünümündedir. Özbiçimli kristalleri bulunmaz. Kurak çöl ikliminin egemen olduğu bölgelerde, alkali su birikintilerinin kurumayan yüzeylerinde yaygın olarak bulunan bir mineraldir. Boraksın suyunu kaybetmesi veya kernitin su alması ile oluşur (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

2.2.3 Kernit (Razorit)

Formülü $Na_2B_4O_7.4H_2O$'dur. Bor oksiti %51 oranında içerir. Doğada renksiz, saydam ve iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3; özgül ağırlığı 1,95 g/cm^3'tür. Soğuk suda zorlukla çözünür. Türkiye'de, Eskişehir (Kırka)'da; dünyada, Arjantin ile A.B.D'de bulunur (Önem, 2000).

2.2.4 Kolemanit

Formülü $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$'dur. Bor içeriği %15,7; bor oksit içeriği %50,8'dir. Doğada renksiz ve saydamdır. Sertliği 4-4,5; özgül ağırlığı 2,42 g/cm^3'tür.

Suda yavaş, hidroklorik asitte (HCl) ise hızlı çözünür. Bor mineralleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de, Kütahya (Emet), Balıkesir (Bigadiç), Eskişehir (Kırka), Bursa (Mustafa Kemal Paşa), Kestelek köyünde ve A.B.D'de bulunur (Önem, 2000).

2.2.5 Üleksit

Kimyasal bileşimi $NaCaB_5O_9.8H_2O$'dur. %43 oranında bor oksit içerir. Sertliği 1, özgül ağırlığı 1,65 g/cm^3'tür. Tek ve büyük kristaller şeklinde bulunmaz. Daha çok ipek gibi ince kılcal iğnecik kümelerinden oluşmuş beyaz yumurtalar şeklinde bulunur. Bu görünümünden dolayı "pamuk yumağı" olarak adlandırılır. Genellikle kolemanit, probertit ve hidroborositle oluşur. Türkiye'de Eskişehir (Kırka), Kütahya (Emet) ve Balıkesir (Bigadiç) yöresinde ve Arjantin'de bulunur (Önem, 2000; Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

2.2.6 Borik asit (Sasolit)

Kimyasal bileşimi H_3BO_3 olan borik asit (sasolit)'in sertliği 1, özgül ağırlığı 1,48'dir. Bor içeriği % 17,5; B_2O_3 içeriği % 56,4 'dür. Küçük özbiçimli, beyaz ve yağlı parlak görünümlü kristaller şeklinde, doğal olarak amonyum tuzları ve kükürtle birlikte volkan bacalarında ve sıcak su kaynakları civarında bulunur. Endüstride genellikle yapay borik asit kolemanitten üretilir (Önem, 2000; Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

2.2.7 Probertit

Formülü $NaCaB_5O_9.5H_2O$'dur. Bor oksiti %49,6 oranında içerir. Doğada, kirli beyaz veya açık sarı renklerde, lifsi görünüşlüdür. Kristalleri 5 mm'den 5 cm'ye kadar uzayabilir. Türkiye'de, Bursa (Mustafa Kemal Paşa), Kestelek köyü çevresindeki üleksit yataklarında, diğer minerallerle birlikte bulunur. Ayrıca, Emet, Doğanlar ve İğdeköy'de, kalın tabakalar halinde mevcuttur. Dünyada sadece A.B.D'de önemli ölçüde bulunur (Önem, 2000).

2.3 Borun Kullanım Alanları

Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır (Erdoğan et al., 1998; Tunç et al., 2001). Üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır (Polat,1987). Bor ürünlerinin kullanılış miktarı ve şekline göre de aynı kullanım alanında tam karşıt etkiler sağlanabilir. Örneğin, patlayıcı maddelerin yapımında kullanıldığı gibi, yanmayı önleyici olarak da kullanılabilir. Bir başka örnek de tarım alanından verilebilir; bir yandan gübreye bitkileri besleyici olarak katılırken diğer yandan tarım ilaçlarına yabancı otları kurutucu olarak katılır (Sarıiz ve Nuhoğlu,1992).

Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı sanayiler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

2.3.1 Cam ve cam elyafı sanayii

Her türlü yalıtımdan bilişim sektörüne kadar çok çeşitli alanlarda, farklı amaçlar için kullanılan cam elyafının temel hammaddelerinden birini bor oluşturur. Günümüzde üretilen borun %40'ı cam ve cam elyafı sanayinde tüketilmektedir. Cam sanayinde bor aşağıdaki özelliklerinden dolayı kullanılır:

- Hammaddenin ergime noktasını düşürür.
- Ergimiş ortamın akmazlığını düşürür.
- Camın ısıl genleşme katsayısını düşürür.
- Camın kırılma indisini büyütür.
- Camın saydamlığını ve parlaklığını artırır.

- Kristalleşme eğilimini düşürür.
- Liflerin dayanıklılığını ve neme karşı direncini artırır (Acarkan, 2002).

2.3.2 Temizleme ve beyazlatma sanayii

Dünya bor tüketiminin yaklaşık %20'si sabun, deterjan gibi temizlik ürünlerinin üretimine yöneliktir. Bu sanayide aşağıdaki özelliklerinden dolayı kullanılır:

- Güçlü bir beyazlatıcıdır.
- Lekeleri çözer.
- pH'ı dengeler, suyu yumuşatır, yağları parçalar.
- Aktif oksijeni dengeler.
- Anti bakteriyeldir.

Bu özellikler sayesinde kumaş daha az yıpranır, renkleri solmaz. Çamaşırın yıkanma süresi düşer. Su tüketimi azalır. Makinalardaki çeliğin aşınması ve matlaşması azalır. Deterjanların %20-25'ini sodyum perborat oluşturur (Acarkan, 2002).

2.3.3 Seramik ve emaye sanayii

Bor, özellikle seramiklerin sırlanmasında ve emaye sanayiinde kullanılır. Bu sektör Türkiye'nin en çok bor tükettiği alanlardan birini oluşturmaktadır. Seramik sanayinde bor aşağıdaki özelliklerinden dolayı kullanılır:

- Sırın kıvamlılığını düşürür.
- Sırın yüzey gerilimini düşürür.
- Parlaklığı ve saydamlığı artırır (Acarkan, 2002).

2.3.4 Tekstil sanayii

Yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı, cam elyafı halinde, tekstil üretiminde kullanılır. Bunun yanısıra, kumaş boyalarını koruma özelliği de vardır (Acarkan, 2002).

2.3.5 Metalurji sanayii

Metalurjide bor aşağıdaki özelliklerinden dolayı kullanılır:

- Ergime sıcaklığını düşürür.
- Cürufun akışkanlığını artırır.
- Çeliği sertleştirir.
- Fırın tuğlalarının aşınmasını azaltır.

Bor, türevlerinin kendisinin veya çelik ile alaşımlarının yüksek sertliği nedeniyle aşındırıcı ve kesici aletlerde kullanılır. Son dönemlerde manyetik ayırıcılarda kullanılmasıyla devrim yaratan, sürekli yüksek manyetik alan oluşturan magnetlerin içinde nadir metallerin yanısıra bor da bulunmaktadır. Bor, kaplama sanayinde kullanılan elektrolitlerin oluşturulmasında ve lehimleme işlemlerinde de kullanılmaktadır (Acarkan, 2002).

2.3.6 Tarım sanayi

Borun tarım ürünleri üzerinde zıt yönlü etkisi vardır. Çok az miktardaki bor bitkilerin gelişmesine yardım eder. Bu nedenle gübrelere katılır. Fakat, borun fazlası bitkiler üzerinde öldürücü etki yapar. Bu özellikten yararlanılarak, bor yabani otlar ile mücadelede de kullanılmaktadır (Acarkan, 2002).

2.3.7 Nükleer sanayi

Bor izotopları nükleer tepkimelerin denetlenmesine yardımcı olur. Çünkü B^{10} ve B^{11} izotopları nötron absorplama özelliğine sahiptir. Nükleer enerji üretiminde bazı tip tepkime kaplarında soğutma suyuna borik asit ilave edilebilir. Nükleer tepkime kaplarında kullanılan kontrol çubukları %2 bor içeren çelik ve alüminyum alaşımından yapılmaktadır (Acarkan, 2002).

2.4 Dünyada ve Türkiye'deki Bor Yatakları

Bor mineralleri; bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit içeren minerallerdir. Türkiye'de yaygın olarak bulunan bor mineralleri, tinkal, kolemanit ve üleksit'dir.

Bilinen borat rezervleri dört ana bölgede toplanmıştır. Bunlar Emet, Bigadiç, Kırka ve Mustafa Kemalpaşa'dır (Şener and Özkara, 1988). Başlıca tinkal yatakları Eskişehir-Kırka'da, kolemanit yatakları Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kemalpaşa'da, üleksit yatakları ise Balıkesir-Bigadiç civarında bulunmaktadır. Türkiye'nin 800 milyon ton dolayında olan rezervinin, %64,4'ünü kolemanit, %31,8'ini tinkal, %3,7'sini üleksit mineralleri oluşturmaktadır. Bigadiç, Emet ve Kırka işletmelerinde modern anlamda zenginleştirme tesisleri, Kırka ve Bandırma'da zenginleştirilmiş bor minerallerini işleyerek boraks, boraks penta hidrat, boraks deka hidrat, susuz boraks ve borik asit üreten fabrikalar vardır. Kırka boraks işletmesi dünyanın en büyük doğal boraks yatağına sahiptir.

2.5 Borun Çevresel Etkileri

Bor, bitkilerin gelişmesi için gerekli bir elementtir. Fakat suda fazla bulunması halinde bitki gelişmesi için zararlı olur, hatta bitkiyi öldürür (Peak et al., 2003; Toner and Sparks, 1995; Hatcher and Bower, 1958; Goldberg, 1997; Badruk, 1998; Badruk, et al., 1999). Sulama suyunda borun 2 mg/L'den fazlası belirli bitkileri öldürür ve bazı bitkiler 1 mg/L gibi düşük dozlarda bile olumsuz etkilenebilir. İçme suları nadir olarak 1 mg/L'den daha çok bor içerir ve genellikle 0,1 mg/L'den daha küçük derişimler insan tüketimi için zararsız kabul edilebilir. Bor bazı sularda doğal olarak bulunabilir veya alıcı ortamlara endüstriyel atıksu ve temizleyici bileşenlerin karışmasıyla gelebilir. Deniz suyunda yaklaşık olarak 5 mg/L bor bulunur ve bu element diğer deniz suyu tuzları ile birlikte tuzlu körfezlerde bulunur (Standard Methods, 1985).

Türkiyedeki bor cevherleri kolemanit, üleksit ve tinkaldir. Borik asit, boraks ve sodyum perborat bu cevherlerden üretilir. Bu üretim sırasında atıklar alanlara boşaltılır ve bor bileşikleri yağmur suları ile çözünür ve çeşitli çevresel problemlere, özellikle de toprak kirliliğine neden olurlar. Bu bileşikler Pb, Cu, Co, Ni, Cd gibi ağır metallerle kompleksler oluşturarak toprağa ve yüzey sularına geçer. Böylece bu kompleksler çeşitli sağlık problemleri ve çevresel problemlere neden olurlar (Boncukcuoğlu et al., 2003).

Bor, doğal sular ve toprakta oldukça düşük derişimde olduğu halde, bitkilerin bu elemente karşı hassas olmaları ve toprakta biriken borun yıkanmasının da kolay

olamaması nedeniyle tarımsal ürünlere oldukça fazla zarar vermektedir (Kacar ve Katkat, 1998).

Hayvanlar için borik asit'in öldürücü dozajı değişik türlere göre vücudun kg'ı başına 1,2 ile 3,45 mg arasında değişmektedir. Balıkların çok yüksek bor derişimlerine bile dayandıklarına dair incelemeler de yapılmıştır (Balkı, 1982).

İnsanlarda ise büyük miktarlarda borun yutulması merkezi sinir sistemini etkileyebilir. Uzun süreli yutma "Borizm" olarak bilinen klinik sendromla sonuçlanabilir (Standard Methods, 1985).

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünebilir maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde tutunmasıdır. Diğer bir deyişle bir katının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Düz yüzeylerde adsorpsiyon daha az olur. Kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adını alır (Kayıkçı, 1989; McCabe at al., 1986; Doğan, 1989).

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiğinden, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi, yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG^o eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz veya sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi, yani adsorpsiyon entropisi ΔS^o'de eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin eksi işaretli olması eşitlik 3.1 uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin, yani adsorpsiyon entalpisi ΔH^o'ın daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir.

$$\Delta H^o = \Delta G^o + T\Delta S^o \qquad (3.1)$$

Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının ısı veren, yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır (Sarıkaya, 1993).

Adsorpsiyon sürecinin termodinamik parametreleri ΔG^o, ΔS^o ve ΔH^o aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanabilir:

$$\Delta G^o = -RT\ln K \qquad (3.2)$$

$$K = \text{Adsorplanan madde derişimi/Çözeltide kalan madde derişimi} \qquad (3.3)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \qquad (3.4)$$

Burada; R gaz sabiti, K denge sabiti, T sıcaklık, ΔG^o, ΔS^o ve ΔH^o sırasıyla serbest enerji değişimi, entropi değişimi ve entalpi değişimidir. 1/T'ye karşı ln K grafiğe geçirildiğinde eğim ve kesim noktasından sırasıyla ΔH^o ve ΔS^o hesaplanabilir.

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler, adsorban maddenin ve adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir. Adsorbanın özellikleri; yüzey alanı, gözenek yapısı, gözenek boyut dağılımı, parçacık büyüklüğü ve üretim sırasında yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplardır. Adsorplanan maddenin özellikleri; sıvı içerisindeki çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, moleküldeki fonksiyonel gruplar ve molekülün yapısıdır. Ortam karakteristiği; sıcaklık, pH ve ortamdaki diğer çözünmüş maddelerdir (Mutlu, 1998).

Adsorpsiyon işleminin; gazların gazlardan ayrılması, buharların gazlardan ayrılması, sıvıların renginin giderilmesi ve berraklaştırılması, çözeltilerden iyonların ayrılması, suyun sertliğinin giderilmesi, asılı taneciklerin ve çözünmüş zehirli maddelerin sıvılardan ayrılması gibi birçok kullanım alanları bulunmaktadır (Gül, 1992).

Adsorpsiyon işlemi birçok doğal biyolojik ve kimyasal süreçler için etkilidir ve adsorpsiyon işlemleri atıksu ve suların arıtılması için ve endüstriyel uygulamalarda aktif karbon ve sentetik reçineler gibi adsorbanlarla yaygın olarak kullanılmaktadır (Slejko, 1985).

3.1 Adsorpsiyon Türleri

Katı yüzeylerde meydana gelen adsorpsiyon olayları fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olarak iki gruba ayrılır. Gaz veya buhar katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman adsorplayıcı ile adsorplanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme veya kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelebilir. Bunlardan birincisi fiziksel adsorpsiyona (veya van der Waals adsorpsiyonu), ikincisi ise kimyasal adsorpsiyona karşılık gelir. Kimyasal adsorpsiyon, bir aktifleşme enerjisinin eşliğinde meydana geldiği için aktiflenmiş adsorpsiyon adını

da alır (Sarıkaya, 1993). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorban	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar	Kimyasal reaktif maddeler
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Tersinirlik	Çoğunlukla tersinir	Çoğunlukla tersinmez
Hız	Hızlı ve difüzyonla denetimli	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir
Entalpi	Daima ekzotermik yoğuşma ısısı mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik tepkime ısıları mertebesinde
Tabaka	Tek veya çok tabakalı	Tek tabakalı

3.2 Adsorpsiyon İzotermleri

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir (Mutlu, 1998). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda, dengeyi belirlemek amacıyla çeşitli matematiksel modeller türetilmiştir. Bu modellerden Langmuir ve Freundlich izotermleri izleyen alt bölümlerde verilmiştir.

3.2.1 Langmuir izotermi

1916 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir (Sarıkaya, 1993).

Langmuir, bir gazın bir katı yüzeyi tarafından adsorpsiyonunun tek tabakadan öteye gidemeyeceğini öne sürmüştür. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki varsayılabilir:

- Gazın yüzeyde tutulması.
- Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden uzaklaşması.

Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur (Yörükoğulları, 1997).

Langmuir izotermi oldukça idealleştirilmiş adsorpsiyon tiplerine karşılık gelir ve bu izoterm için türetme yapılırken yüzeyde adsorplanan gazın derişimi veya örtülmüş yüzey kesri, adsorplanan miktarın ölçüsü olarak kabul edilir. Türetmede şu varsayımlar yapılır:

- Katı yüzeyi sabit sayıda adsorpsiyon merkezi içerir ve her merkez sadece adsorplanmış bir molekülü tutar.
- Yüzey homojendir, gaz molekülleri için yüzeyin her noktasının etkinliği aynıdır.
- Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur. Bütün adsorpsiyon aynı mekanizmayla gerçekleşir.
- Adsorplanan gaz moleküllerinin yeri sabittir, yüzey üzerinde hareket etmezler.
- Adsorpsiyon ilk başladığında yüzeye çarpan her molekül yüzeyde tutulabilir, fakat adsorpsiyon ilerledikçe ancak yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller adsorbe edilebilirler (Noll et al., 1992).

Langmuir denklemi çözeltiden adsorpsiyon için uygulandığında, aşağıdaki denklem geçerlidir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_o b} + \frac{C_e}{q_o} \qquad (3.5)$$

Burada C_e, çözünen maddenin denge derişimi (mg/L); q_e, dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g); q_0, adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve b adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. C_e'ye karşı C_e/q_e lineer grafiği Langmuir izotermini tanımlar. Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu gösterir (Weber, 1972; Satterfield, 1980; Shoemaker et al., 1981).

Langmuir adsorpsiyon izoterminin uygun olup olmadığını belirlemek için boyutsuz ayırma faktörü (R_L) terimi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır:

$$R_L = 1/(1+bC_0) \qquad (3.6)$$

Burada, C_0: Çözünenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L) ve b: Langmuir sabiti'dir (L/mg). R_L'nin 0 ile 1 değeri arasında olması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu gösterir (Öztürk and Kavak, 2003; Daneshvar et al., 2002).

3.2.2 Freundlich izotermi

Freundlich bağıntısı adsorplanan madde miktarının çözeltideki madde derişimi ile ilişkisini vermektedir. Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanıldığı gibi, gazların adsorpsiyonu için de kullanılır (Satterfield, 1980).

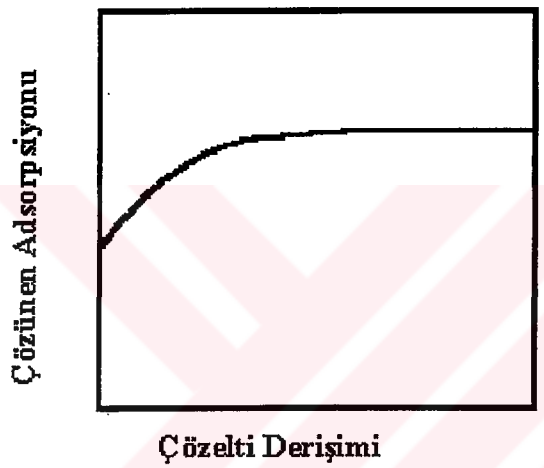
Freundlich, bir çözeltiden çözünmüş maddelerin bir adsorplayıcı tarafından bir molekül kalınlığında bir tabaka halinde adsorpsiyonu için aşağıdaki ifadeyi elde etmiştir.

$$\log q_e = \log K_f + (1/n)\log C_e \tag{3.7}$$

Burada K_f ve n Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayılarıdır. log *Ce'ye* karşı log *qe* grafiğe geçirildiğinde eğim ve kesim noktasından sırasıyla n ve K_f değerleri bulunur. Genelde K_f değeri arttıkça adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi artar (Sivaraj et al., 2001).

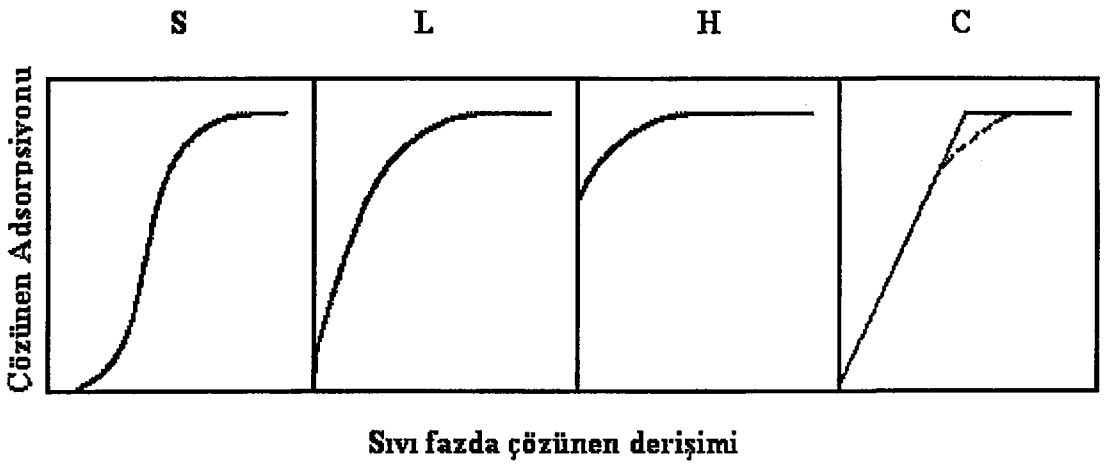
3.3 Çözeltiden Adsorpsiyon

Çözeltiden adsorpsiyonla ilgili ilk çalışmalar Freundlich tarafından yapılmıştır. İlk deneylerde genellikle sulu çözeltiler ve adsorban olarak da çeşitli tipte odun kömürü kullanılmıştır. Özellikle çözeltilerden katı çözünenin adsorpsiyonunda gözlenen en uygun izoterm Şekil 3.1'deki gibidir. Freundlich eşitliği düşük ve yüksek derişimlerde genelde iyi sonuç vermez, orta derişim aralığında kullanılır.



Şekil 3.1. Çözeltiden katı adsorpsiyonu için tipik bir izoterm.

Bir gazın katı tarafından adsorpsiyonunda izoterm, birim katı tarafından adsorplanan miktarı gösterir. Fakat çözelti adsorpsiyonunda yapılan ölçüm, çözeltideki derişim değişimidir. Çözelti derişiminden hesaplanan adsorpsiyon, "gözlenen", "seçimli" veya "karma" adsorpsiyon olarak ifade edilir. Giles tarafından gözlenen izotermler Şekil 3.2'de gösterildiği gibi başlıca dört tipe ayrılmıştır (Giles et al., 1960).



Şekil 3.2. Çözeltiden katı adsorpsiyonu için izotermlerin sınıflandırılması.

S tipi: Bu tür izotermlere şu hallerde rastlanır:

- Çözücünün kuvvetle adsorplandığı haller.
- Adsorbe tabakalar arasındaki çekim kuvvetlerinin büyük olduğu haller.
- Adsorplanan moleküllerin tek fonksiyonlu olduğu haller.

L(Langmuir) tipi: Bu izoterme yüzeydeki merkezlere çözücüden kuvvetli bir rekabet olmadığı hallerde rastlanır. Bu izoterme sahip sistemlerde adsorplanan moleküller doğrusal veya düzlemsel yapıda olup, S tipinin aksine ana eksenleri yüzeye paraleldir.

H tipi: Adsorplanan ile adsorban arasında kuvvetli bir eğilimin olduğu hallerde rastlanır. Bu izoterme sahip sistemlerde çözeltinin çok seyreltik olduğu hallerde bile kimyasal adsorpsiyon söz konusudur.

C tipi: Bu tür izoterm, çözelti ile adsorban arasında adsorplananın sabit paylaşımını gösterir ve özellikle tekstil elyafında gözlenir.

Çözeltiden adsorpsiyonda düşük derişimler için izoterm, sıcaklığın artmasıyla azalarak kendini gösterir. Yüksek derişimlerde ise izotermler aynı limit değere yaklaşır. Bunun nedeni, sıcaklık artıkça çözünen ile yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin zayıflamasıdır.

Bir madde yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha kuvvetle adsorplanır. Öte yandan yaklaşık olarak aynı yüzey gerilimli çözücülerde, çözünenin çözünürlüğünün artmasıyla adsorpsiyon azalır (Bayar, 2001).

3.4 Adsorpsiyon Dinamikleri

Adsorpsiyon işlergesini belirlemek için çeşitli kinetik modeller türetilmiştir (Gündoğan et al., 2004). Bu modellere örnek olarak birinci mertebe kinetik model ve ikinci mertebe kinetik model verilebilir. Birçok durumda birinci mertebe kinetik model (Lagergren eşitliği), temas süresinin tüm aralığında geçerli olmayıp genelde adsorpsiyon sürecinin başlangıcındaki bir süre için uygundur. Birinci mertebe kinetik model şöyle ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \tag{3.8}$$

t=0'da q=0 ve t=t'de q=q sınır koşulları kullanılarak eşitlik integre edilirse;

$$ln(q_e - q) = ln\, q_e - k_1 t \tag{3.9}$$

elde edilir. Burada, k_1 (1/dk): Birinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti, t (dk): zamandır. t'ye karşı $ln(q_e$-$q)$ grafiğe geçirildiğinde eğim ve kesim noktasından sırasıyla k_1 ve q_e elde edilir.

İkinci mertebe kinetik model ise adsorpsiyonun bütün aralığında geçerli olur ve hızı kontrol eden işlerge kimyasal adsorpsiyondur. İkinci mertebe kinetik model adsorpsiyon denge kapasitesine dayalıdır ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \tag{3.10}$$

t=0'da q=0 ve t=t'de q=q sınır koşulları kullanılarak eşitlik integre edilirse;

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \tag{3.11}$$

elde edilir ve düzenlenirse;

$$q = \frac{t}{1/k_2 q_e^{\,2} + t/q_e} \tag{3.12}$$

bulunur. Bu eşitliğin doğrusal şekli şöyledir:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^{\,2}} + \frac{t}{q_e} \tag{3.13}$$

Burada k_2 (g/mg dk): ikinci mertebe adsorpsiyonun hız sabitidir. t'ye karşı t/q grafiğe geçirildiğinde eğim ve kesim noktasından sırasıyla q_e ve k_2 elde edilir. (Aksu, 2001; Wu et al., 2001).

3.5 Adsorpsiyon Sistemleri Türleri

Adsorpsiyon sistemleri çalışma şekillerine göre kesikli ve sürekli olarak sınıflandırılır. Kesikli süreçlerde adsorban ve çözelti uygun bir tepkime kabında çözünen derişimini azaltmak için karıştırılır. İşlem sonunda kullanılan adsorban türüne göre tekrar kullanılacak duruma getirilebilir.

Pek çok sürekli adsorpsiyon düzenekleri sabit yataklı adsorpsiyon kolonları olarak çalıştırılır. Bu düzenekler büyük hacimdeki hem endüstriyel hem de evsel atıksuların arıtımında kullanılabilir. Sabit yataklı adsorplayıcılar tek kolon veya daha fazla kolon serileri halinde bulunabilir. Bu kolonlar aşağı veya yukarı doğru akışlı olarak çalıştırılır. Aşağı doğru akışlı olan düzenekte adsorpsiyon daha etkilidir. Yukarı doğru akışlı kolonlar sabit veya akışkan yataklı olarak çalıştırılabilir. Akışkan yataklı kolonlar sabit yataklı kolonlara göre daha avantajlıdır. Yukarı veya aşağı doğru akışlı kolonların seriler halinde olması, adsorban kullanımını optimize eder ve işletme maliyetini düşürür (Treybal, 1968).

3.6 Sabit Yataklı Kolonlarda Adsorpsiyon

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonundan geçen çözelti hacmine karşı çıkış akımındaki çözünen derişiminin değişimi Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

Bu şekle göre besleme çözeltisinin derişimi C_0'dır ve Şekil 3.3.a'ya göre kolondan çıkışta çözünenin sıvı içindeki başlangıç derişimi C_a'dır. Çözelti başlangıçta temiz adsorban yatağının içinden geçeceğinden yatağın üst kısmındaki adsorbanlar tarafından çözünen hızlı bir şekilde adsorplanır. Adsorpsiyon bölgesi aşağıya doğru kaydıkça, çıkış akımındaki çözünen derişimi de artarak C_b değerini alır (Şekil 3.3.b). Kolondan, Şekil 3.3.c'deki duruma gelinceye kadar çözelti geçtiğinde adsorpsiyon bölgesinin alt kısmı yatağın alt sınırına ulaşır ve çıkış akımındaki çözünen derişimi ilk kez önemli ölçüde artarak "kırılma noktasında" C_c değerine ulaşır. Çözelti geçmeye devam ettikçe çıkış akımındaki derişim hızla yükselerek C_d durumuna geldiğinde kolon, çözüneni adsorplama yönünden doygunluğa ulaşmış sayılabilir (Şekil 3.3.d). Böylece doygun bölgenin alt sınırı kolonun dibine erişmiştir. Çıkış akımında istenen standart aşıldığında adsorbanın rejenere edilmesi veya değiştirilmesi gerekecektir.

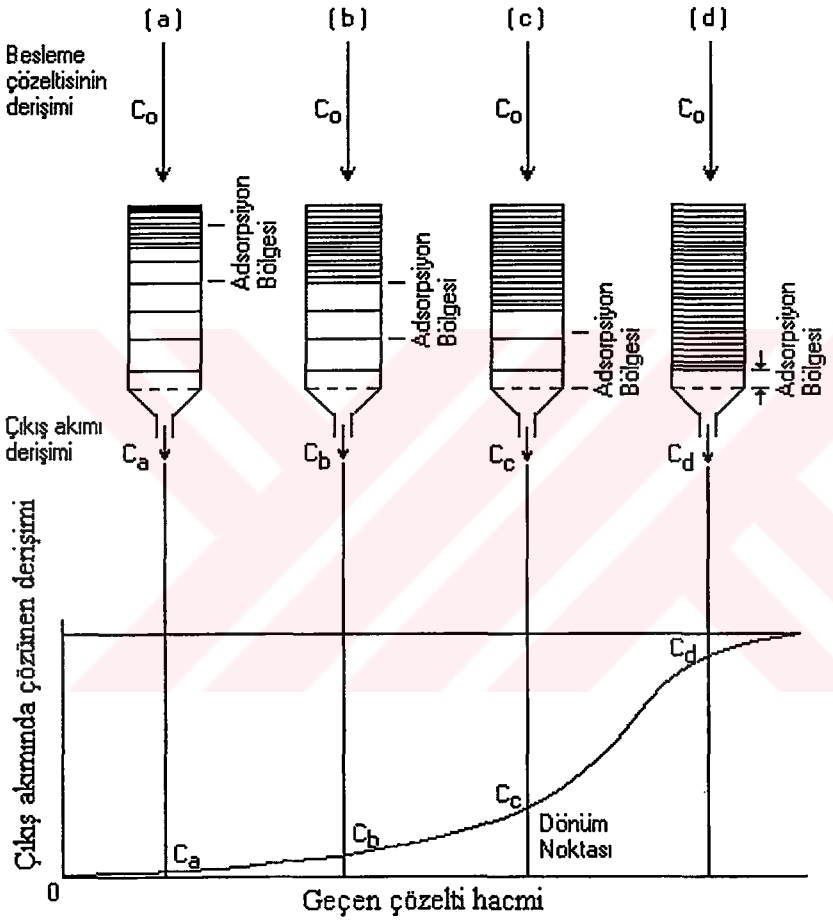
Sabit yataklı kolonda adsorpsiyon verimi kırılma eğrisi (dönüşül eğrisi, breakthrough eğrisi) ile belirlenir. Kırılma eğrisi çözeltiden uzaklaştırılan maddenin davranışını gösterir ve çoğunlukla adsorplanan maddenin derişimi (C_{ad}=başlangıç derişimi (C_0)–çıkış derişimi (C_e)); veya çıkış akımındaki derişiminin giriş derişimine oranı (C_e/C_0) zamanın veya kolondan çıkan çözelti hacminin fonksiyonu olarak ifade edilir. Kırılma eğrisinin altında kalan alan integrasyon yöntemi ile belirlenebilir. Adsorplanan madde derişimine karşı kolondan çıkan çözelti hacmi grafiğe geçirilerek maksimum kolon kapasitesi belirlenir. Belirli besleme derişiminde ve akış hızındaki toplam adsorpsiyon kapasitesi (q_o;mg/g) aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$q_o = \int_o^{V_T} \frac{(C_O - C_e)dV}{m} \tag{3.14}$$

Burada; V_T: yatak doyduğu zaman toplanan çözelti hacmi (L)

m: adsorban kütlesidir (g).

Sabit yataklı kolonda adsorpsiyon sürecinin gerçek hızı ve işlergesi, akışkan hızına ve beslemedeki çözünen derişimi yüksek olduğunda yatağın yüksekliğine bağlıdır. Çalışma sırasında kırılma noktasına ulaşma zamanı önemlidir ve bu zaman yatak yüksekliğinin azalması, adsorbanın tanecik boyutunun artması ve beslemedeki başlangıç derişiminin artmasıyla azalır (Treybal, 1968).



Şekil 3.3. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonundan geçen çözelti hacmine karşı çıkış akımındaki çözünen derişiminin değişimi (Treybal, 1968).

Kolonda adsorpsiyon sürecinin tasarımı kırılma eğrisinin veya derişim-zaman profilinin belirlenmesini gerektirir. Bu amaçla Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılabilir.

3.6.1 Thomas modeli

Thomas veya tepkime modeli kolon verimi için kullanılan modeller içinde en çok kullanılanlardan birisidir. Bu model, adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarının Langmuir modeline uyduğunu ve adsorpsiyon hızının ikinci mertebe tepkime kinetiği ile kontrol edildiği varsayımına dayanır ve şöyle ifade edilir:

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1 + exp\left[\frac{k_{Th}(q_o m - C_o V)}{\theta}\right]} \tag{3.15}$$

Burada; k_{Th}: Thomas hız sabiti (L/mg dk)

θ : Hacimsel akış hızı (L/dk)

V: Kolondan geçen çözelti hacmi (L)

Thomas modelinin doğrusallaştırılmış şekli ise şöyledir:

$$ln\left(\frac{C_o}{C_e} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_o m}{\theta} - \frac{k_{Th} C_o}{\theta} V \tag{3.16}$$

Kinetik katsayı k_{Th} ve yatağın adsorpsiyon kapasitesi q_o, t'ye ($t=V/\theta$) karşı $ln\left[\left(C_o/C_e\right) - 1\right]$ grafiğe geçirilerek elde edilebilir (Aksu and Gönen, 2004).

3.6.2 Yoon-Nelson modeli

Yoon-Nelson modeli hem diğer modellerden daha az karışıktır hem de adsorbanın karakteristiğiyle, adsorbanın türüyle ve adsorpsiyon yatağının özellikleriyle ilgili çok fazla detay gerektirmez. Yoon-Nelson modeli şöyle ifade edilebilir:

$$t = \tau + \frac{1}{k_{YN}} ln\left(\frac{C_e}{C_0 - C_e}\right) \tag{3.17}$$

Burada k_{YN}: hız sabiti (1/dk), τ: kırılma eğrisine göre adsorplanan maddenin %50 adsorplanması için gerekli zaman, t: kırılma noktasına karşılık gelen zamandır.

Teorik kırılma eğrisinin hesaplanması için k_{YN} ve τ parametrelerinin belirlenmesi gerekir. Bu parametreler deneysel veriler kullanılarak belirlenebilir. Bu yaklaşım $ln[C_e/(C_o - C_e)]$'e karşı t'nin grafiğini içerir. Bu grafikten model parametreleri k ve τ bulunur ve bu değerler kırılma eğrisini çizmek için kullanılır (Santhos et al., 2003). Eşitlik 3.17 t=τ'da %50 kırılmanın meydana gelmesine bağlı olarak türetilmiştir. Buna göre adsorpsiyon yatağı t=2τ'da doyar. Kırılma eğrisinin simetrik doğası nedeniyle, adsorban tarafından adsorplanan miktar, adsorpsiyon kolonuna 2τ süresi içinde giren toplam maddenin yarısıdır, böylece aşağıdaki eşitlik yazılabilir (Aksu and Gönen, 2004).

$$q_o = \frac{1}{2} C_o \theta(2\tau) = C_o \theta \tau \qquad (3.18)$$

4. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBAN TÜRLERİ VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Bütün katılar adsorban olarak düşünülebilir; buna rağmen endüstride kullanılan adsorban türleri oldukça kısıtlıdır. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, doğal zeolitler ve bazı metal filizleridir. Yapay katılar ise; silikajeller, yapay zeolitler, katalizörler ve bazı özel seramiklerdir. Adsorplama gücü fazla olan katılar süngeri andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Adsorbanların iç yüzey alanları dış yüzey alanlarından daha fazladır. Bir adsorbanın endüstriyel süreçlerde kullanılabilmesi için şu özellikleri taşıması istenir:

- Ucuz ve bol miktarda olmalı.
- Rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmeli.
- Fiziksel sağlamlığı olmalı.
- İstenmeyen maddelerle kimyasal tepkimelere girmemeli.
- Kapasitesi yüksek olmalı.
- Bir karışımdan belirli bir veya birkaç maddenin ayrılması isteniyorsa bu maddelere karşı seçicilik özelliği göstermeli.

Adsorplanan madde miktarı, adsorbanın yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Bu yüzden adsorbanların özgül yüzey alanlarının büyük olması istenir. Bu büyük özgül alanları sağlayabilmak için de, adsorbanların gözenekli yapıda olması gerekir. Adsorplanan maddelerin büyük bir kısmı gözeneklerin meydana getirdiği iç yüzey alanında adsorplanır. Bugün birçok ayırma ve saflaştırma işlemleri özel olarak geliştirilmiş adsorbanlarla yapılmaktadır (Doğan, 1989).

4.1 Sepiolit

Sepiolit, $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.8H_2O$ formülü ile ifade edilen, magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil mineralidir (Sabah ve Çelik, 1998). Sepiolit doğada saf olarak da rastlanmasına karşın genellikle diğer kil ve kil dışı minerallerle karışık halde bulunmaktadır. Saf halde iken beyaz olan sepiolit mineralinin rengi içerdiği safsızlıklara göre gri ve kirli beyaz renkleri arasında bulunmaktadır (Sarıkaya vd., 1985; Sarıkaya ve Çoşar, 1997). Levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir

bulunmaları, yataklarının çok özel şartlarda oluşması, dokusal özellikleri, yüksek özgül yüzey alanı ile adsorpsiyon özelliği, gözenekliliği, kristal yapısı ve bileşimine bağlı uygun nitelikli fizikokimyasal özellikleri bu minerali tüm dünyada değeri gittikçe artan bir hammadde konumuna getirmiştir (Anonim, 1996).

Sepiolit tabiatta iki değişik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; kompakt halde ve yumrular şeklinde olan, dış görünüşü deniz köpüğünü andıran ve günümüzde lületaşı adı ile bilinen α sepiolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller halinde bulunan β sepiolittir. Sınai sepiolit olarak bilinen β sepiolit doğada katmanımsı yatak şeklinde bulunur ve suda kolayca dağılır. Ülkemizde özellikle Eskişehir yöresine has bir sepiolit türü olan ve Konya-Yunak civarında da bulunur (Sarıiz ve Ayverdi, 1991).

4.2 Aktif Sepiolit

Aktivasyon ile sepiolitin kristal yapısında, fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinde değişimleri sağlamak mümkündür. Bunların sepiolitin sorpsiyon davranışına etkisi belirlenebilir. Diğer killerde olduğu gibi, sepiolitin özgül yüzey alanı ve gözenekliliği asit aktivasyonu ile değiştirilebilmektedir (İrkeç, 1993).

Asit ile aktifleştirme, mineralde zaten bulunan özelliklerin, mineralin tabakalı kristal yapısını bozmadan artırılması işlemidir. Sepiolit hidrojen iyonu tepkimesine çok hassas olduğundan, yüksek asitlik derecelerinde aktivasyon işleminden kaçınmak gerekir, böyle durumlarda sepiolitin yapısı bozulmaktadır.

Sepiolit mineralinin yüzey özellikleri bu mineralin adsorpsiyon kapasitesi ve katalitik davranışı açısından oldukça önemlidir. Asidik ve ısıl işlemlerle 500 m^2/g değerine kadar artırılabilinen yüzey alanı orijinal sepiolitte daha düşüktür. Bunun nedeni ise taneciklerin topaklaşması, orijinal mineraldeki safsızlıklar, dörtyüzlü ve sekizyüzlü tabakalardan birinin diğerinin yerini alması ve sekizyüzlü tabakalarda gözlenen boşluklardır. Asidik işlemle sepiolit mineralindeki safsızlıkların ve metal katyonlarının uzaklaştırılması ve proton değişimi sepiolitin yüzey alanını ve sahip olduğu asidik merkez sayısını artırmaktadır (Kıpçak, 1999).

Asit derişimi ve tepkime süresi, tepkime sonunda elde edilen ürünlerin yüzey alanı ve gözenek hacmini oldukça fazla etkilemektedir. Derişimi düşük bir asit çözeltisi ile yapılan çözündürme sonunda elde edilen katıdaki mikro ve mezo gözeneklerin sayısı

oldukça fazla olmaktadır. Asit derişiminin veya tepkime süresinin artırılması mikro ve mezo gözenek sayısının azalmasına, makro gözenek sayısının ise artmasına neden olmaktadır. Bu da yüzey alanının azalması anlamına gelir (Sabah ve Çelik, 1998).

4.3 Alümina

Alüminyum oksit (Al_2O_3) olarak bilinen alümina çeşitli kristal şekillerde bulunur (Suzuki, 1990). Doğada saf halde bulunan alümina, korendon olarak bilinir. α ve γ olmak üzere iki kristal şekle sahiptir. Alüminyum hidroksitin 500°C'ye kadar kalsinasyonu ile γ alümina, 1000°C'nin üzerinde kalsinasyonu ile α alümina elde edilir. Yüksek sıcaklıkta kalsine edilmiş, safsızlık bulunduran alüminanın kristal şekli β olarak gösterilir.

Alümina, alüminyum üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Alümina üretiminde en önemli kaynak, boksit cevheridir. Boksit; diyaspor, böhmit, hidrarjilit ve alümojel minerallerinin bir karışımıdır. Ayrıca boksit, silis, demir oksitler ve titanyum dioksit ile birlikte bulunur (Özdemir, 1990). Boksitten elde edilen alüminanın %90'dan fazlası alüminyum metali üretiminde geri kalan kısmı ise refrakter ve kimyasal maddeler yapımında kullanılmaktadır (Anonim, 1982).

Alümina üretimi günümüzde, asidik, elektrotermik ve bazik yöntemlerle yapılmaktadır. Asidik yöntemde, cevher asitte (H_2SO_4 veya HCl) çözülmekte elde edilen alüminyum tuzları çözeltiden alüminyum hidroksit olarak çöktürülmekte ve kalsinasyona tabi tutularak alümina elde edilmektedir. Bu arada silis cevheri bünyesinden ayrılmakta fakat demir oksit ve titanyum oksit çözeltiye geçmektedir. Alüminyum üretimi için alüminanın çok saf olması gerektiğinden asidik süreçler endüstriyel güncellik kazanamamıştır.

Elektrotermik yöntemde, alümina cevheri, indirgeyici bir element ile fırınlarda ısıtılır. Alüminanın sıvı olarak elde edildiği bu yöntemde, elektrik tüketimi çok fazladır.

Bazik yöntemler, günümüzde yaygın olarak kullanılan süreçlerdir. Bu yöntemde toz haline getirilmiş boksit, NaOH veya Na_2CO_3 ile, bir miktar katkı maddesi (kireç veya kireçtaşı) ilave edilerek işleme sokulur. Bu esnada CO_2 gazı çıkar, sodyum alüminat çözeltisi içinde, demir, titanyum ve kalsiyum oksitler kalıntı olarak kalırlar. SiO_2 ise amorf çözünmeyen sodyum silikoalüminat haline geçer.

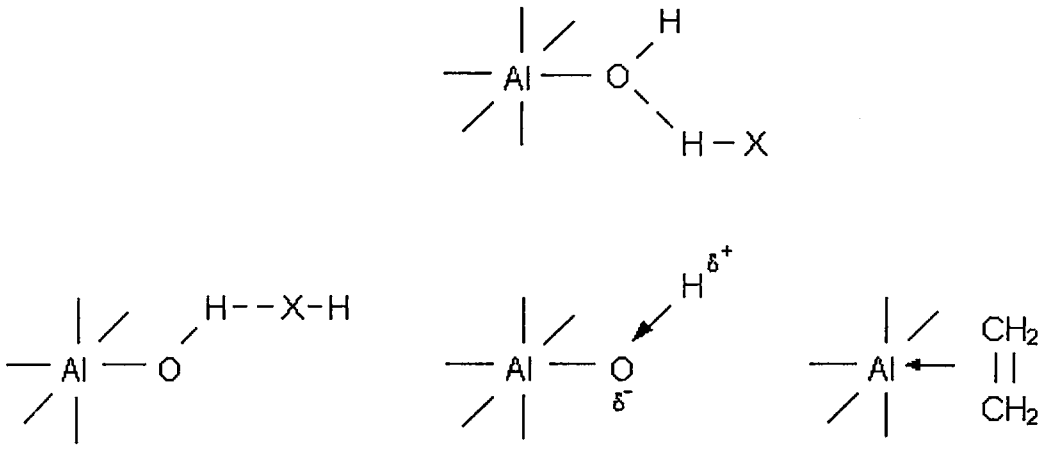
$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaAlO_2 + CO_2 \quad (4.1)$$

İlk ticari alümina üretimi 1888 yılında Karl Bayer tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yönteme göre alümina şu şekilde üretilmektedir: Boksit yüksek sıcaklık ve basınçta sodyum hidroksit ile çözündürülür. Oluşan sodyum alüminat süzülerek ayrılır. Sodyum alüminat hidroliz ile alüminyum hidroksit ve sodyum hidroksite ayrılır. Alüminyum hidroksitin çökmesi için alüminyum hidrat ilave edilir. Çöken karışım, kalsine edilerek alümina üretilir. Bu metotla elde edilen ürün %99,5 Al_2O_3 ve büyük bir kısmını Na_2O'in oluşturduğu safsızlıkları içerir.

Günümüzde alüminanın büyük bir kısmı, boksit cevherinden Bayer Metodu ile üretilmektedir. Bayer prosesi ile elde edilen ürünler, alüminyum hidrat, aktif alümina, levha alümina ve erimiş alüminadır. Boksitten üretilen alüminanın büyük bir kısmı alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Geriye kalan kısmı; aşındırıcı, seramik, refrakter, pigment üretiminde ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadır (Bayar, 2001).

Aktif alümina ise mono ve trihidrat alüminanın 400°C'nin üzerine ısıtılmasıyla üretilir ve gözenekli yapıda olduğu için adsorban olarak kullanılır (McKay, 1996). Alüminanın yüzeyi karışıktır. Yüzey, asidik olduğu kadar bazik karakterdeki merkezleri de içerir. Ayrıca bu merkezler yükseltgenme ve indirgenme özelliklerine de sahiptir. Alümina yüzeylerinin polaritesi nedeniyle gazların ve sıvıların kurutulmasında kullanılmaktadır (Ruthven, 1984).

Alümina güçlü bir adsorbandır. Hidrasyon ile yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla hidrojen bağı yapar. Elektron eksikliği olan alüminyum atomları elektron alabilir. Bu atomlar hidroksil grupları ve yüzeydeki oksijen atomları tarafından dipol-dipol çekim kuvvetiyle çekilir. Ayrıca zeolitler gibi kristal yapı özelliğine sahip değillerdir. Alüminanın yapısı Şekil 4.1'de verilmiştir (Fowlis,1995).



Şekil 4.1. Alüminanın yapısı.

4.4 Uçucu Kül

Uçucu kül; alümina, silisyum oksit, demir oksit ve kalsiyum oksitten oluşan ve kömürün yanmasıyla elde edilen artıktır (Gupta and Torres, 1998). Uçucu külün bileşenleri kömürün tipine ve yanma derecesine göre değişiklik gösterir. Bol bulunması ve maliyetinin olmaması nedeniyle uçucu kül son yıllarda pek çok araştırmacı tarafından atıksu arıtım çalışmalarında kullanılmıştır. Bu araştırmalar uçucu külün atıksulardan zararlı maddelerin giderimi için iyi bir adsorban olduğunu gösterir (Nollet et al., 2003).

4.5 Cüruf

Fırın cürufları genelde kömürün yanması veya metal filizlerinin fırınlarda arıtılması işleminin bir artığıdır. Bileşimindeki ana bileşenler genel olarak büyük oranda silisyum oksit, kalsiyum oksit, alümina ve magnezyum oksit gibi cam yapıcı oksitlerden oluşmaktadır (Kaya, 2003; Yazıcı, 1968). Endüstriyel atıklar içerisinde büyük gruplar oluşturan yüksek fırın cüruflarının ekonomik değerlendirilmesine yönelik çalışmalar gelişmiş batı ülkelerinde uzun yıllardan beri sürmektedir. Bol bulunması ve maliyetinin olmaması nedeniyle cürufta uçucu kül gibi son yıllarda pek çok araştırmacı tarafından atıksu arıtımında kullanılmıştır. Fırın cürufunun diğer kullanım alanları şöyledir:

- Çimento hammaddesi.
- Seramik hammaddesi.
- Aşınmaya dayanıklı madeni levhalar.
- Mineral hazırlama tesisleri.
- Kanalizasyon borularını içeren kanallar.
- Yüksek sıcaklık ve voltaj izolatörleri.
- Binaların dış yüzeyinde betondan yapılmış paneller.
- Asfalt malzemesi.
- Tamir işleri.

5. BOR GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Simav çayının bor kirliliği yönünden incelenmesi ve kirliliğe neden olan atıksuların adsorpsiyon ile arıtım yöntemlerinin araştırılması üzerine yapılan çalışmada Simav çayındaki bor kirliliğinin ölçülmesi ve bu kirliliğin giderilmesi için denemeler yapılmıştır. Yapılan denemeler sonunda Çay'a karışan sulardaki (drenaj suları) borun adsorpsiyon yolu ile belirli ölçülerde giderilebileceği anlaşılmıştır. Bu amaçla, özellikleri değişik aktif kömürler, Seydişehir alüminası, Eskişehir lületaşı, bentonit, kaolin ve Dowex 1x4 (anyon değiştirici reçine) gibi adsorbanlar kullanılmıştır. Bentonit ve kaolin dışındaki adsorbanların bor gideriminde etkin oldukları bulunmuştur. Sulu ortamdaki bor derişiminin artmasıyla adsorbanların bor adsorpsiyon veriminde azalma görülmüştür. Ortamdaki bor derişimi 5 mg/L'nin altında olduğunda; aktif karbonla %82, lületaşı ile %75, Dowex 1x4 ile %35,9 ve alümina ile de %26 oranında adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Ortamın bor derişimi 282 mg/L olduğunda ise bu değerler; aktif karbon için %5,67, lületaşı için %10,46, Dowex 1x4 için %3,9 ve alümina için de %4,4 olarak bulunmuştur. Borlu çözeltinin pH'ı ve bor derişimi, adsorpsiyon verimi üzerinde önemli iki etmendir (Balkı, 1982).

Peak vd., (2003) tarafından yapılan çalışmada sulu demir oksit üzerinde borik asit adsorpsiyonu çalışılmış ve maksimum bor adsorpsiyonunun pH 9,4'te olduğu (borik asidin pKa değeri) ve bu değerin üzerinde ise adsorpsiyonun hızla azaldığı vurgulanmıştır.

Goldberg vd., (1996) kaolinit ve montmorillonit gibi kil mineralleri ve iki toprak çeşidi üzerinde bor adsorpsiyonunu ve pH'ın adsorpsiyona etkisini araştırmışlardır. Tüm bu maddelerle bor adsorpsiyonunun pH 8-10 arasında maksimum olduğunu ve pH 10 değerinden sonra da azaldığını bulmuşlardır.

Bayar (2001) tarafından yapılan çalışmada sulu çözeltilerden adsorpsiyonla bor giderimi incelenmiş ve deney tasarım metodu uygulanmıştır. Deney tasarımında adsorban türü, pH ve sıcaklık parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Deney tasarımı sonucunda ise adsorban türü, pH ve sıcaklığın adsorpsiyonu etkilediği belirlenmiştir. Kesikli adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine uymuştur.

Öztürk vd., (2002) tarafından yapılan bir çalışmada sulu çözeltiden iyon değişimi ile bor giderimine çeşitli parametrelerin etkileri deney tasarımı yardımıyla belirlenmiştir.

İyon değiştirici reçine olarak Dowex 2x8 kullanılmıştır. F testi sonuçlarına göre iyon değişimine pH>derişim-pH>derişim>sıcaklık parametreleri sırasıyla etki etmiştir.

Öztürk ve Kavak'ın (2003) alümina ve aktif karbon kullanarak adsorpsiyonla bor giderimini inceledikleri bir çalışmada, adsorpsiyonu etkileyen parametreleri belirlemek için 2^3 tam faktöriyel deney tasarımı uygulanmıştır. Kesikli adsorpsiyon kapasiteleri alümina ve aktif karbon için sırasıyla 86,21 ve 166,67 mg/g olarak elde edilmiştir.

Öztürk ve Kavak (2004 a) tarafından yapılan çalışmada sepiolit ve aktif sepiolit kullanılarak sulu çözeltiden kesikli ve sürekli adsorpsiyon yöntemi araştırılmıştır. Bor giderimini etkileyen çeşitli parametrelerin etkileri ise deney tasarımı kullanılarak belirlenmiştir. Maksimum bor giderimi her iki adsorbanla da pH 10 ve 20°C'de elde edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon kapasiteleri sepiolit ve aktif sepiolit için sırasıyla 96,15 ve 178,57 mg/g olarak bulunmuştur. Kolonun karakteristik parametrelerini belirlemek için deneysel verilere Thomas ve Yoon-Nelson modelleri uygulanmıştır.

Everest ve Popiel (1956) ise borat veya borik asit çözeltilerinden bor adsorpsiyon veriminin, bazik pH'larda daha yüksek olduğunu bulmuşlardır (Balkı, 1982).

1961'de Materova bazik pH'larda gerçekleşen maksimum adsorpsiyonun, alkali pH'larda ortamda bol miktarda bulunan $B_4O_7^{2-}$ iyonundan ileri gelebileceğini savunmuştur (Balkı, 1982).

Richard W. Goeldner (1964) ise borlu suların buharlaştırılıp yeniden yoğunlaştırılması ve sonunda sıvının, içinde Raschig halkaları bulunan bir kolondan geçirilmesi ile bor derişiminin önemli ölçüde düşürülebileceğini belirtmiştir (Balkı, 1982).

Rainer Kluge ve Karlheinz Beer (1978)'de alüminyum hidroksit jeli ve killer (bentonit, sodyum bentonit ve kaolinit) veya değişik özelliklerdeki başka toprakların bor adsorpsiyonu için kullanılabileceklerini, ortamda bulunan sodyum, kalsiyum iyonları ve pH'ın adsorpsiyon verimi üzerine etkisini incelemişlerdir (Balkı, 1982).

Won-Wook ve Kennet Y. Chen (1979) ise suda bulunan boru, aktif karbon, aktif boksit ve aktif alümina kullanmak suretiyle adsorbe ederek gidermişlerdir (Balkı, 1982).

Türkiye'nin bor mineralleri kaynağı Bigadiç'in drenaj sularından bor giderimi için çeşitli metodların araştırılması için yapılan çalışmada (Okay et al., 1985) adsorban olarak α-selüloz, magnezyum oksit ve bor spesifik reçinesi Amberlite IRA-743 kullanılmıştır. Deneysel sonuçlara göre magnezyum oksit ile adsorpsiyon ve Amberlite

IRA-743 reçinesi ile iyon değişimi yöntemlerinin her ikisinin de drenaj sularından bor gideriminde etkili olduğu bulunmuştur. Çalışmaya göre α-selüloz minumum etkili adsorban olmakla birlikte, magnezyum oksit %85 giderim etkisi ile etkin olarak kullanılabilir, ama giderim sisteminde MgO'in yılda 18100 ton tüketimi ekonomik değildir. Bor spesifik reçinesi Amberlite IRA 743'ün amin bulunmayan formu dahi pahalı rejenerasyon basamakları dolayısıyla ekonomik değildir.

Şahin (1987) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise; bor iyonunun giderilebilmesi için kullanılan çeşitli metodlar arasında iyon değiştirme işleminin uygun bir yol olabileceği düşünülmüş, borik asit ve boraks artıklarındaki borun değişik şartlarda iyon değiştirici reçine kullanılarak giderilmesi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar için numuneler, Etibank Bandırma tesislerinden borik asit üretimi, boraks üretimi ve kalsinasyon işleminden ileri gelen üç ayrı bölümdeki sıvı artığın bir tankta karıştırılması suretiyle hazırlanmıştır. Deneylerde iç çapı 50 mm, kolon boyu 750 mm ve iç çapı 100 mm, kolon boyu 530 mm olan iki tip kolon kullanılmıştır. Çalışmada Amberlite XE 243 reçinesi kullanılmıştır. Sonuçta iyon değiştirme metodu ile borun giderilmesinde reçinenin tutma kapasitesine etki eden bazı faktörler belirlenmiş ve giriş derişiminin azalmasıyla tutma kapasitesinin küçülmekte olduğu bulunmuştur. Minumum kolon boyları çeşitli çaptaki kolon ve farklı giriş derişimleri için hesaplanmış ve hız arttıkça minumum kolon boyunun büyüdüğü bulunmuştur. Değişik giriş derişimleri için farklı hızlarda rejenerasyon zamanları hesap edilmiş ve hız arttıkça rejenerasyon zamanının azaldığı bulunmuştur.

Hatcher ve Bower (1958) tarafından yapılan çalışmada topraktan adsorplanan ve desorplanan bor arasındaki dengenin yaklaşık olarak Langmuir'in adsorpsiyon eşitliğiyle verilebileceği bulunmuştur. Thomas, Hiester ve Vermeulen kolondaki adsorpsiyon ve desorpsiyon dinamiğini tanımlamak için Langmuir'in eşitliğini kullanmışlardır. Sonuç olarak üç toprakla ve iki bor derişimi ile çalışılmış; teorik ve deneysel çalışmalar arasında iyi bir uyum gözlenmiştir.

Recepoğlu ve Beker (1991) tarafından Kızıldere jeotermal atık sularından bor giderimi çalışılmış ve bor spesifik reçinesi Amberlite IRA 743 kullanılmıştır. Reçine amin içermeyen formunda kullanılmış ve yüksek HCO_3^- içeriği ve yüksek pH (8,9)'ın giderim için optimum koşullar olduğu belirlenmiştir.

Topraklardaki bor adsorpsiyonu ve desorpsiyonu ile ilgili bir çalışmada ise bor adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu bulunmuştur (Matsi and Keramidas, 2001).

Bor adsorpsiyonuna klorür, nitrat, sülfat ve brom iyonlarının etkisinin incelendiği başka bir çalışmada ise bu iyonların bor adsorpsiyonunu az miktarda düşürdüğü belirlenmiştir (Jyo et al., 2001).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde adsorpsiyonla bor giderimi için uygulanan kesikli ve sürekli deneysel çalışmalara değinilecektir.

6.1 Kesikli Adsorpsiyon Çalışması

Adsorpsiyonla bor giderimi amacıyla yapılan bu çalışmada adsorban olarak, uçucu kül, cüruf, sepiolit, HCl ile aktifleştirilen sepiolit ve alümina kullanılmıştır.

Deneysel çalışmada kullanılan uçucu kül ve cüruf bir tekstil fabrikası kazanında Soma kömürünün yakılması sonucunda meydana gelen katı artıklardır. Uçucu kül ve cürufun kimyasal analizi (XRF) Anadolu Üniversitesi Seramik Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne yaptırılmıştır. Analizler sonucunda belirlenen kimyasal bileşimler Çizelge 6.1-6.2'de verilmiştir. Deneylerde kullanılan sepiolit Eskişehir yöresinden sağlanmış olup kimyasal analizi (XRF) Eskişehir Çimento Fabrikası laboratuvarında yaptırılmıştır ve bileşimi Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Cüruf, sepiolit ve aktif sepiolit'in yüzey alanlarının tayini Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü'ne yaptırılmış olup sırasıyla 18,13; 516,3 ve 519,06 m^2/g olarak belirlenmiştir. Adsorbanların yüzey alanları 77 K'de Nova 2200 cihazıyla N_2'nin adsorpsiyonu ile Langmuir eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

Deneylerde kullanılan γ alümina Merck firmasından sağlanmış olup, yüzey alanı 120-190 m^2/g'dır.

Çizelge 6.1. Deneyde kullanılan uçucu külün kimyasal bileşimi

(Kızdırma kaybı %29,65)

Bileşen	Miktar (Ağırlıkça %)
SiO_2	31,90
MgO	1,35
Al_2O_3	23,50
Fe_2O_3	4,76
CaO	6,29
TiO_2	0,54
Na_2O	0,35
K_2O	0,99
P_2O_5	0,17
Cr_2O_3	0,018
MnO	0,015
BaO	0,05
SO_4	1,62

Çizelge 6.2. Deneyde kullanılan cürufun kimyasal bileşimi

(Kızdırma kaybı %17,77)

Bileşen	Miktar (Ağırlıkça %)
SiO_2	36,86
MgO	1,57
Al_2O_3	26,08
Fe_2O_3	5,09
CaO	9,83
TiO_2	0,70
Na_2O	0,40
K_2O	0,97
P_2O_5	0,22
Cr_2O_3	0,031
MnO	0,021
BaO	0,06
SO_4	1,19

Çizelge 6.3. Deneyde kullanılan sepiolitin kimyasal bileşimi
(Kızdırma kaybı %13,9)

Bileşen	Miktar (Ağırlıkça %)
SiO_2	57,51
MgO	27,52
Al_2O_3	0,09
Fe_2O_3	0,03
CaO	0,9
TiO_2	0,01
Na_2O	0,02
K_2O	0,01

Deneylerde kullanılan aktif sepiolit, ham sepiolitin belirli miktarının (10 g) 400 ml 0,75 M HCl ile geri soğutucu altında, 75°C'de 4 saat süre ile aktivasyonu sonucunda elde edildi. Uçucu kül ve cüruf 250-400μm, sepiolitler 71-80μm, alümina 80-112μm tanecik boyutu aralığında kullanıldı.

Deneylere başlamadan önce tüm adsorbanlar 105°C'deki etüvde 2 saat kurutuldu ve porselen kapsüllerde desikatör içinde saklandı. Kalafatoğlu vd. (1998) tarafından bor bileşikleri üretim tesislerinin arıtımı üzerine yapılan çalışmada iki kademeli çöktürme sonucunda bor derişimi 621 mg/L değerine düşürüldüğünden ve Bayar (2001) tarafından yapılan adsorpsiyon deneylerinde 600 mg/L derişimiyle çalışıldığından çalışmada 600 mg/L bor içeren borik asit çözeltisi kullanıldı. Bu çözeltiden belirli miktarda adsorban içeren balon jojelere 50'şer mL ilave edildi. Deneylerde sıcaklığı sabit tutmak için MEMMERT marka çalkalayıcılı su banyosu (140 rpm) kullanıldı. 48 saat sonra çözeltiler santrifüjlendi. Berrak kısım alınarak seyreltme yapıldı ve bor derişimi Hach DR-2000 spektrofotometresi kullanılarak belirlendi ve adsorpsiyon verimi eşitlik 6.1 ile hesaplandı.

$$\%\text{Adsorpsiyon verimi} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \text{x} 100 \quad (6.1)$$

6.1.1 pH'ın etkisinin belirlenmesi

Bu çalışma farklı pH değerlerinin bor adsorpsiyonuna etkilerini gözlemek amacıyla yapıldı. Borik asit çözeltisinin pH'ını ayarlamak için 1M NaOH ve 1M HCl çözeltileri kullanıldı. pH 2-11 aralığında uçucu kül, cüruf ve alümina için 25, 35 ve 45°C'de; sepiolit ve aktif sepiolit için ise 20°C'de Bölüm 6.1'de verildiği gibi temas süresi 48 saat olacak şekilde kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılarak adsorpsiyon verimleri hesaplandı. Bayar (2001) tarafından yapılan çalışmada sepiolit ve aktif sepiolit için yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon verimlerinin azaldığı belirlendiğinden bu adsorbanlarla sadece 20°C'de çalışıldı.

6.1.2 Temas süresinin etkisinin belirlenmesi

Adsorbanların belirli miktarı ile (1 g) pH'ı ilgili adsorban için belirlenen optimum pH'a ayarlanan borik asit çözeltisi (600 mg B/L) farklı sıcaklıklarda temas ettirildi. Bayar (2001) tarafından yapılan çalışmada aktif sepiolitin adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek bulunduğundan sepiolit için temas süresinin etkisi incelenmemiştir. Deneyler aktif sepiolitle 20, 30, 40, 60°C ve diğer adsorbanlarla 25, 35, 45°C sıcaklıklarda yürütülmüştür. 5, 15, 30 dakika 1, 2, 3, 4, 5, 6,....24, 25, 27, 35 ve 48 saat sonunda alınan numuneler santrifüjlenerek analizleri yapıldı. Daha sonra çözeltide kalan bor derişimleri ve adsorpsiyon verimleri belirlendi. Bu derişim değerlerinin belirli bir süre sonunda sabit bir değer aldığı gözlendi. Bu süre deneylerde kullanılan adsorban madde için denge süresi olarak belirlendi. Her bir t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (q) ilk derişimden son derişim çıkarılıp 20'ye bölünerek (50 ml çözelti ve 1 g adsorban ile çalışıldığından) elde edildi. Denge süresine karşılık gelen q değeri q_e olarak alındı.

Adsorpsiyon işlergesini belirlemek için ise birinci mertebe kinetik model ve ikinci mertebe kinetik model deneysel verilere uygulandı.

6.1.3 Sıcaklığın etkisinin belirlenmesi

Uçucu kül, cüruf ve alümina (1 g) 25, 35 ,45°C'de; sepiolit ve aktif sepiolit ise (1 g) 20, 30, 40, 60°C'de ilgili adsorban için optimum pH değerlerindeki borik asit

çözeltisiyle 48 saat temas ettirilerek kesikli adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Adsorpsiyon verimleri Eşitlik 6.1 ve K denge sabiti Eşitlik 3.3 yardımıyla hesaplandı. Termodinamik parametreleri hesaplamak için ise 1/T'ye karşı ln K grafiğe geçirildi, eğim ve kesim noktasından ΔH^o ve ΔS^o, Eşitlik 3.2 yardımıyla da ΔG^o hesaplandı.

6.1.4 Adsorban dozunun etkisinin belirlenmesi

İlgili adsorban için optimum pH'daki borik asit çözeltisinden (600 mg B/L) 50 mL alınarak uçucu kül, cüruf ve alüminadan 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 g içeren polietilen şişelere ilave edilerek 25, 35 ve 45°C'de 48 saat temas süresinde kesikli adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Adsorpsiyon verimleri hesaplandı. Sepiolit ve aktif sepiolit için adsorban dozunun etkisi Bayar (2001) tarafından yapılan çalışmada incelenmiştir. Bu sonuçlar da bulgularda verilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verilerinden sepiolit ve aktif sepiolit için C_e'ye karşı C_e/q_e grafiğe geçirilerek Langmuir izotermi; log C_e'ye karşı log q_e grafiğe geçirilerek Freundlich adsorpsiyon izotermi çizildi ve izoterm sabitleri elde edildi.

6.1.5 Derişimin etkisinin belirlenmesi

10, 50, 250, 600, 1000 ve 1500 mg/L bor içeren borik asit çözeltileri hazırlandı ve pH değerleri ilgili adsorban için optimum değere ayarlandı. Adsorbanların belirli miktarları (1 g) ve 50 mL çözelti ile aktif sepiolit ve sepiolit için 20, 30, 40 ve 60°C'de ve diğer adsorbanlar için 25, 35, 45°C'de 48 saat temas süresinde kesikli adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Elde edilen verilerden yararlanılarak uçucu kül, cüruf ve alümina için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermleri çizildi ve adsorpsiyon verimleri elde edildi.

6.1.6 Yabancı iyon etkisinin belirlenmesi

Borlu sularda en çok bulunan iyonlar SO_4^{2-}, Na^+, Ca^{2+} olduğundan Na_2SO_4 ve $CaCl_2$ tuzlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkileri çalışıldı. Bu amaçla 25°C'de, pH'ı ilgili adsorban için belirlenen optimum pH'a ayarlanan borik asit çözeltisi ile (600 mg

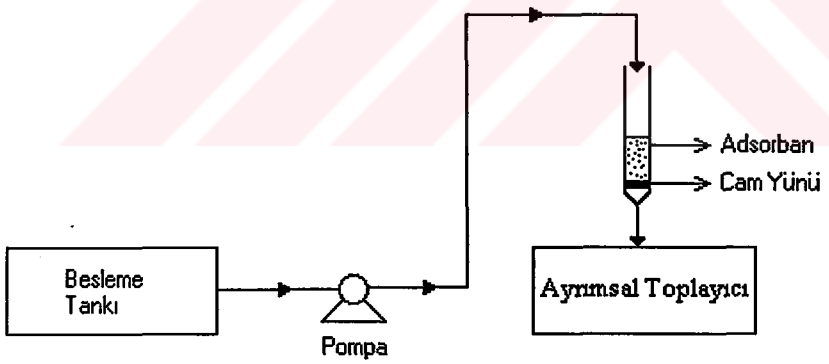
B/L) 1'er gram adsorban kullanılarak 48 saat temas süresinde 25°C sıcaklıkta kesikli adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Deneyler (1 ve 10 M) Na_2SO_4, (2,5 ve 25 M) $CaCl_2$ çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi ve adsorpsiyon verimleri elde edildi.

6.1.7 Desorpsiyon çalışması

Belirli miktarlardaki adsorbanlarla (1 g) 50 mL 600 mg/L bor içeren ilgili adsorban için optimum pH'taki borik asit çözeltisi kullanılarak 25°C'de kesikli adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Daha sonra adsorbanlar 0,1; 0,5; 1; 2 ve 3 M, 50 mL H_2SO_4 çözeltisi ile 25°C'de 2 saat çalkalayıcılı su banyosunda temas ettirilerek santrifüjlendi ve berrak kısım analiz edilerek desorpsiyon verimleri elde edildi.

6.2 Kolonda Adsorpsiyon Çalışması

Kolonda adsorpsiyon çalışmasında kullanılan sürekli deney sistemi Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Sürekli deney sistemi.

0,7 cm iç çapında ve 15 cm uzunluğunda cam kolon 4,1 cm yatak yüksekliğinde ilgili adsorbanla doldurudu. Kolonda adsorpsiyon deneyleri uçucu kül (1,2 g), cüruf (0,6 g), aktif sepiolit (0,5 g) ile 25°C'de ve ilgili adsorban için optimum pH'ta gerçekleştirildi. Sepiolite göre aktif sepiolit daha etkin olduğundan sepiolitle kolon da adsorpsiyon deneyleri yapılmadı. Alüminanın tane boyutu kolonda çalışmaya uygun olmadığından bu adsorbanla da kolonda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilemedi.

Borik asit çözeltisi (600 mg/L bor içeren) peristaltik pompa kullanılarak (ATTO SJ 1211 model) aşağı akışlı olarak kolona beslendi. Akış hızları aktif sepiolit için 0,15 mL/dk, uçucu kül için 3 mL/dk ve cüruf için 1,75 mL/dk olarak ölçüldü. Kırılma eğrisini elde etmek için çıkış akımları 1,5 cm^3 kesimler halinde (spectra/chrom CF-1) ayrımsal toplayıcı ile toplandı ve analiz edildi. Kolon çalışmalarına kolon doygunluğa erişinceye kadar devam edildi. Kolondan geçen çözelti hacmine (V) karşılık çözeltide kalan bor derişimi (C_e) grafiğe geçirilerek grafiksel integrasyonla kırılma kapasitesi ve toplam kapasite değerleri belirlendi. Sürekli adsorpsiyon için t'ye karşı $ln\left[\left(C_o/C_e\right)-1\right]$ grafiğe geçirildi ve doğrunun eğiminden Thomas kinetik katsayısı (k_{Th}) ve kesim noktasından ise adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı. Ayrıca $ln[C_e/(C_o-C_e)]$'ye karşı t grafiğe geçirilerek eğimden Yoon-Nelson kinetik katsayısı (k_{YN}), kesim noktasından τ ve eşitlik 3.18 yardımıyla da adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı.

Kolon adsorpsiyonundan sonra desorpsiyon çalışmaları 25°C'de gerçekleştirildi. 25°C'de ve optimum pH değerlerinde adsorplanan bor 2 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak desorplandı. Akış hızları aktif sepiolit için 0,15 ml/dk, uçucu kül için 3 ml/dk ve cüruf için 1,75 ml/dk olarak ölçüldü.

7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde kesikli ve sürekli adsorpsiyon yöntemiyle çeşitli adsorbanlar kullanılarak bor giderimi için elde edilen deneysel bulgular ve tartışılması yer almaktadır.

7.1. Kesikli Adsorpsiyon Çalışması Bulguları

İzleyen alt bölümlerde kesikli adsorpsiyona etki eden parametrelerin etkisiyle ilgili bulgular ve tartışması verilmiştir.

7.1.1 pH'ın etkisi ile ilgili bulgular ve tartışması

Sepiolit, aktif sepiolit, alümina, uçucu kül ve cüruf için Çizelge 7.1-7.4 ve Şekil 7.1-7.4'te çeşitli pH değerlerinin bor adsorpsiyonuna etkisi gösterilmiştir.

Çizelge 7.1. Sepiolit ve aktif sepiolit için adsorpsiyon verimi üzerine pH'ın etkisi (20°C)

pH	C_e(mg/L)		Adsorpsiyon verimi (%)	
	Aktif sepiolit	Sepiolit	Aktif sepiolit	Sepiolit
2	410	500	32	17
4	270	450	55	25
6	190	400	68	33
7	150	330	75	45
8	90	240	85	60
9	60	150	90	75
10	25	60	96	90

Çizelge 7.2. Alümina için adsorpsiyon verimi üzerine pH'ın etkisi

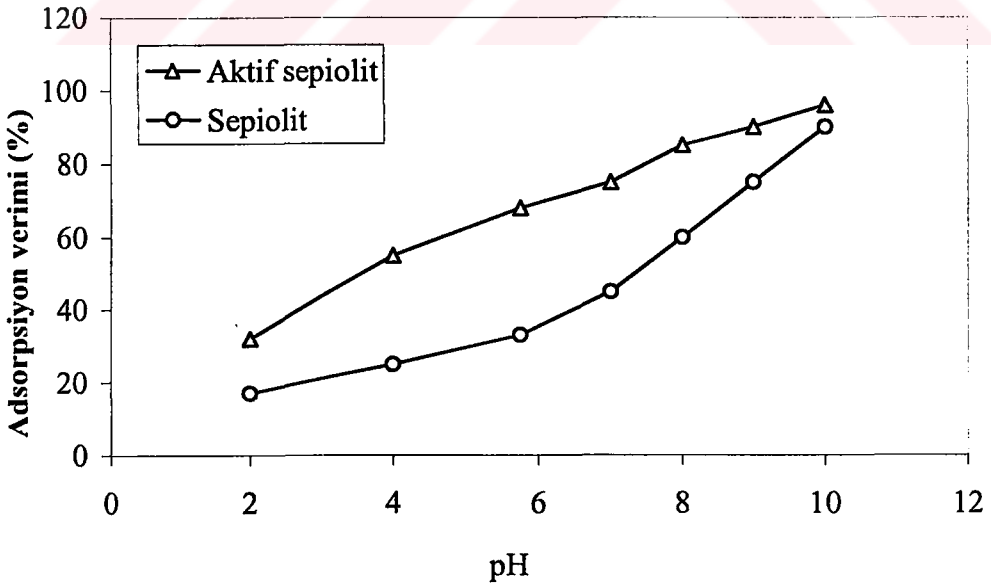
pH	C_e(mg/L)			Adsorpsiyon verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
3	360	420	480	40	30	20
5	330	390	450	45	35	25
6	300	370	420	50	38	30
7	270	330	390	55	45	35
8	240	300	370	60	50	38
9	210	250	350	65	58	42
11	300	330	420	50	45	30

Çizelge 7.3. Uçucu kül için adsorpsiyon verimi üzerine pH'ın etkisi

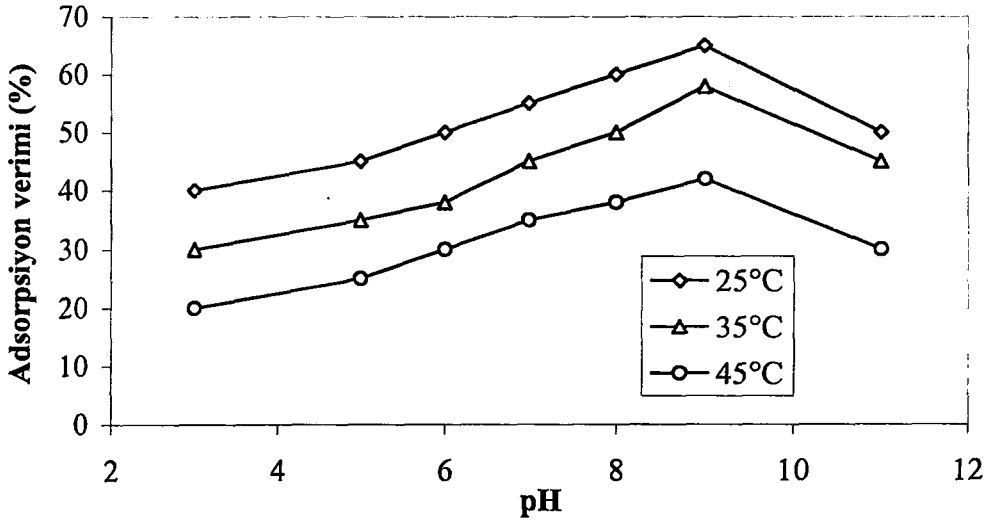
pH	C_e(mg/L)			Adsorpsiyon verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
2	230	280	370	62	53	38
3	250	300	390	58	50	35
6	300	330	420	50	45	30
7	330	360	450	45	40	25
8	360	390	480	40	35	20
9	330	360	450	45	40	25
11	300	330	420	50	45	30

Çizelge 7.4. Cüruf için adsorpsiyon verimi üzerine pH'ın etkisi

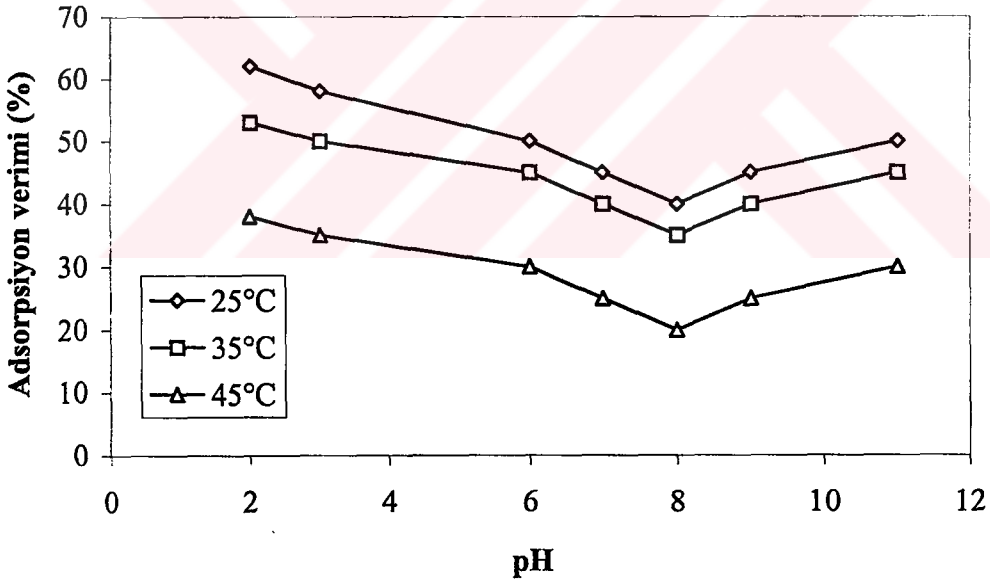
pH	C_e(mg/L)			Adsorpsiyon verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
3	510	540	550	15	10	8
5	470	510	530	22	15	12
6	440	490	510	27	18	15
7	420	475	490	30	21	18
8	390	450	480	35	25	20
9	350	440	470	42	27	22
11	420	480	500	30	20	17



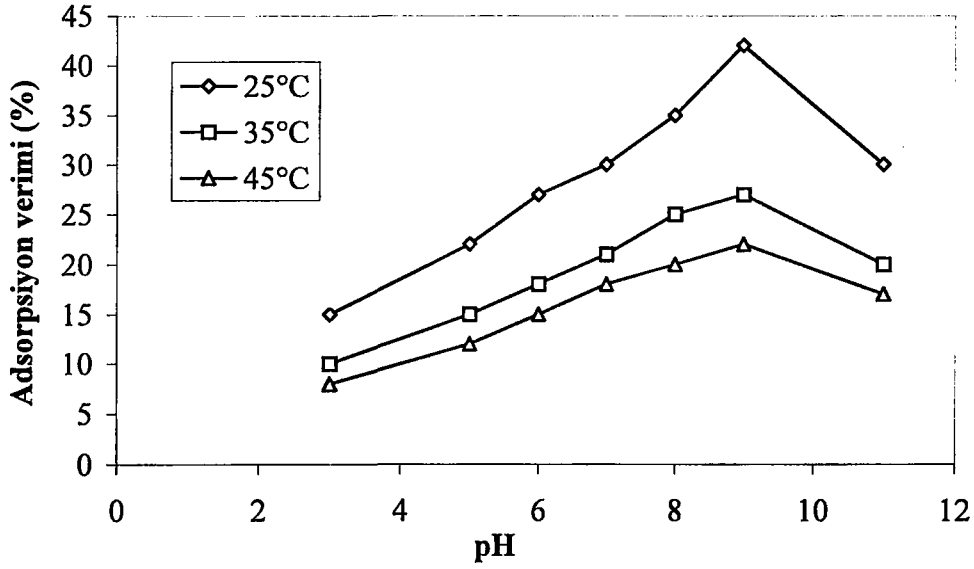
Şekil 7.1. Sepiolit ve aktif sepiolit için pH'ın etkisi (20°C).



Şekil 7.2. Alümina için pH'ın etkisi.



Şekil 7.3. Uçucu kül için pH'ın etkisi.



Şekil 7.4. Cüruf için pH'ın etkisi.

Şekil 7.1-7.4 incelendiğinde alümina ve cüruf ile pH 9'da sepiolit ve aktif sepiolitlerle pH 10'da ve uçucu külle pH 2'de maksimum adsorpsiyon gözlenmiştir.

Genel olarak yüksek pH'larda gözlenen maksimum adsorpsiyonun nedeni ortamda borat anyonlarının bol bulunmasından kaynaklanabilir. Uçucu kül ve cürufun kimyasal bileşimleri benzer olmasına rağmen adsorpsiyona pH'ın etkisi farklı olmuştur. Bu da uçucu kül ve cürufun kızdırma kayıplarının farklı olmasıyla açıklanabilir.

7.1.2 Temas süresinin etkisi ile ilgili bulgular ve tartışması

Çizelge 7.5-7.8 ve Şekil 7.5-7.8'de kullanılan adsorbanlar için temas süresinin bor adsorpsiyonuna etkisi gösterilmiştir.

Çizelge 7.5. Aktif sepiolit için temas süresinin etkisi (pH=10)

t (dk)	C_e (mg/L)				Adsorpsiyon Verimi (%)			
	20°C	30°C	40°C	60°C	20°C	30°C	40°C	60°C
5	540	570	580	590	10	5	3	2
15	500	518	550	570	17	14	8	5
30	480	530	530	550	20	12	12	8
60	460	480	500	520	23	20	17	13
120	450	471	480	491	25	22	20	18
180	430	450	460	480	28	25	23	20
240	400	430	450	450	33	28	25	25
300	350	400	440	450	42	33	27	25
360	330	370	430	450	45	38	28	25
420	300	350	420	450	50	42	30	25
480	250	300	420	450	58	50	30	25
540	200	280	420	450	67	53	30	25
600	180	260	420	450	70	57	30	25
960	150	250	420	450	75	58	30	25
1320	100	240	420	450	83	60	30	25
1440	80	240	420	450	87	60	30	25
1500	60	240	420	450	90	60	30	25
1620	25	240	420	450	96	60	30	25
2100	25	240	420	450	96	60	30	25
2880	25	240	420	450	96	60	30	25

Çizelge 7.6. Alümina için temas süresinin etkisi (pH=9)

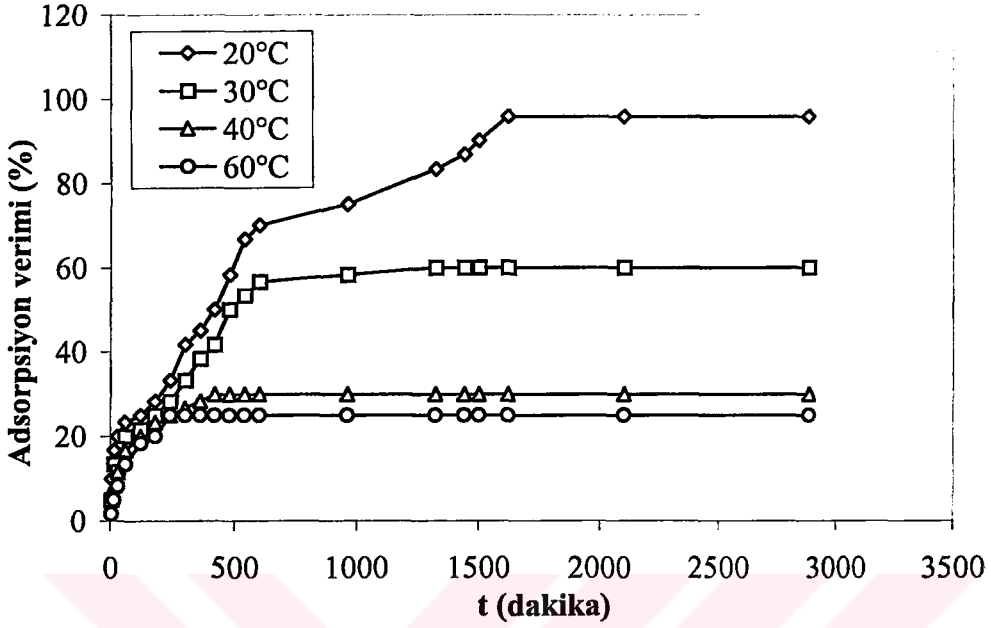
t (dk)	C_e (mg/L)			Adsorpsiyon Verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
5	550	570	590	8	5	2
15	500	530	580	17	12	3
30	480	500	570	20	17	5
60	460	480	560	23	20	7
120	440	470	520	27	22	13
180	400	450	500	33	25	17
240	380	430	490	37	28	18
300	360	400	470	40	33	22
360	350	380	450	42	37	25
420	340	360	440	43	40	27
480	330	350	400	45	42	33
540	320	330	380	47	45	37
600	300	320	350	50	47	42
960	250	270	350	58	55	42
1320	220	250	350	63	58	42
1440	210	250	350	65	58	42
1500	210	250	350	65	58	42
1620	210	250	350	65	58	42
2100	210	250	350	65	58	42
2880	210	250	350	65	58	42

Çizelge 7.7. Uçucu kül için temas süresinin etkisi (pH=2)

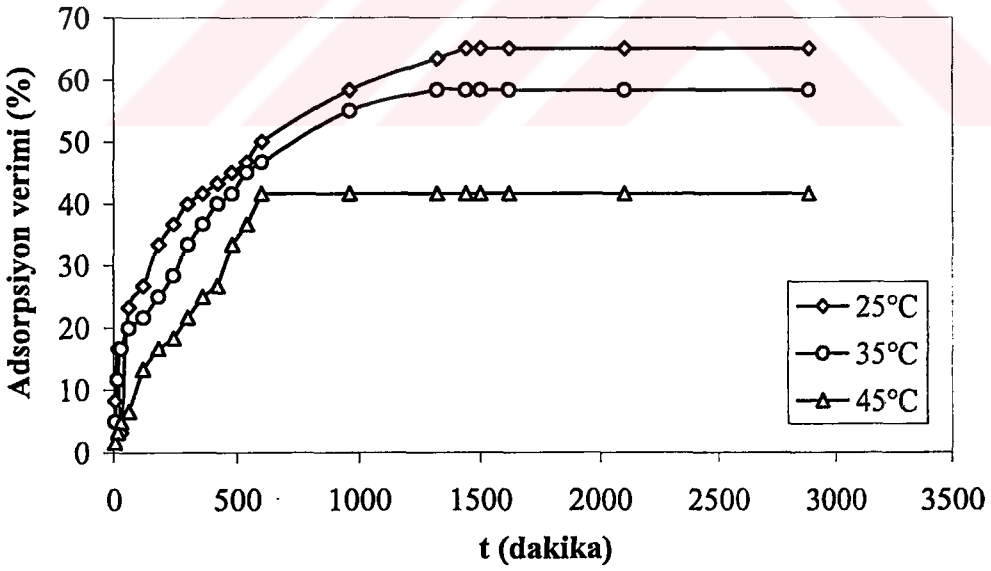
t (dk)	C_e (mg/L)			Adsorpsiyon Verimi (%)		
	25°C	35°	45°C	25°C	35°C	45°C
5	560	570	590	7	5	2
15	520	550	580	13	8	3
30	500	530	570	17	12	5
60	480	520	560	20	13	7
120	460	500	540	23	17	10
180	440	480	520	27	20	13
240	400	460	510	33	23	15
300	380	440	480	37	27	20
360	360	430	460	40	28	23
420	350	400	450	42	33	25
480	330	380	430	45	37	28
540	320	370	420	47	38	30
600	300	350	400	50	42	38
960	250	300	370	58	50	38
1320	240	280	370	60	53	38
1440	230	280	370	62	53	38
1500	230	280	370	62	53	38
1620	230	280	370	62	53	38
2100	230	280	370	62	53	38
2880	230	280	370	62	53	38

Çizelge 7.8. Cüruf için temas süresinin etkisi (pH=9)

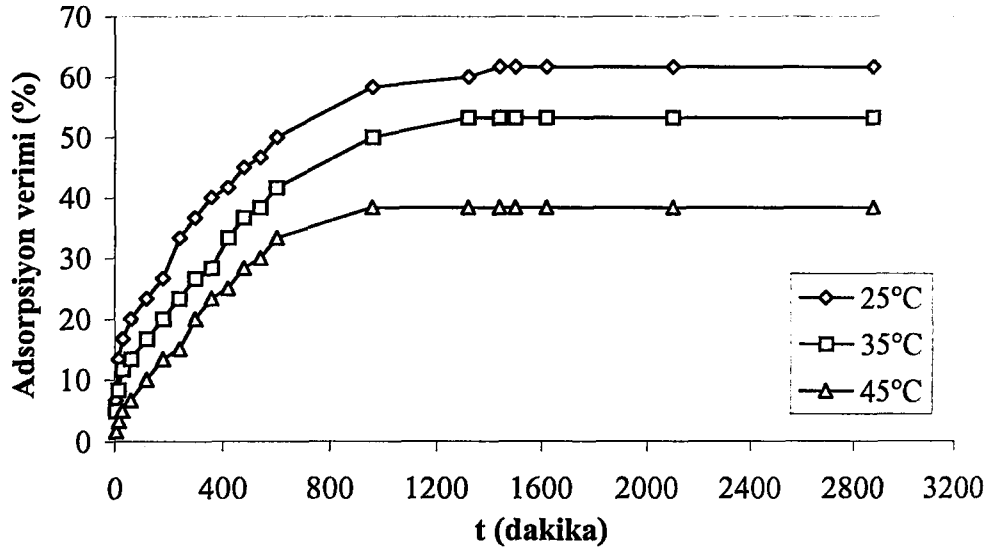
t (dk)	C_e (mg/L)			Adsorpsiyon Verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
5	560	570	580	7	5	3
15	540	550	540	10	8	10
30	500	530	520	17	12	13
60	480	500	500	20	17	17
120	450	480	490	25	20	18
180	430	470	480	28	22	20
240	400	460	470	33	23	22
300	380	450	470	37	25	22
360	370	440	470	38	25	22
420	360	440	470	40	27	22
480	350	440	470	42	27	22
540	350	440	470	42	27	22
600	350	440	470	42	27	22
960	350	440	470	42	27	22
1320	350	440	470	42	27	22
1440	350	440	470	42	27	22
1500	350	440	470	42	27	22
1620	350	440	470	42	27	22
2100	350	440	470	42	27	22
2880	350	440	470	42	27	22



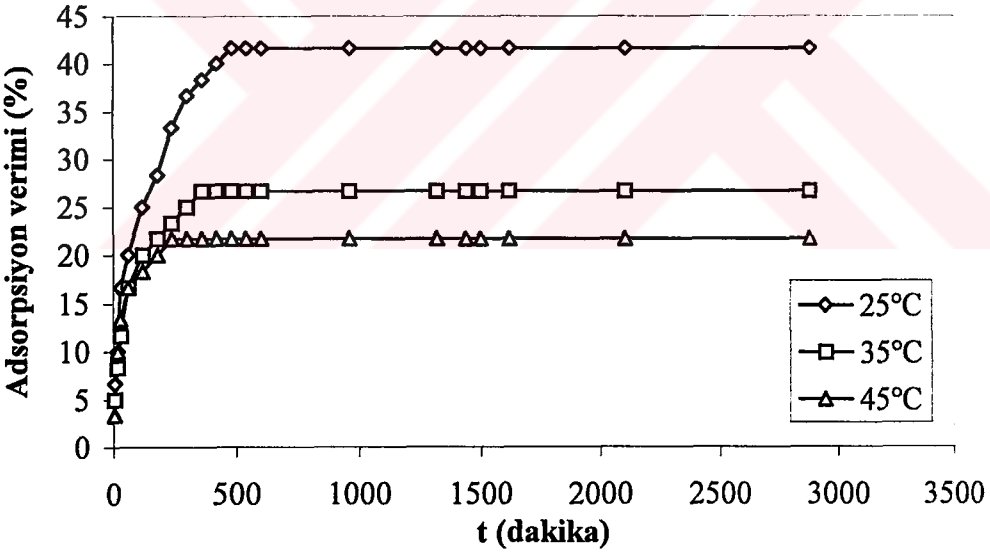
Şekil 7.5. Aktif sepiolit için temas süresinin etkisi (pH=10).



Şekil 7.6. Alümina için temas süresinin etkisi (pH=9).



Şekil 7.7. Uçucu kül için temas süresinin etkisi (pH=2).



Şekil 7.8. Cüruf için temas süresinin etkisi (pH=9).

Şekil 7.5-7.8 incelendiğinde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının arttığı ve temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon veriminin belirli bir noktaya kadar arttığı daha sonra ise sabit kaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşma süreleri aktif sepiolit için

20°C'de 27 saat, alümina için 25°C'de 24 saat, uçucu kül için 25°C'de 24 saat ve cüruf için 25°C'de 8 saat olarak belirlenmiştir.

7.1.3 Adsorpsiyon dinamikleri ile ilgili bulgular ve tartışması

Adsorpsiyon işlergesini belirlemek için birinci mertebe adsorpsiyon modeli ve ikinci mertebe adsorpsiyon modeli deneysel verilere uygulandı. Kinetik çalışma sonuçları ve ikinci mertebe kinetik model verileri Çizelge 7.9-7.12'de, ikinci mertebe model grafikleri ise Şekil 7.9-7.12'de verilmiştir. Tüm adsorbanlarla veriler birinci mertebe kinetik modele uyum sağlamadığından bu modelle ilgili çizelge ve grafikler verilmemiştir.

Çizelge 7.9. Aktif sepiolit için kinetik çalışma sonuçları (pH=10)

t (dk)	C_e (mg/L)				q (mg/g)				t/q (dk g/mg)			
	20°C	30°C	40°C	60°C	20°C	30°C	40°C	60°C	20°C	30°C	40°C	60°C
5	540	570	580	590	3,0	1,5	1,0	0,5	1,7	3,3	5,0	10,0
15	500	518	550	570	5,0	4,1	2,5	1,5	3,0	3,7	6,0	10,0
30	480	530	530	550	6,0	3,5	3,5	2,5	5,0	8,6	8,6	12,0
60	460	480	500	520	7,0	6,0	5,0	4,0	8,6	10,0	12,0	15,0
120	450	471	480	491	7,5	6,5	6,0	5,5	16,0	18,6	20,0	21,9
180	430	450	460	480	8,5	7,5	7,0	6,0	21,2	24,0	25,7	30,0
240	400	430	450	450	10,0	8,5	7,5	7,5	24,0	28,2	32,0	32,0
300	350	400	440	450	12,5	10,0	8,0	7,5	24,0	30,0	37,5	40,0
360	330	370	430	450	13,5	11,5	8,5	7,5	26,7	31,3	42,3	48,0
420	300	350	420	450	15,0	12,5	9,0	7,5	28,0	33,6	46,7	56,0
480	250	300	420	450	17,5	15,0	9,0	7,5	27,4	32,0	53,3	64,0
540	200	280	420	450	20,0	16,0	9,0	7,5	27,0	33,8	60,0	72,0
600	180	260	420	450	21,0	17,0	9,0	7,5	28,6	35,3	66,7	80,0
960	150	250	420	450	22,5	17,5	9,0	7,5	42,7	54,9	106,7	128,0
1320	100	240	420	450	25,0	18,0	9,0	7,5	52,8	73,3	146,7	176,0
1440	80	240	420	450	26,0	18,0	9,0	7,5	55,4	80,0	160,0	192,0
1500	60	240	420	450	27,0	18,0	9,0	7,5	55,6	83,3	166,7	200,0
1620	25	240	420	450	28,8	18,0	9,0	7,5	56,3	90,0	180,0	216,0
2100	25	240	420	450	28,8	18,0	9,0	7,5	73,0	116,7	233,3	280,0
2880	25	240	420	450	28,7	18,0	9,0	7,5	100,1	160,0	320,0	384,0

Çizelge 7.10. Alümina için kinetik çalışma sonuçları (pH=9)

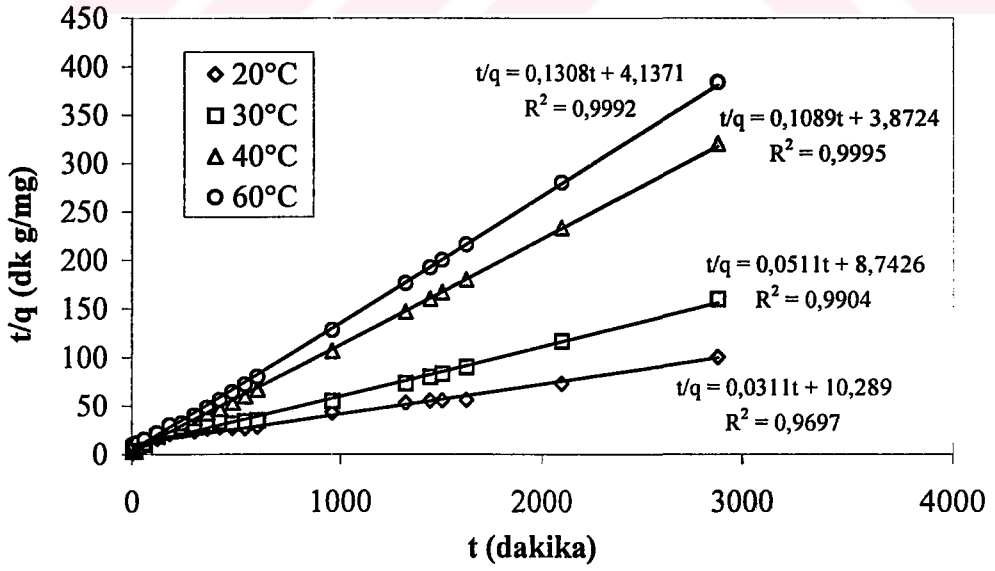
t (dk)	C_e (mg/L)			q (mg/g)			t/q (dk g/mg)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
5	550	570	590	2,5	1,5	0,5	2,0	3,3	10,0
15	500	530	580	5	3,5	1,0	3,0	4,3	15,0
30	480	500	570	6,0	5,0	1,5	5,0	6,0	20,0
60	460	480	560	7,0	6,0	2,0	8,6	10,0	30,0
120	440	470	520	8,0	6,5	4,0	15,0	18,5	30,0
180	400	450	500	10,0	7,5	5,0	18,0	24,0	36,0
240	380	430	490	11,0	8,5	5,5	21,8	28,2	43,6
300	360	400	470	12,0	10,0	6,5	25,0	30,0	46,2
360	350	380	450	12,5	11,0	7,5	28,8	32,7	48,0
420	340	360	440	13,0	12,0	8,0	32,3	35,0	52,5
480	330	350	400	13,5	12,5	10,0	35,6	38,4	48,0
540	320	330	380	14,0	13,5	11,0	38,6	40,0	49,1
600	300	320	350	15,0	14,0	12,5	40,0	42,9	48,0
960	250	270	350	17,5	16,5	12,5	54,9	58,2	76,8
1320	220	250	350	19,0	17,5	12,5	69,5	75,4	105,6
1440	210	250	350	19,5	17,5	12,5	73,8	82,3	115,2
1500	210	250	350	19,5	17,5	12,5	76,9	85,7	120,0
1620	210	250	350	19,5	17,5	12,5	83,1	92,6	129,6
2100	210	250	350	19,5	17,5	12,5	107,7	120,0	168,0
2880	210	250	350	19,5	17,5	12,5	147,7	164,6	230,4

Çizelge 7.11. Uçucu kül için kinetik çalışma sonuçları (pH=2)

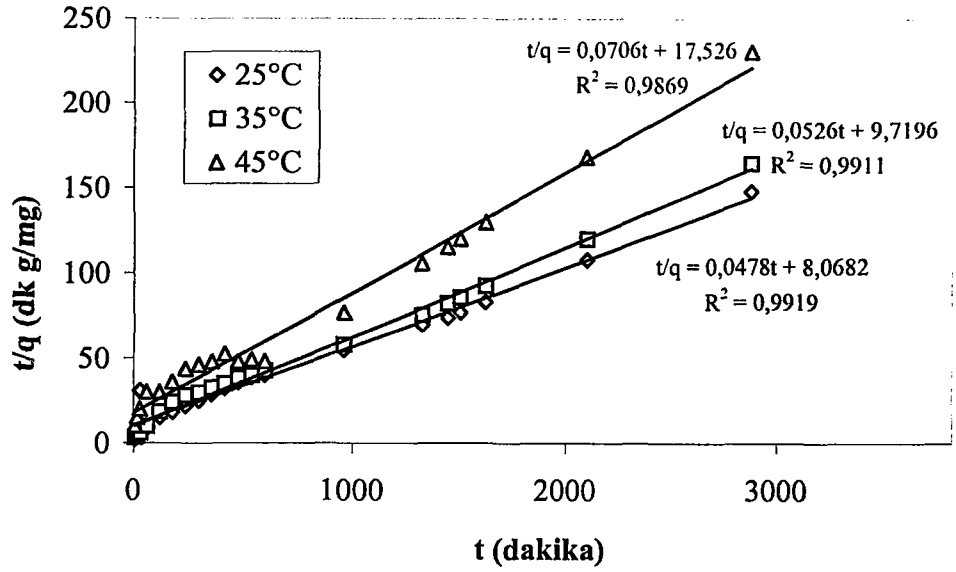
t (dk)	C_e (mg/L)			q (mg/g)			t/q (dk g/mg)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
5	560	570	590	2,0	1,5	0,5	2,5	3,3	10,0
15	520	550	580	4,0	2,5	1,0	3,8	6,0	15,0
30	500	530	570	5,0	3,5	1,5	6,0	8,6	20,0
60	480	520	560	6,0	4,0	2,0	10,0	15,0	30,0
120	460	500	540	7,0	5,0	3,0	17,1	24,0	40,0
180	440	480	520	8,0	6,0	4,0	22,5	30,0	45,0
240	400	460	510	10,0	7,0	4,5	24,0	34,3	53,3
300	380	440	480	11,0	8,0	6,0	27,3	37,5	50,0
360	360	430	460	12,0	8,5	7,0	30,0	42,4	51,4
420	350	400	450	12,5	10,0	7,5	33,6	42,0	56,0
480	330	380	430	13,5	11,0	8,5	35,6	43,6	56,5
540	320	370	420	14,0	11,5	9,0	38,6	47,0	60,0
600	300	350	400	15,0	12,5	10,0	40,0	48,0	60,0
960	250	300	370	17,5	15,0	11,5	54,9	64,0	83,5
1320	240	280	370	18,0	16,0	11,5	73,3	82,5	114,8
1440	230	280	370	18,5	16,0	11,5	77,8	90,0	125,2
1500	230	280	370	18,5	16,0	11,5	81,1	93,8	130,4
1620	230	280	370	18,5	16,0	11,5	87,6	101,3	140,9
2100	230	280	370	18,5	16,0	11,5	113,5	131,3	182,6
2880	230	280	370	18,5	16,0	11,5	155,7	180,0	250,4

Çizelge 7.12. Cüruf için kinetik çalışma sonuçları (pH=9)

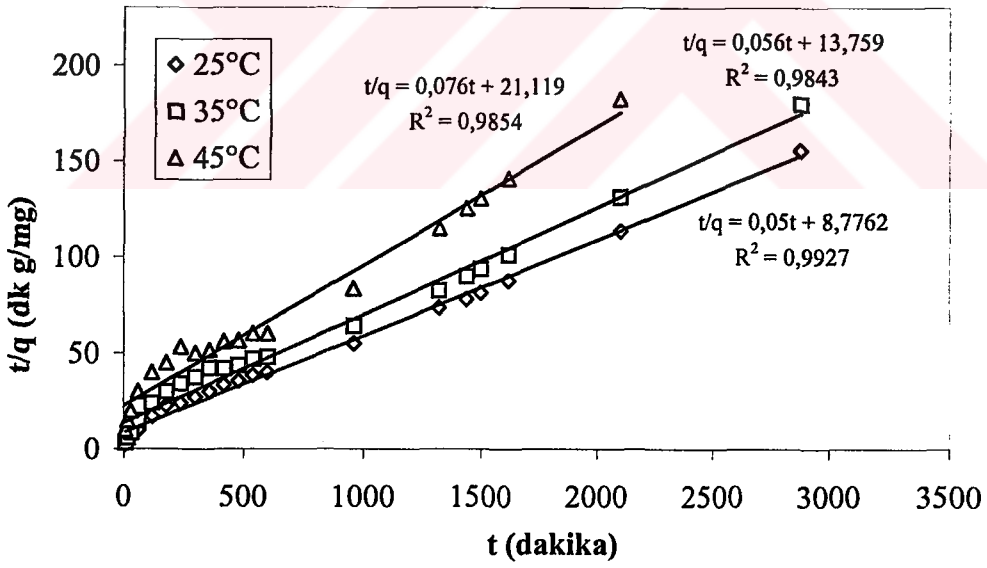
t (dk)	C_e (mg/L)			q (mg/g)			t/q (dk g/mg)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
5	560	570	580	2,0	1,5	1,0	2,5	3,3	5,0
15	540	550	540	3,0	2,5	3,0	5,0	6,0	5,0
30	500	530	520	5,0	3,5	4,0	6,0	8,6	7,5
60	480	500	500	6,0	5,0	5,0	10,0	12,0	12,0
120	450	480	490	7,5	6,0	5,5	16,0	20,0	21,8
180	430	470	480	8,5	6,5	6,0	21,2	27,7	30,0
240	400	460	470	10,0	7,0	6,5	24,0	34,3	36,9
300	380	450	470	11,0	7,5	6,5	27,3	40,0	46,2
360	370	440	470	11,5	8,0	6,5	31,3	45,0	55,4
420	360	440	470	12,0	8,0	6,5	35,0	52,5	64,6
480	350	440	470	12,5	8,0	6,5	38,4	60,0	73,8
540	350	440	470	12,5	8,0	6,5	43,2	67,5	83,1
600	350	440	470	12,5	8,0	6,5	48,0	75,0	92,3
960	350	440	470	12,5	8,0	6,5	76,8	120,0	147,7
1320	350	440	470	12,5	8,0	6,5	105,6	165,0	203,1
1440	350	440	470	12,5	8,0	6,5	115,2	180,0	221,5
1500	350	440	470	12,5	8,0	6,5	120,0	187,5	230,8
1620	350	440	470	12,5	8,0	6,5	129,6	202,5	249,2
2100	350	440	470	12,5	8,0	6,5	168,0	262,5	323,1
2880	350	440	470	12,5	8,0	6,5	230,4	360,0	443,1



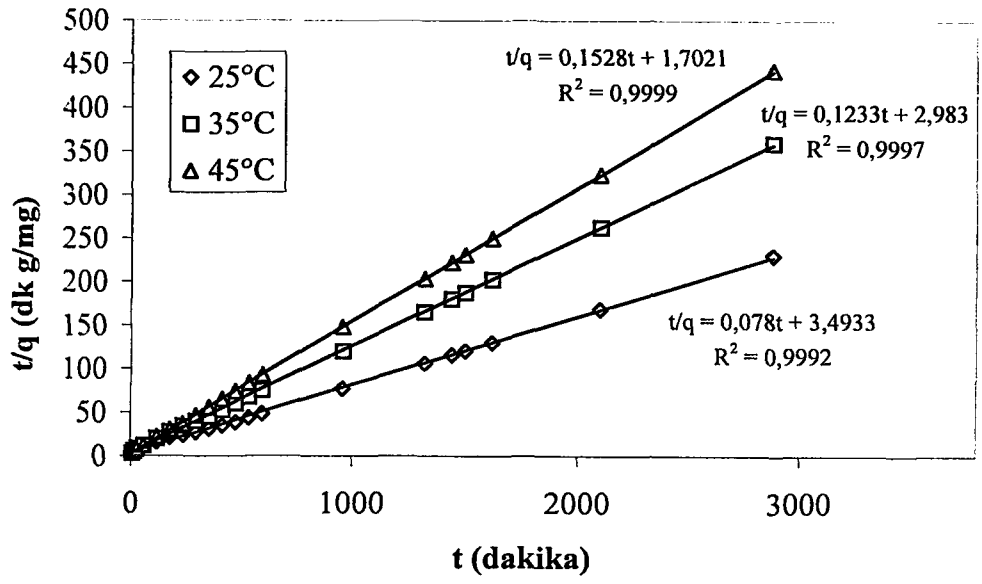
Şekil 7.9. Aktif sepiolit için ikinci mertebe kinetik model (pH=10).



Şekil 7.10. Alümina için ikinci mertebe kinetik model (pH=9).



Şekil 7.11. Uçucu kül için ikinci mertebe kinetik model (pH=2).



Şekil 7.12. Cüruf için ikinci mertebe kinetik model (pH=9).

Şekil 7.9-7.12 yardımıyla ve Eşitlik 3.13 kullanılarak hesaplanan ikinci mertebe kinetik model parametreleri ve gözlenen adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 7.13-7.14'de verilmiştir.

Çizelge 7.13. Aktif sepiolit için farklı sıcaklıklardaki ikinci mertebe hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge adsorpsiyon kapasiteleri

T(°C)	k_2x10^4 (g/mg dk)	q_e (deneysel) (mg/g)	q_e (hesaplanan) (mg/g)	R^2
20	0,940	28,8	32,2	0,9697
30	2,977	18,0	19,6	0,9904
40	30,510	9,0	9,2	0,9995
60	41,848	7,5	7,6	0,9992

Çizelge 7.14. Çeşitli adsorbanlar için farklı sıcaklıklardaki ikinci mertebe hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	k_2x10^4 (g/mgdk)			q_e (deneysel) (mg/g)			q_e (hesaplanan) (mg/g)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Alümina	2,837	2,849	2,829	19,5	17,5	12,5	20,9	19,0	14,2
Uçucu Kül	2,849	2,268	2,717	18,5	16,0	11,5	20,0	17,9	13,2
Cüruf	17,472	51,094	139,06	12,5	8,0	6,5	12,8	8,1	6,5

Kinetik çalışma sonucunda regresyon katsayıları dikkate alındığında tüm adsorbanların ikinci mertebe kinetik modele uygun olduğu görülmüştür (Şekil 7.9-7.12). İkinci mertebe kinetik model hız kontrol eden işlergenin kimyasal adsorpsiyon olduğunu destekler (Wu et al., 2001).

7.1.4 Sıcaklığın etkisi ile ilgili bulgular ve tartışması

Bor adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisinin incelenmesiyle elde edilen sonuçlar Çizelge 7.15-7.18 ve Şekil 7.13-7.17'de verilmiştir. 1/T'ye karşı ln K grafikleri Şekil 7.18-7.22'de; ΔH^o, ΔG^o ve ΔS^o değerleri Çizelge 7.19-7.20'de verilmiştir.

Çizelge 7.15. Sepiolit ve aktif sepiolit için adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi (pH=10)

T (°C)	C_e(mg/L)		K		Adsorpsiyon verimi (%)	
	Aktif sepiolit	Sepiolit	Aktif sepiolit	Sepiolit	Aktif sepiolit	Sepiolit
20	25	60	23,00	9,00	96	90
30	240	270	1,50	1,22	60	55
40	420	350	0,43	0,71	30	42
60	450	450	0,33	0,33	25	25

Çizelge 7.16. Alümina için adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi (pH=9)

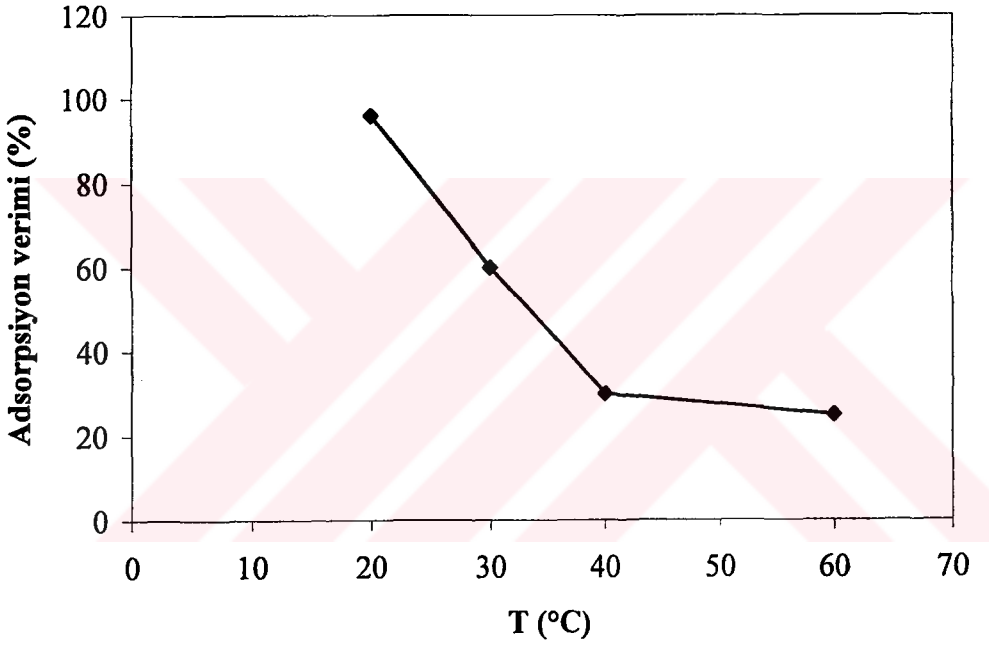
T (°C)	Ce (mg/L)	K	Adsorpsiyon Verimi (%)
25	210	1,86	65
35	250	1,40	58
45	350	0,71	42

Çizelge 7.17. Uçucu kül için adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi (pH=2)

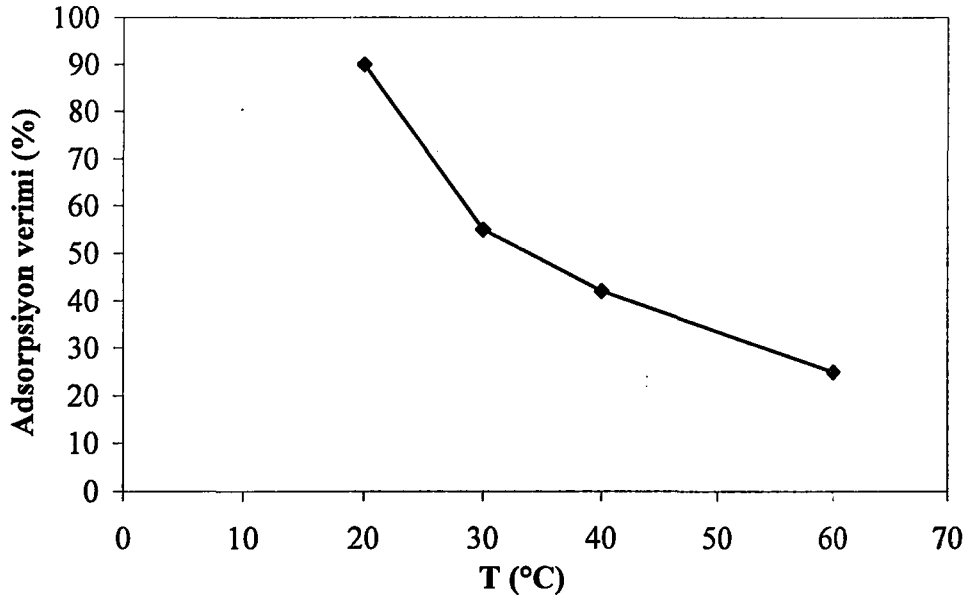
T (°C)	Ce (mg/L)	K	Adsorpsiyon Verimi (%)
25	230	1,61	62
35	280	1,14	53
45	370	0,62	38

Çizelge 7.18. Cüruf için adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi (pH=9)

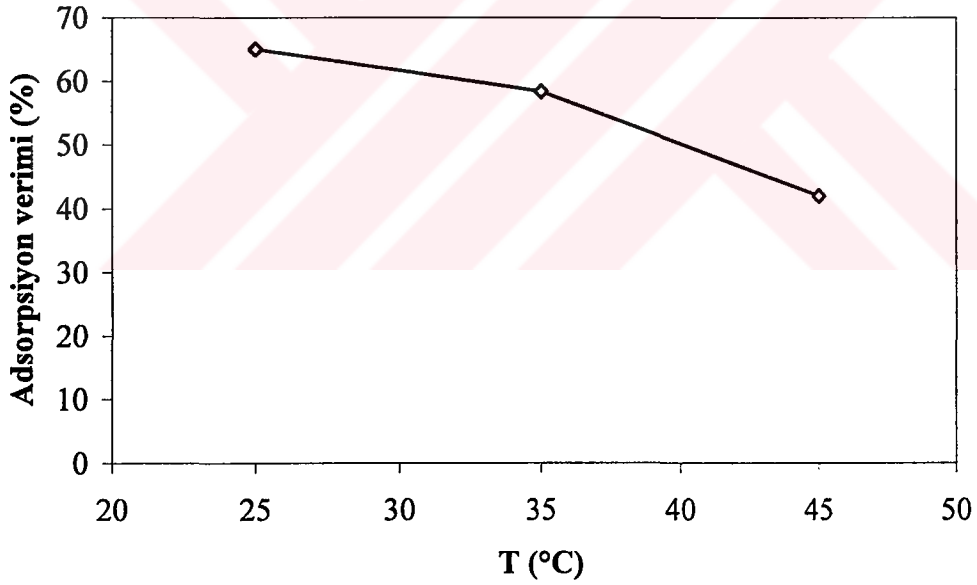
T (°C)	Ce (mg/L)	K	Adsorpsiyon Verimi (%)
25	350	0,71	42
35	440	0,36	27
45	470	0,28	22



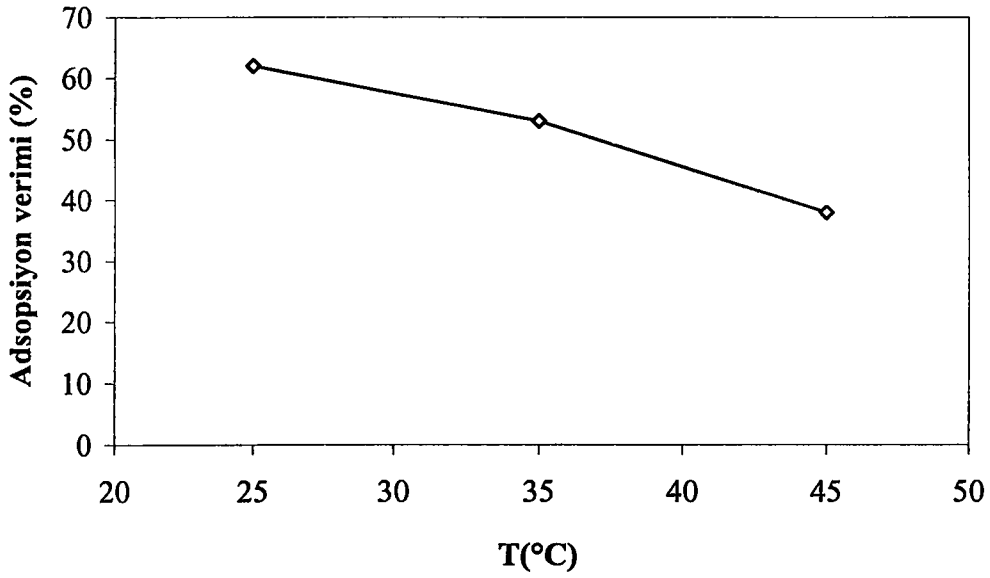
Şekil 7.13. Aktif sepiolit için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi (pH=10).



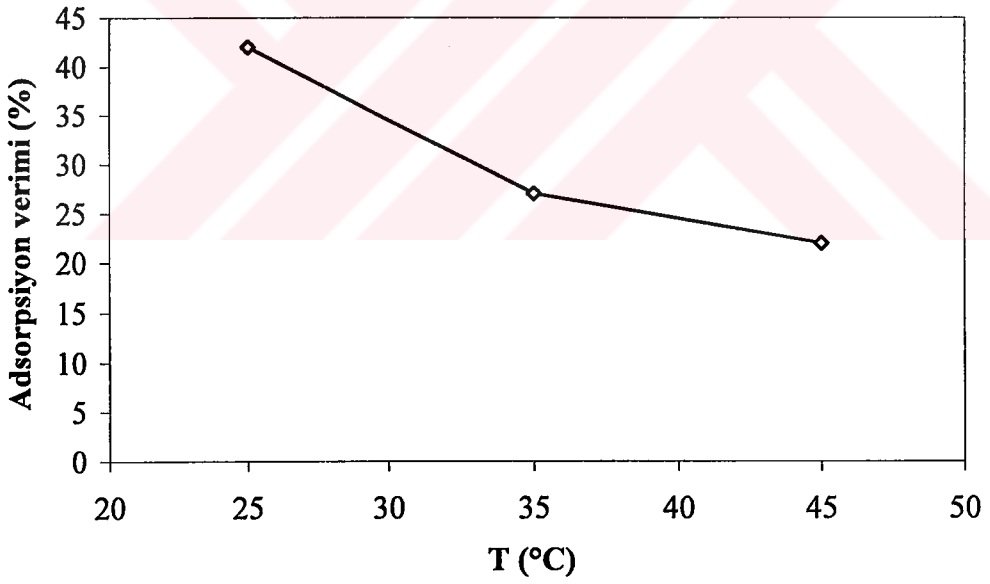
Şekil 7.14. Sepiolit için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi (pH=10).



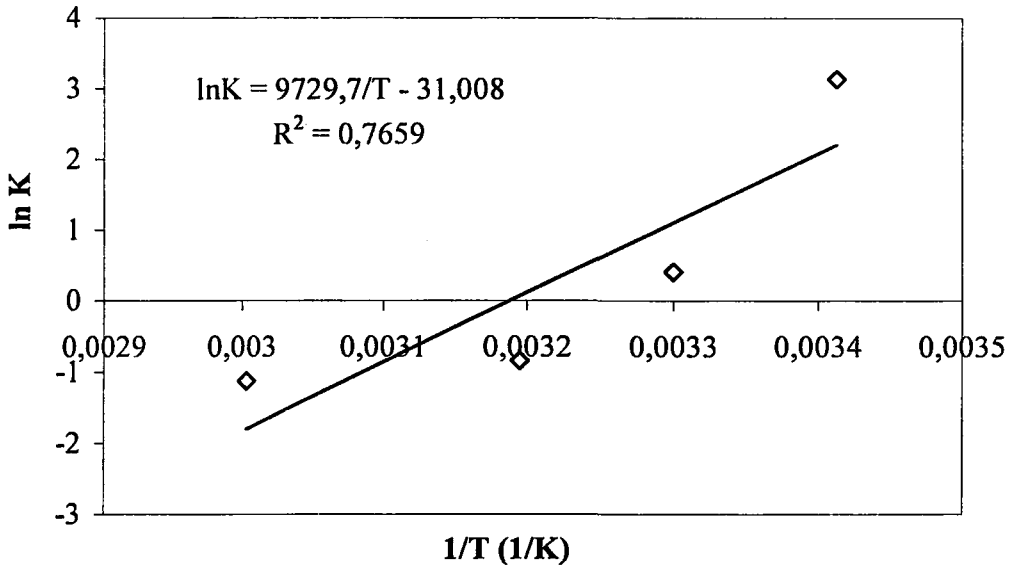
Şekil 7.15. Alümina için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi (pH=9).



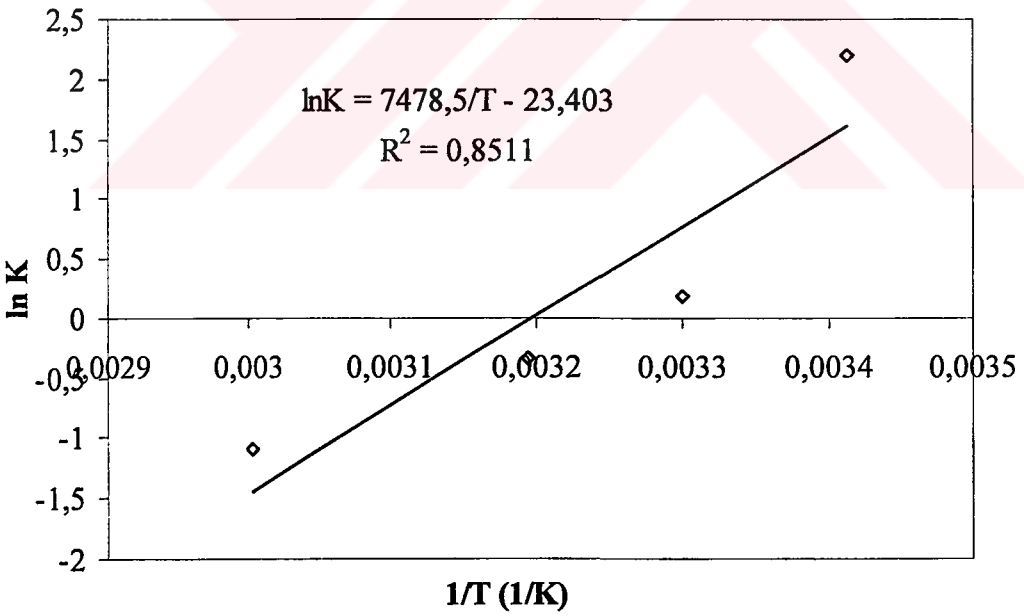
Şekil 7.16. Uçucu kül için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi (pH=2).



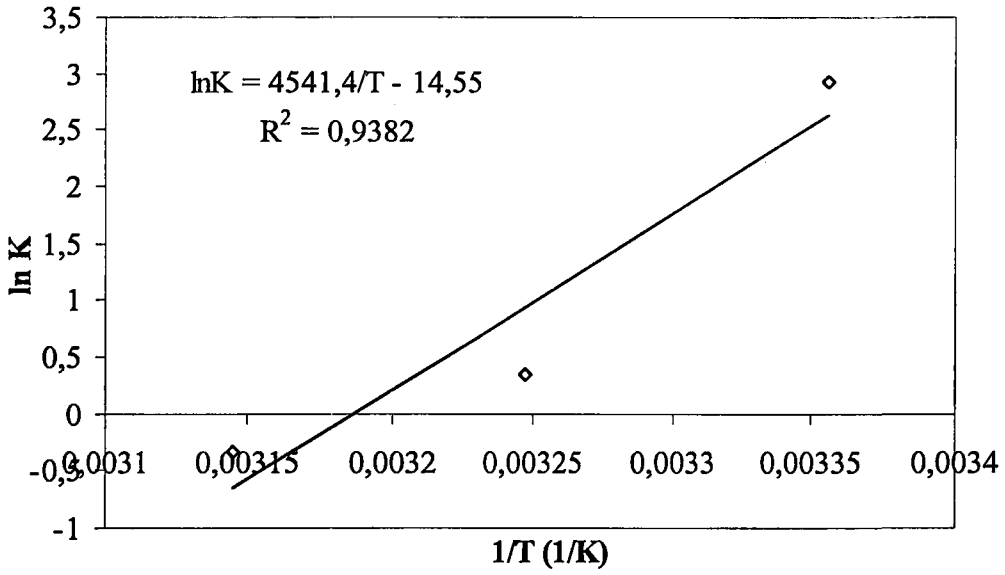
Şekil 7.17. Cüruf için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi (pH=9).



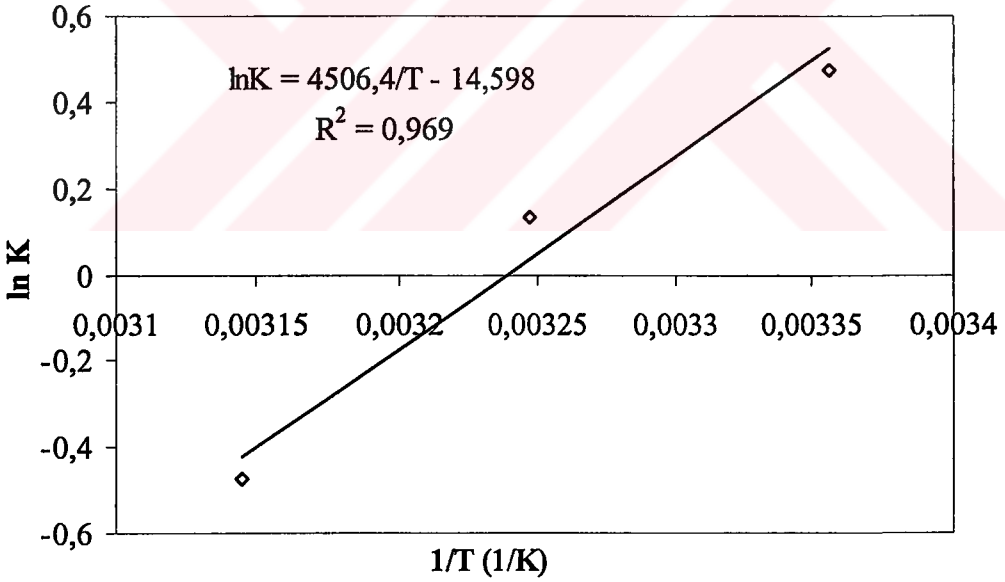
Şekil 7.18. Aktif sepiolit için 1/T'ye karşı ln K grafiği (pH=10).



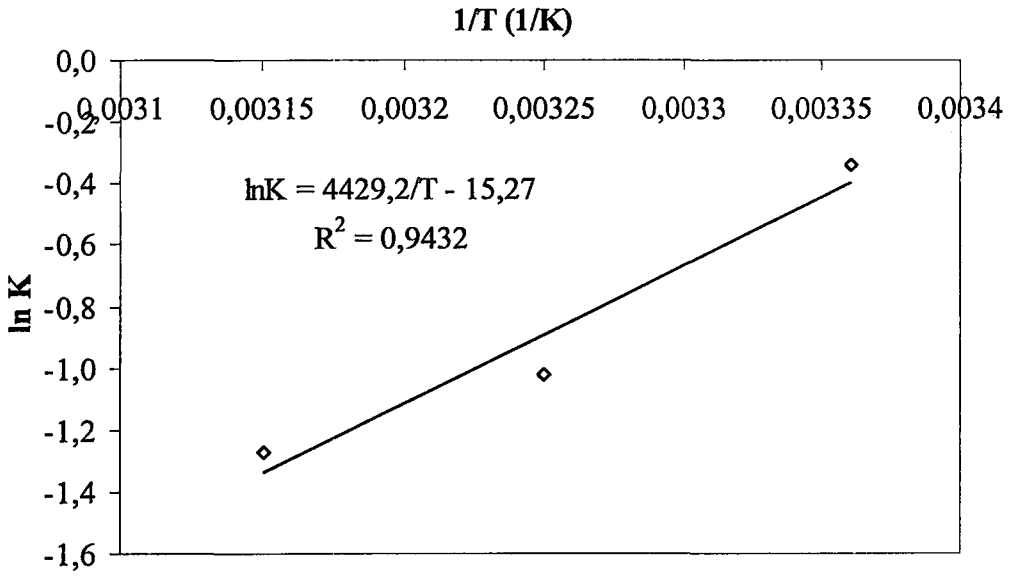
Şekil 7.19. Sepiolit için 1/T'ye karşı ln K grafiği (pH=10).



Şekil 7.20. Alümina için 1/T'ye karşı ln K grafiği (pH=9).



Şekil 7.21. Uçucu kül için 1/T'ye karşı ln K grafiği (pH=2).



Şekil 7.22. Cüruf için 1/T'ye karşı ln K grafiği (pH=9).

Çizelge 7.19. Sepiolit ve aktif sepiolit için farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler

Adsorban	$\Delta G°$(kcal/mol)				$\Delta H°$	$\Delta S°$
	20°C	30°C	40°C	60°C	(kcal/mol)	(kcal/molK)
Aktif sepiolit	-1,280	-0,664	-0,048	1,184	-19,33	-0,062
Sepiolit	-0,944	-0,469	0,006	0,956	-14,86	-0,047

Çizelge 7.20. Çeşitli adsorbanlar için farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler

Adsorban	$\Delta G°$(kcal/mol)			$\Delta H°$(kcal/mol)	$\Delta S°$(kcal/molK)
	25°C	35°C	45°C		
Alümina	-0,408	-0,119	0,170	-9,02	-0,0289
Uçucu Kül	-0,310	-0,020	0,270	-8,95	-0,0290
Cüruf	0,241	0,544	0,848	-8,80	-0,0303

Şekil 7.13-7.17 incelendiğinde artan sıcaklıkla adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça çözünen ile yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin azalmasıdır.

ΔG^o'nin negatif değeri adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. ΔS^o'in negatif olması düzensizliğin azaldığını ve ΔH^o'ın negatif olması da adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini gösterir.

7.1.5 Adsorban dozunun etkisi ile ilgili bulgular ve tartışması

Çeşitli adsorban dozlarının bor adsorpsiyonuna etkisi Çizelge 7.21-7.24 ve Şekil 7.23-7.26'da verilmiştir.

Çizelge 7.21. Sepiolit ve aktif sepiolit için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban dozunun etkisi

Adsorban dozu (g)	C_e(mg/L)		Adsorpsiyon verimi (%)	
	Aktif sepiolit	Sepiolit	Aktif sepiolit	Sepiolit
0,1	300	450	50	25
0,2	100	300	83	50
0,3	50	230	92	62
0,4	40	200	93	67
0,5	30	110	95	82
0,6	20	90	97	85

Çizelge 7.22. Alümina için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban dozunun etkisi

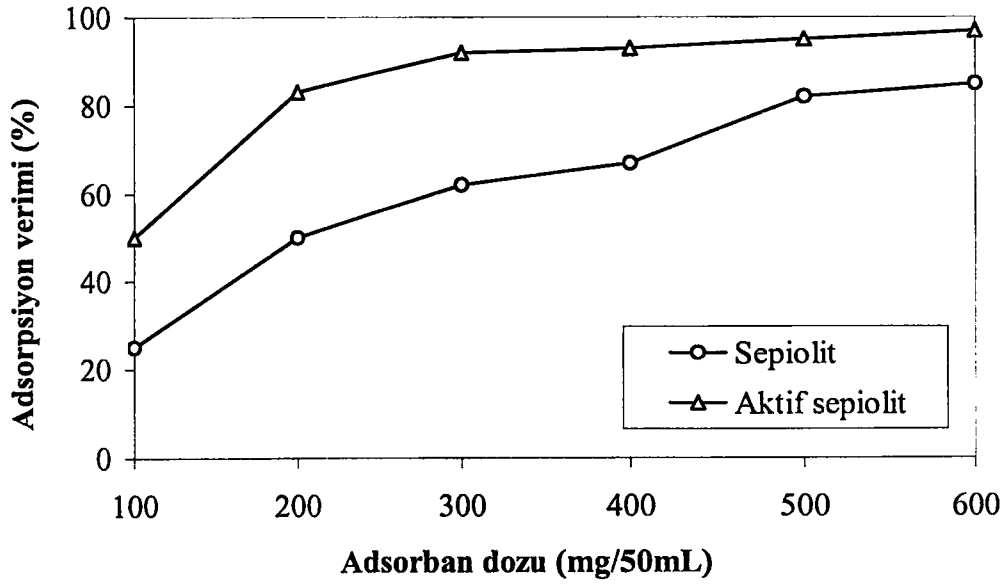
Adsorban dozu (g)	Ce(mg/L)			Adsorpsiyon verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
0,1	420	450	460	30	25	23
0,2	390	420	430	35	30	28
0,5	360	380	390	40	37	35
1	210	250	350	65	58	42
2	180	210	300	70	65	50
3	150	180	230	75	70	62
4	90	120	180	85	80	70
5	90	120	180	85	80	70

Çizelge 7.23. Uçucu kül için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban dozunun etkisi

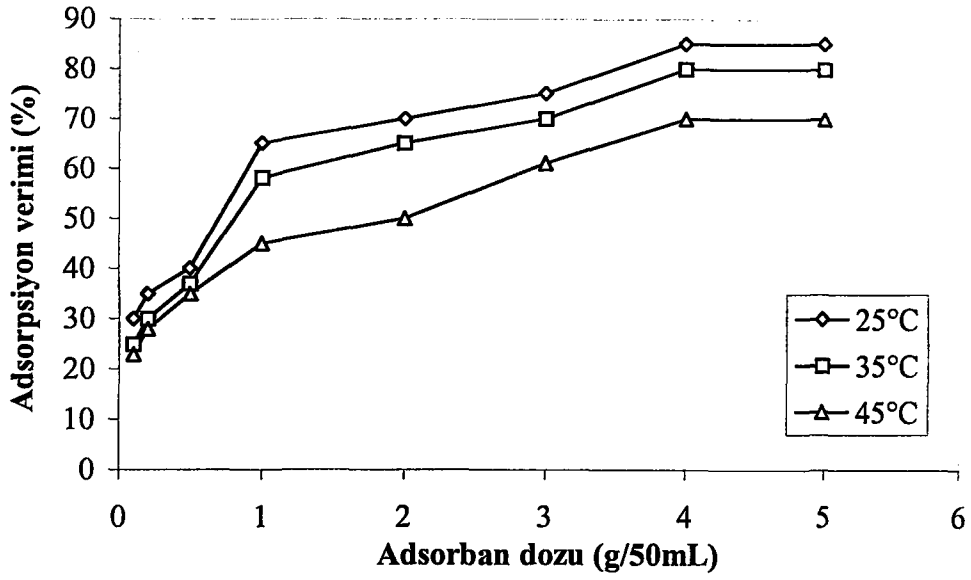
Adsorban dozu (g)	C_e(mg/L)			Adsorpsiyon verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
0,1	390	420	450	35	30	25
0,2	360	390	430	40	35	28
0,5	300	360	400	50	40	33
1	230	280	370	62	53	38
2	180	210	330	70	65	45
3	120	150	240	80	75	60
4	60	90	180	90	85	70
5	60	90	180	90	85	70

Çizelge 7.24. Cüruf için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban dozunun etkisi

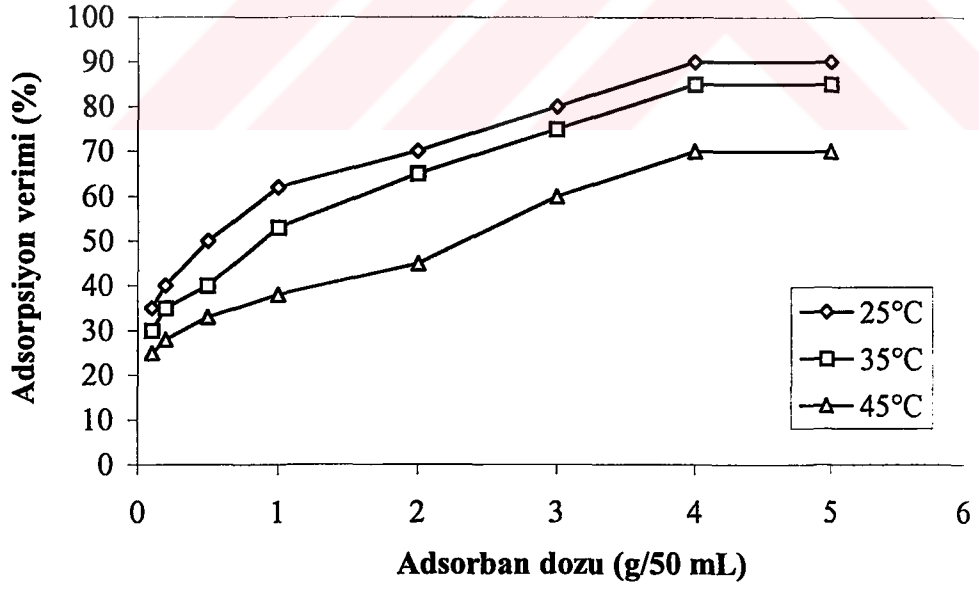
Adsorban dozu (g)	C_e(mg/L)			Adsorpsiyon verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
0,1	480	510	540	20	15	10
0,2	450	490	510	25	18	15
0,5	390	460	480	35	23	20
1	350	440	470	42	27	22
2	300	360	390	50	40	35
3	240	270	300	60	55	50
4	120	150	240	80	75	60
5	120	150	240	80	75	60



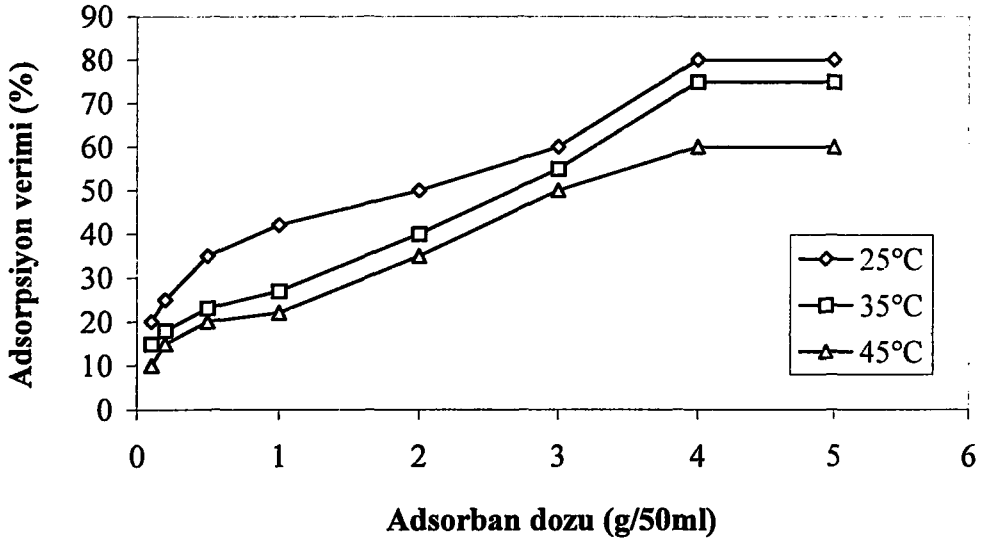
Şekil 7.23. Sepiolit ve aktif sepiolit için adsorban dozunun etkisi (pH=10, 20°C).



Şekil 7.24. Alümina için adsorban dozunun etkisi (pH=9).



Şekil 7.25. Uçucu kül için adsorban dozunun etkisi (pH=2).



Şekil 7.26. Cüruf için adsorban dozunun etkisi (pH=9).

Çizelge 7.21-7.24 incelendiğinde 20°C'de sepiolitle 10 g/L ile %82, aktif sepiolitle 6 g/L ile %83, 25°C'de alümina ile 80 g/L ile %85, uçucu külle 60 g/L ile %80 ve cürufla 80 g/L ile %80 adsorpsiyon verimi elde edildiği görülebilir.

Şekil 7.23-7.26 incelendiğinde adsorban dozunun artırılmasıyla adsorpsiyon veriminin belirli bir noktaya kadar arttığı ve sonra sabit kaldığı görülmüştür. Bu artışın nedeni adsorban dozunun artmasıyla adsorbanın yüzey alanının artması dır.

7.1.6 Başlangıç derişiminin etkisi ile ilgili bulgular ve tartışması

Çizelge 7.25-7.28 ve Şekil 7.27-7.31'de başlangıç bor derişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi verilmiştir.

Çizelge 7.25. Aktif sepiolit ve sepiolit için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi

C_o (mg/L)	C_e (mg/L)								Adsorpsiyon verimi (%)							
	Aktif sepiolit				Sepiolit				Aktif sepiolit				Sepiolit			
	20°C	30°C	40°C	60°C	20°C	30°C	40°C	60°C	20°C	30°C	40°C	60°C	20°C	30°C	40°C	60°C
10	0,2	2,5	3	3,5	0,2	3,5	3,7	4	98	75	70	65	98	65	63	60
50	2,5	15	20	22,5	2	18,5	21,5	27,5	95	70	60	55	96	63	57	45
250	20	87,5	125	137,5	15	100	130	162,5	92	65	50	45	94	60	48	35
600	25	240	420	450	60	270	350	450	90	60	30	25	90	55	42	25
1000	250	450	720	800	300	500	650	800	75	55	28	20	70	50	35	20
1500	597	821	1119	1224	612	851	1149	1239	60	45	25	18	59	43	23	17

Çizelge 7.26. Alümina için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi

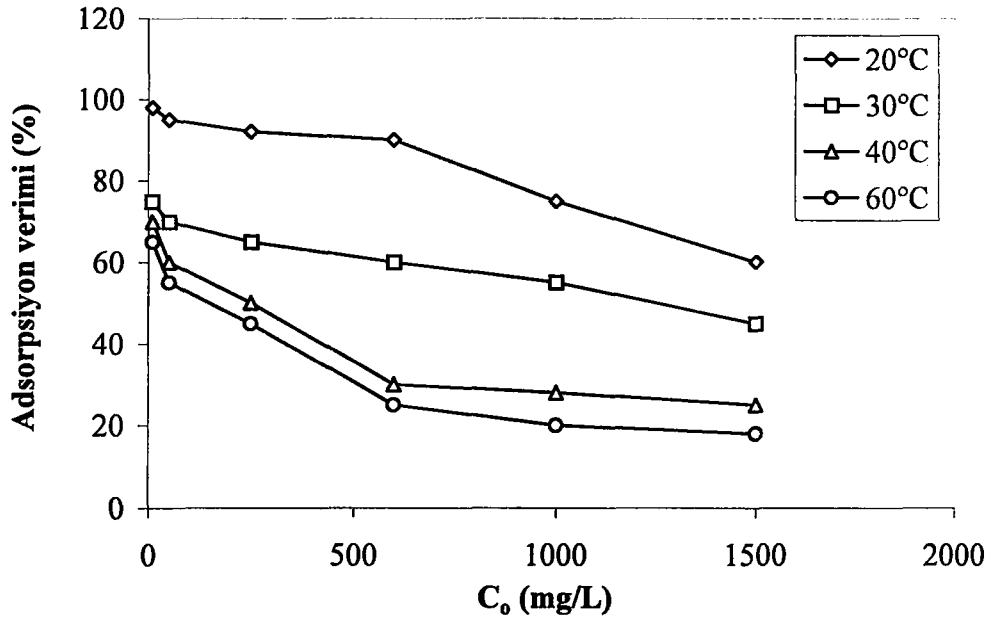
C_o(mg/L)	C_e(mg/L)			Adsorpsiyon verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
10	1	2	3	90	80	70
50	8	12	16	84	76	68
250	50	80	100	80	68	60
600	210	250	350	65	58	42
1000	550	600	700	45	40	30
1500	1000	1050	1200	33	30	20

Çizelge 7.27. Uçucu kül için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi

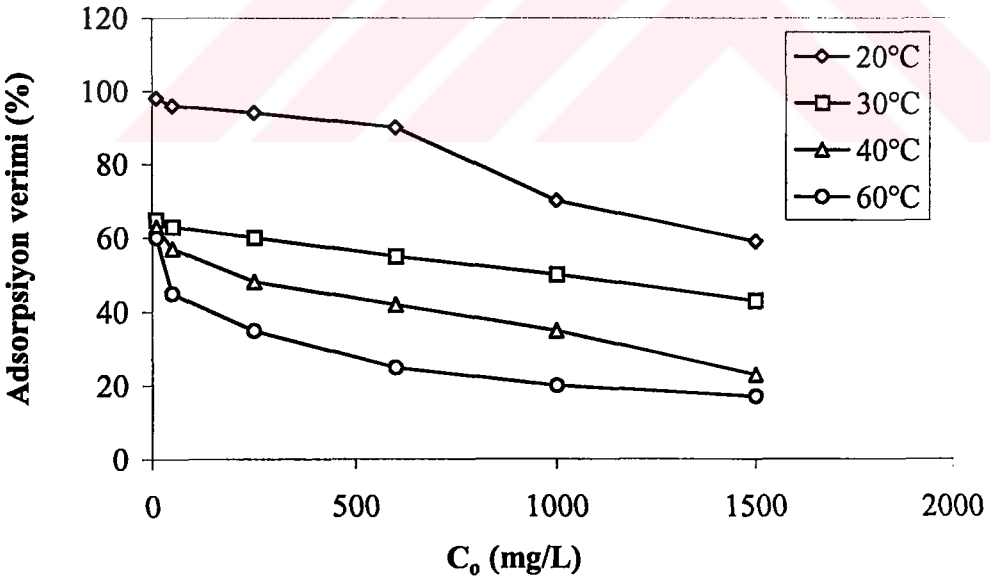
C_o(mg/L)	C_e(mg/L)			Adsorpsiyon verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
10	1	2	3	90	80	70
50	10	15	20	80	70	60
250	70	100	120	72	60	52
600	230	280	370	62	53	38
1000	650	700	800	35	30	20
1500	1100	1200	1300	27	20	13

Çizelge 7.28. Cüruf için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi

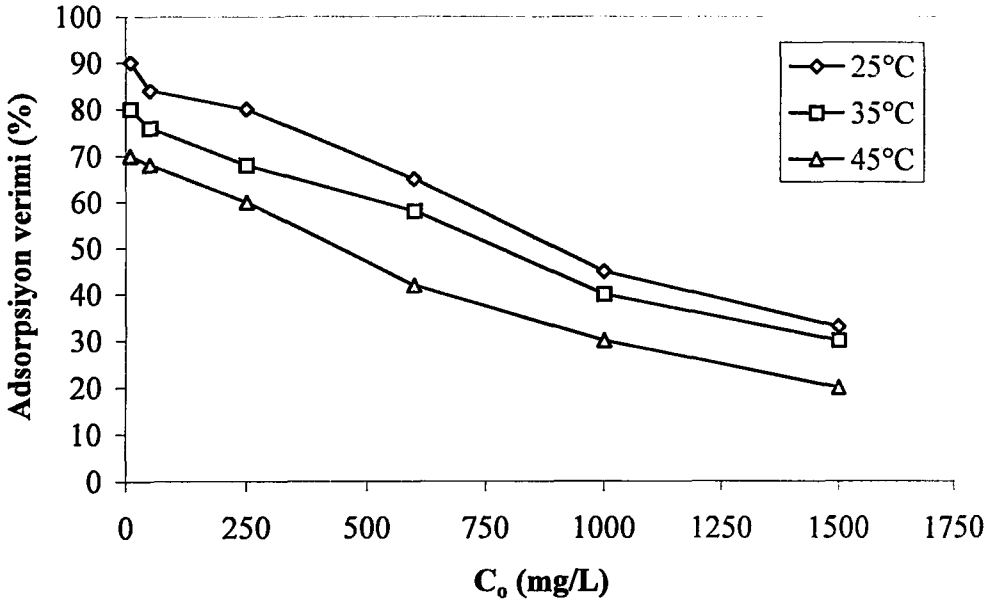
C_o(mg/L)	C_e(mg/L)			Adsorpsiyon verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
10	3	4	6	70	60	40
50	20	25	35	60	50	30
250	120	150	180	52	40	28
600	350	440	470	42	27	22
1000	800	850	900	20	15	10
1500	1300	1350	1400	13	10	7



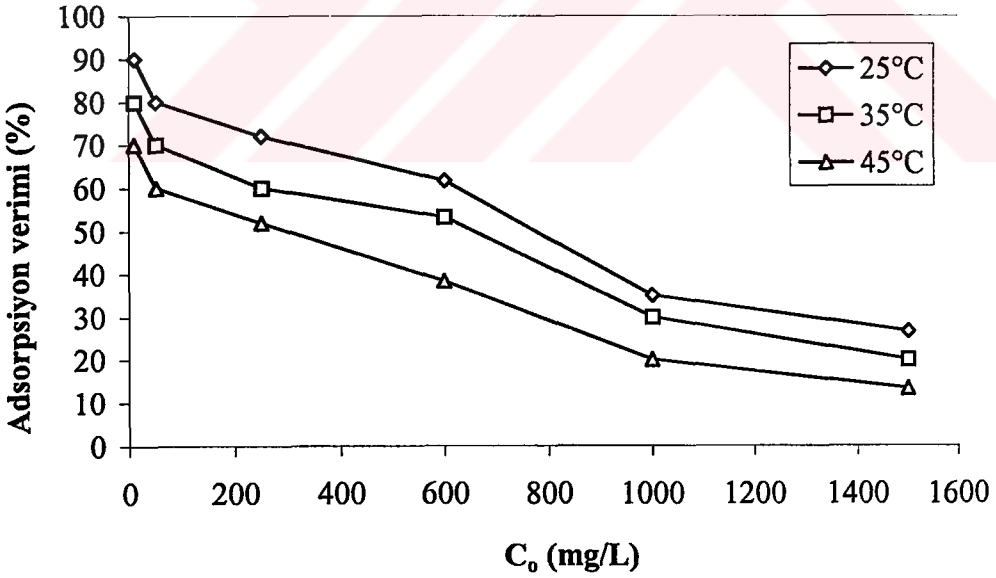
Şekil 7.27. Aktif sepiolit için başlangıç derişiminin etkisi (pH=10).



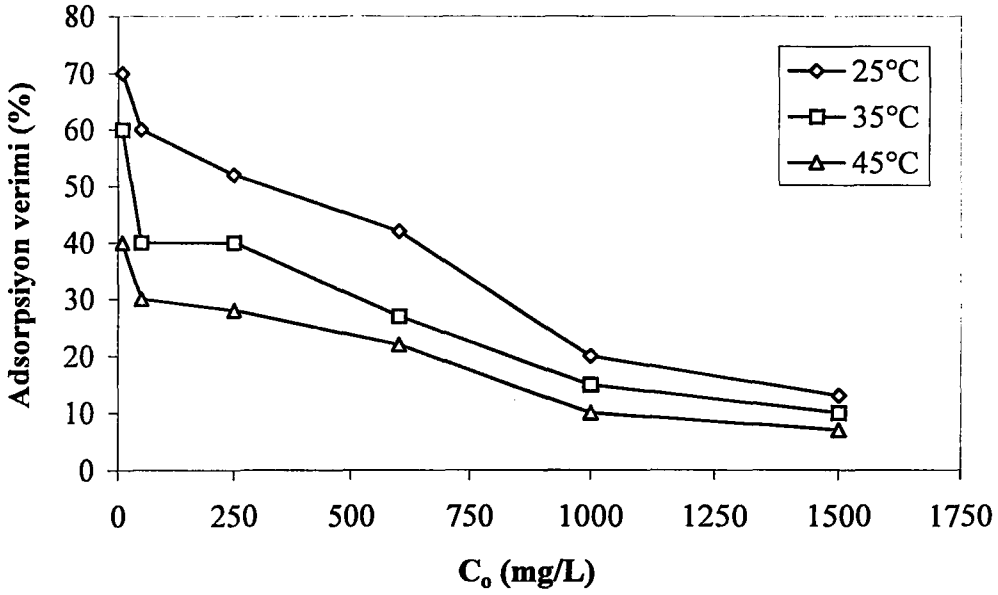
Şekil 7.28. Sepiolit için başlangıç derişiminin etkisi (pH=10).



Şekil 7.29. Alümina için başlangıç derişiminin etkisi (pH=9).



Şekil 7.30. Uçucu kül için başlangıç derişiminin etkisi (pH=2).



Şekil 7.31. Cüruf için başlangıç derişiminin etkisi (pH=9).

Şekil 7.27-7.31 incelendiğinde başlangıç bor derişimi 10 mg/L'den 1500 mg/L'ye artırılınca adsorpsiyon veriminin 20°C sepiolit için %98'den %59'a aktif sepiolit için %98'den %60'a 25°C'de alümina için %90'dan %33'e, uçucu kül için %90'dan %27'ye, cüruf için %70'den %13'e azaldığı görülmüştür. Adsorpsiyon verimindeki bu azalma, çözeltideki başlangıç bor derişiminin adsorban miktarına oranının artmasına bağlanabilir (Arora and Chadal, 2002).

7.1.7 Adsorpsiyon izoterm bulguları ve tartışması

Bütün adsorbanlar için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri Çizelge 7.29-7.32'de ve izoterm grafikleri Şekil 7.32-7.39'da gösterilmiştir. Ayrıca Langmuir ve Freundlich sabitleri Çizelge 7.33-7.35'de verilmiştir.

Çizelge 7.29. Aktif sepiolit ve sepiolit için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

Adsorban dozu (g)	C_e (mg/L)		q_e (mg/g)		C_e/q_e (g/L)		log C_e (mg/L)		log q_e (mg/g)	
	Aktif sepiolit	Sepiolit	Aktif sepiolit	Sepiolit	Aktif sepiolit	Sepiolit	Aktif sepiolit	Sepiolit	Aktif sepiolit	Sepiolit
0,1	300	450	150	75	2,00	6,00	2,48	2,65	2,18	1,88
0,2	100	300	125	75	0,80	4,00	2,00	2,48	2,10	1,88
0,3	50	230	92	62	0,55	3,73	1,70	2,36	1,96	1,79
0,4	40	200	70	50	0,57	4,00	1,60	2,30	1,85	1,70
0,5	30	110	57	49	0,53	2,24	1,48	2,04	1,76	1,69
0,6	20	90	48	43	0,41	2,12	1,30	1,95	1,68	1,63

Çizelge 7.30. Alümina için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

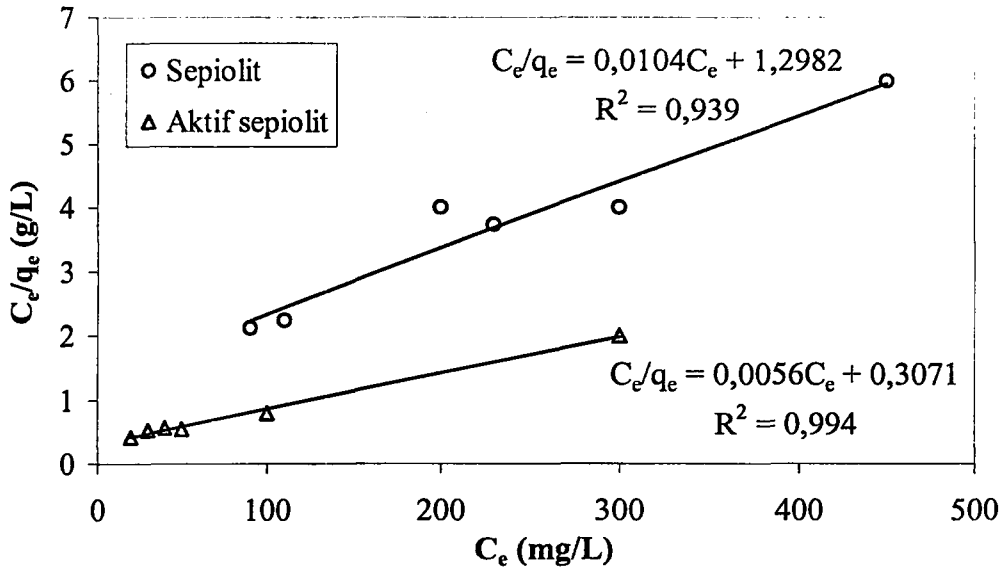
C_o	C_e (mg/L)			q_e (mg/g)			C_e/q_e (g/L)			log C_e (mg/L)			log q_e (mg/g)		
(mg/L)	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
10	1	2	3	0,45	0,40	0,35	2,22	5,00	8,57	0,00	0,30	0,48	-0,35	-0,40	-0,46
50	8	12	16	2,10	1,90	1,70	3,81	6,32	9,41	0,90	1,08	1,20	0,32	0,28	0,23
250	50	80	100	10,00	8,50	7,50	5,00	9,41	13,33	1,70	1,90	2,00	1,00	0,93	0,88
600	210	250	350	19,50	17,50	12,50	10,77	14,29	28,00	2,32	2,40	2,54	1,29	1,24	1,10
1000	550	600	700	22,50	20,00	15,00	24,44	30,00	46,67	2,74	2,78	2,85	1,35	1,30	1,18
1500	1000	1050	1200	25,00	22,50	15,00	40,00	46,67	80,00	3,00	3,02	3,08	1,40	1,35	1,18

Çizelge 7.31. Uçucu kül için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

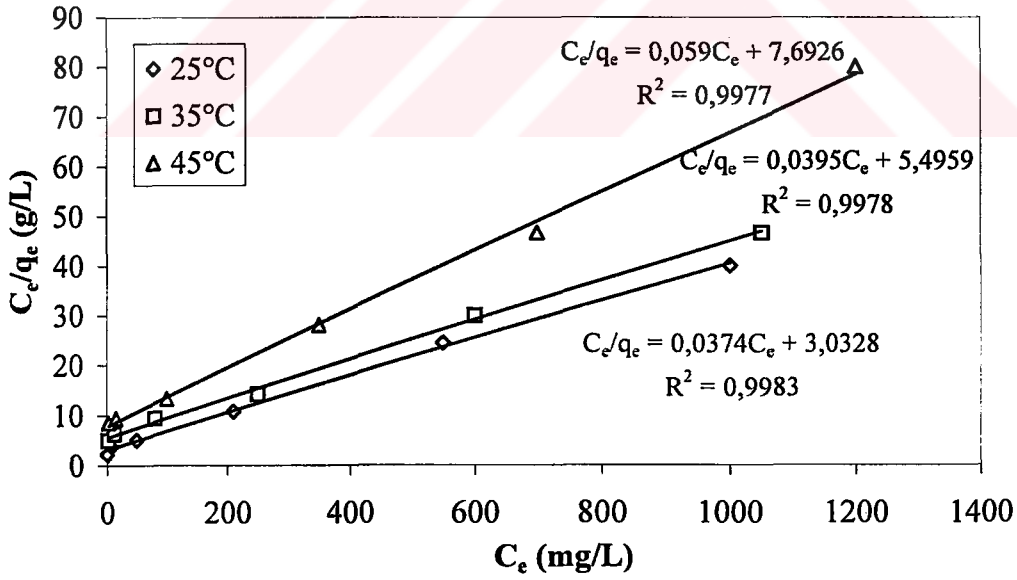
C_o	C_e (mg/L)			q_e (mg/g)			C_e/q_e (g/L)			log C_e (mg/L)			log q_e (mg/g)		
(mg/L)	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
10	1	2	3	0,45	0,40	0,350	2,22	5,00	8,57	0,00	0,30	0,48	-0,35	-0,40	-0,46
50	10	15	20	2,00	1,75	1,50	5,00	8,57	13,33	1,00	1,18	1,30	0,30	0,24	0,18
250	70	100	120	9,00	7,50	6,50	7,78	13,33	18,46	1,85	2,00	2,08	0,95	0,87	0,81
600	230	280	370	18,50	16,00	11,50	12,43	17,50	32,17	2,36	2,45	2,57	1,27	1,20	1,06
1000	650	700	800	17,50	15,00	10,00	37,14	46,67	80,00	2,81	2,85	2,90	1,24	1,18	1,00
1500	1100	1200	1300	20,00	15,00	10,00	55,00	80,00	130,00	3,04	3,08	3,11	1,30	1,18	1,00

Çizelge 7.32. Cüruf için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

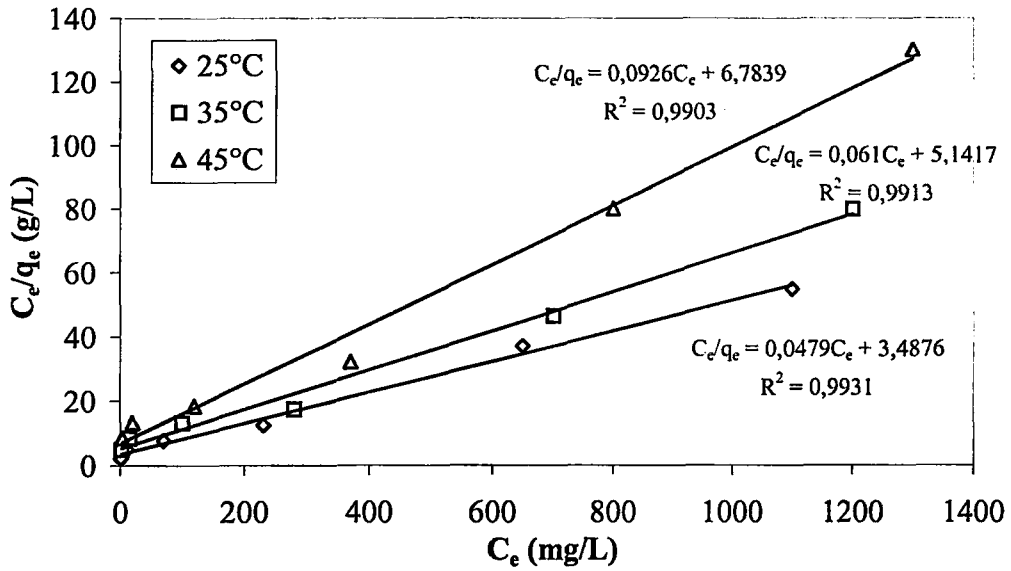
C_o	C_e (mg/L)			q_e (mg/g)			C_e/q_e (g/L)			log C_e (mg/L)			log q_e (mg/g)		
(mg/L)	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
10	3	4	6	0,350	0,30	0,20	8,57	13,33	30,00	0,48	0,60	0,78	-0,46	-0,52	-0,70
50	20	25	35	1,50	1,25	0,75	13,33	20,00	46,66	1,30	1,40	1,54	0,18	0,10	-0,12
250	120	150	180	6,50	5,00	3,50	18,46	30,00	51,43	2,08	2,18	2,26	0,81	0,70	0,54
600	350	440	470	12,50	8,00	6,50	28,00	55,00	72,31	2,54	2,64	2,67	1,10	0,90	0,81
1000	800	850	900	10,00	7,50	5,00	80,00	113,33	180,00	2,90	2,93	2,95	1,00	0,88	0,70
1500	1300	1350	1400	10,00	7,50	5,00	130,00	180,00	280,00	3,11	3,13	3,15	1,00	0,88	0,70



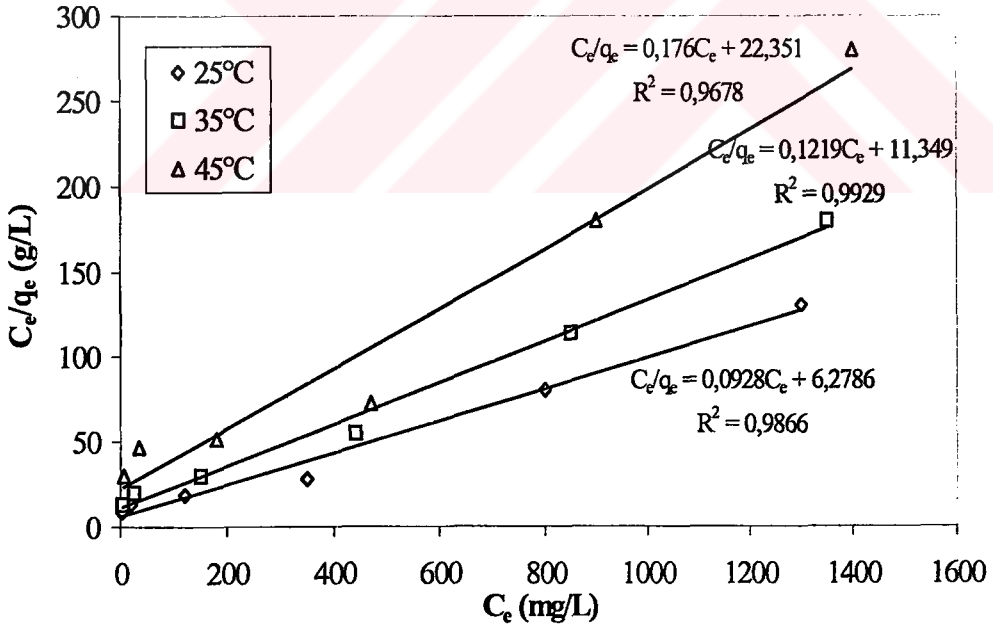
Şekil 7.32. Sepiolit ve aktif sepiolit için Langmuir izotermi (pH=10, 20°C).



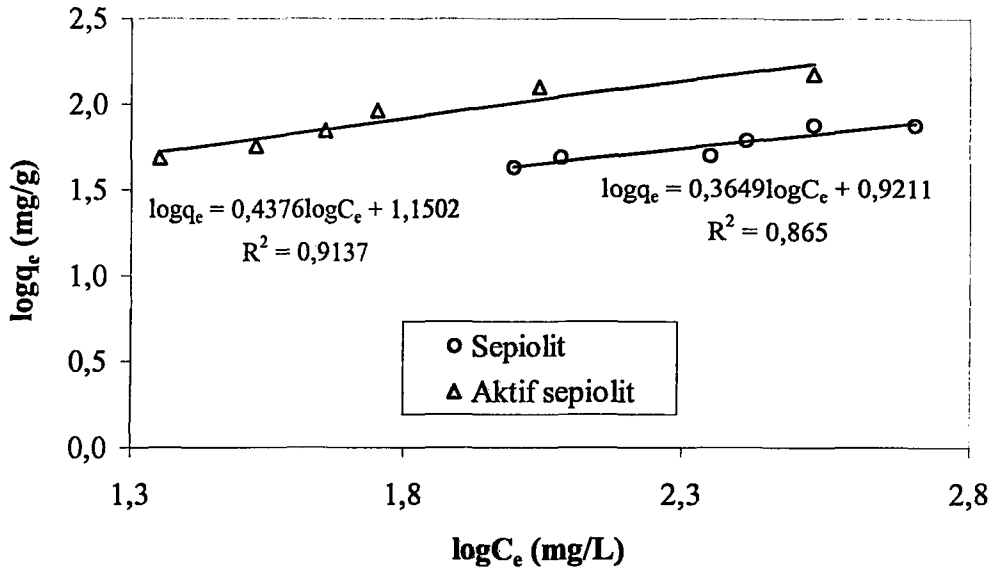
Şekil 7.33. Alümina için Langmuir izotermi (pH=9).



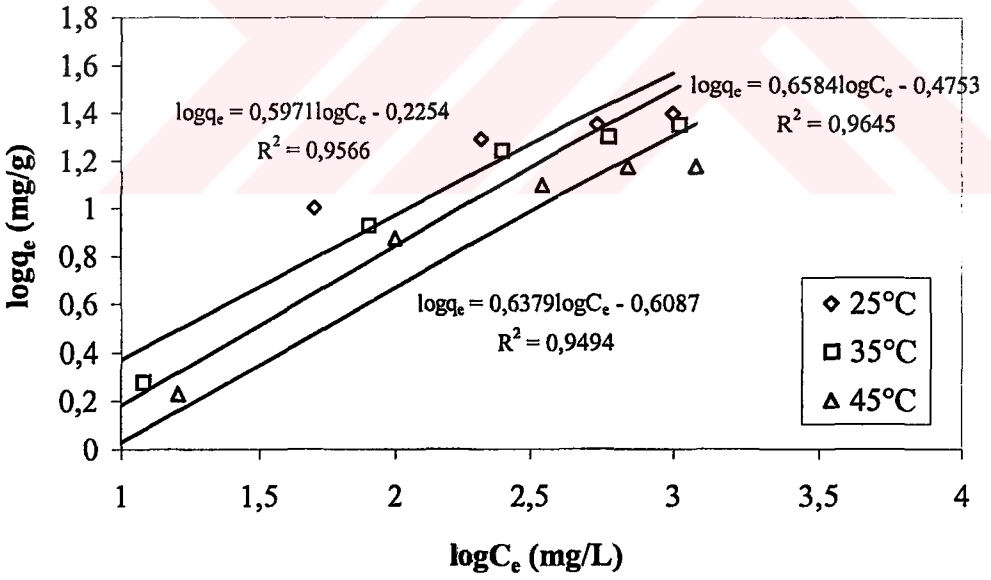
Şekil 7.34. Uçucu kül için Langmuir izotermi (pH=2).



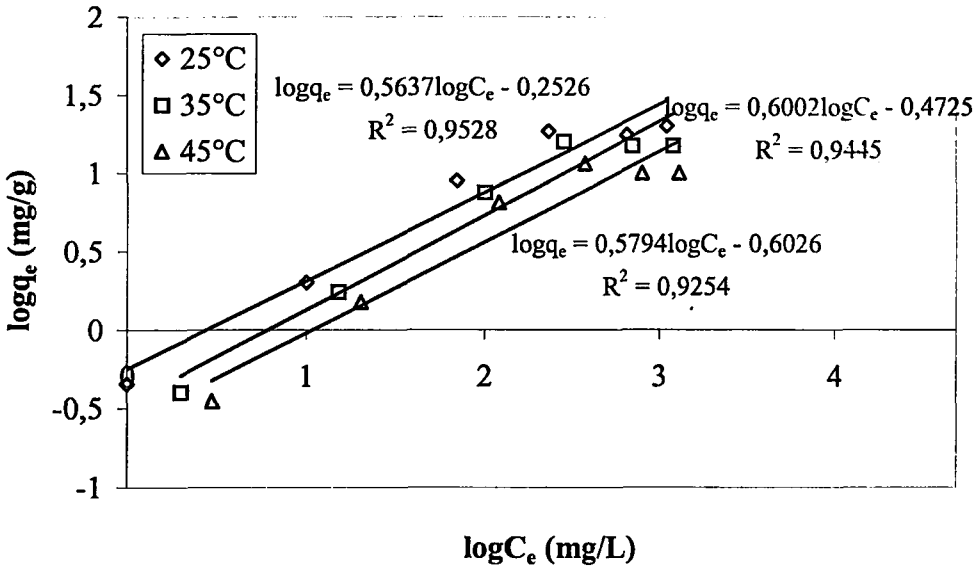
Şekil 7.35. Cüruf için Langmuir izotermi (pH=9).



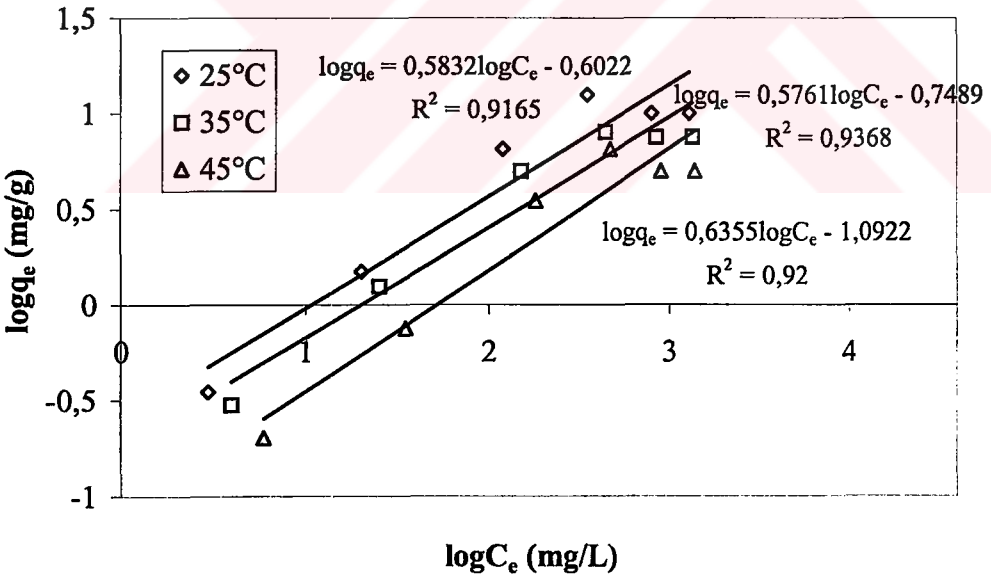
Şekil 7.36. Sepiolit ve aktif sepiolit için Freundlich izotermi (pH=10, 20°C).



Şekil 7.37. Alümina için Freundlich izotermi (pH=9, 20°C).



Şekil 7.38. Uçucu kül için Freundlich izotermi (pH=2).



Şekil 7.39. Cüruf için Freundlich izotermi (pH=9).

Çizelge 7.33. Çeşitli adsorbanlar için farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri ve ayırma faktörleri

Adsorban	Langmuir Sabitleri											
	q_o (mg/g)			b(L/mg)			R_L			R^2		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Alümina	26,74	25,32	16,95	0,0123	0,007	0,007	0,119	0,192	0,192	0,9983	0,9978	0,9977
Uçucu Kül	20,88	16,39	10,80	0,014	0,012	0,014	0,106	0,122	0,106	0,9931	0,9913	0,9903
Cüruf	10,78	8,20	5,68	0,015	0,011	0,008	0,100	0,132	0,172	0,9866	0,9929	0,9678

Çizelge 7.34. Sepiolit ve aktif sepiolit için Langmuir sabitleri, Freundlich sabitleri ve ayırma faktörleri

Adsorban	Langmuir Sabitleri				Freundlich Sabitleri		
	q_o(mg/g)	b(L/mg)	R_L	R^2	K_f(mg/g)	n	R^2
Aktif Sepiolit	178,570	0,018	0,084	0,994	14,132	2,285	0,914
Sepiolit	96,150	0,008	0,172	0,939	8,339	2,740	0,865

Çizelge 7.35. Çeşitli adsorbanlar için farklı sıcaklıklardaki Freundlich sabitleri

Adsorban	Freundlich Sabitleri								
	K_f(mg/g)			n			R^2		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Alümina	0,595	0,335	0,2462	1,675	1,519	1,568	0,9566	0,9645	0,9494
Uçucu Kül	0,559	0,337	0,2497	1,774	1,666	1,726	0,9528	0,9445	0,9254
Cüruf	0,250	0,178	0,081	1,715	1,736	1,574	0,9165	0,9368	0,9200

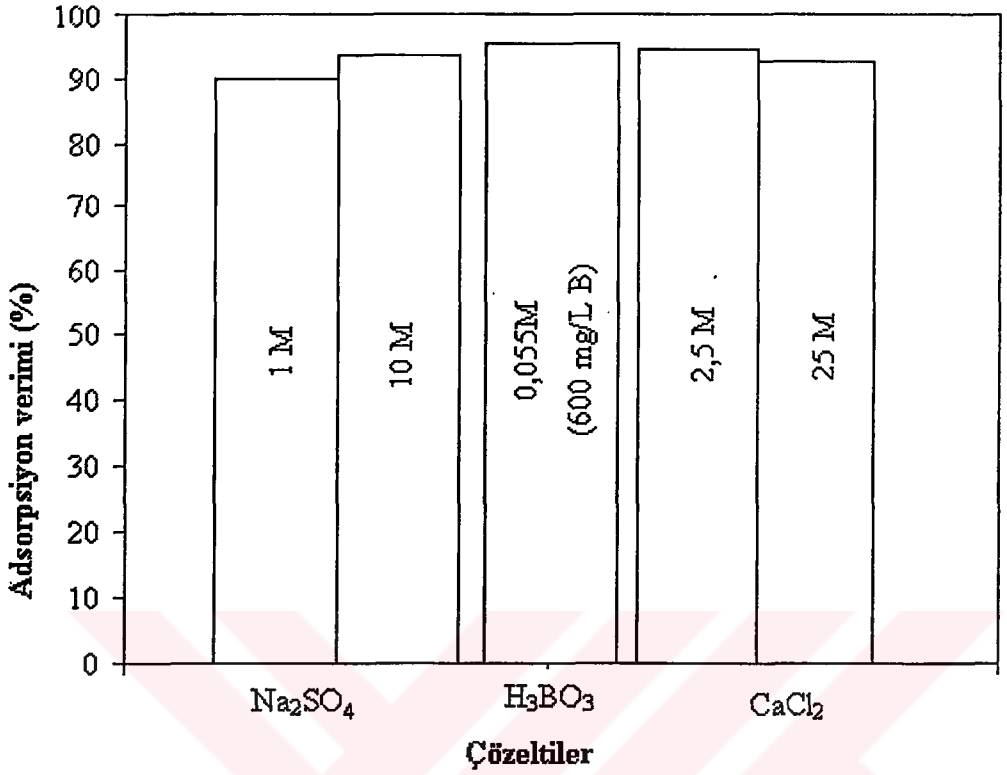
Regresyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında çalışılan adsorbanlarla bor adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin Freundlich izoterminden daha uygun olduğu bulunmuştur. Ayırma faktörü (R_L) değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olduğunu gösterir (Daneshvar et al., 2002).

7.1.8 Yabancı iyon etkisi ile ilgili bulgular ve tartışılması

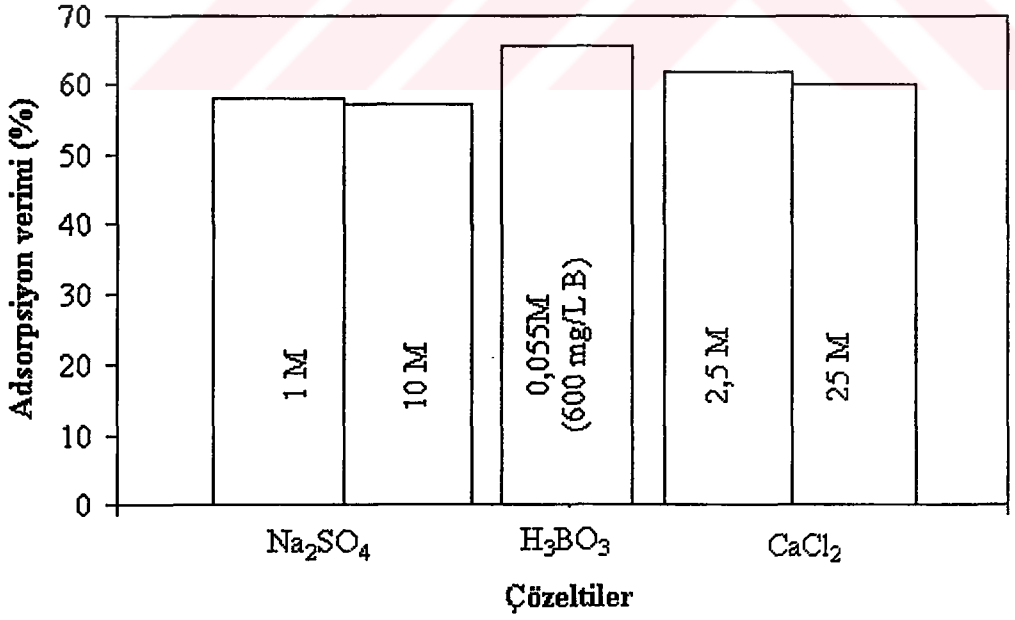
Çizelge 7.36 ve Şekil 7.40-7.43'te bor adsorpsiyonuna Na_2SO_4 ve $CaCl_2$ tuzlarının etkileri derişimin fonksiyonu olarak verilmiştir.

Çizelge 7.36. Adsorpsiyon verimi üzerine yabancı iyon etkisi

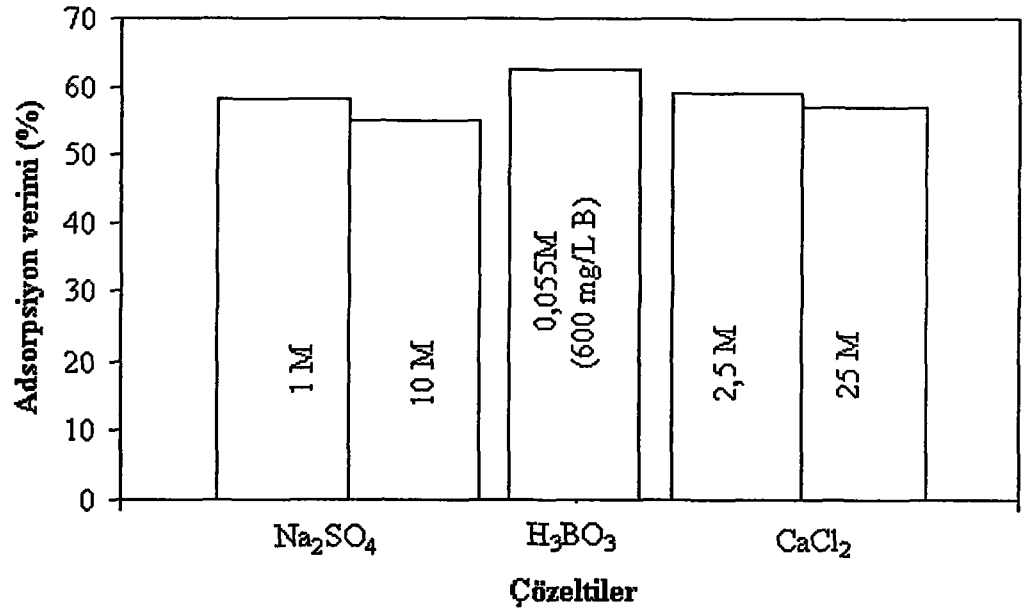
Adsorban	C_e(mg/L)					Adsorpsiyon verimi (%)				
	Na_2SO_4		H_3BO_3	$CaCl_2$		Na_2SO_4		H_3BO_3	$CaCl_2$	
	1 M	10 M	0,055 M	2,5 M	25 M	1 M	10 M	0,055 M	2,5 M	25 M
Aktif sepiolit	60	40	25	36	48	90	93	97	94	92
Alümina	250	260	210	220	240	58	57	65	63	60
Uçucu kül	250	270	230	250	260	58	55	62	59	57
Cüruf	380	390	350	360	370	37	35	42	40	38



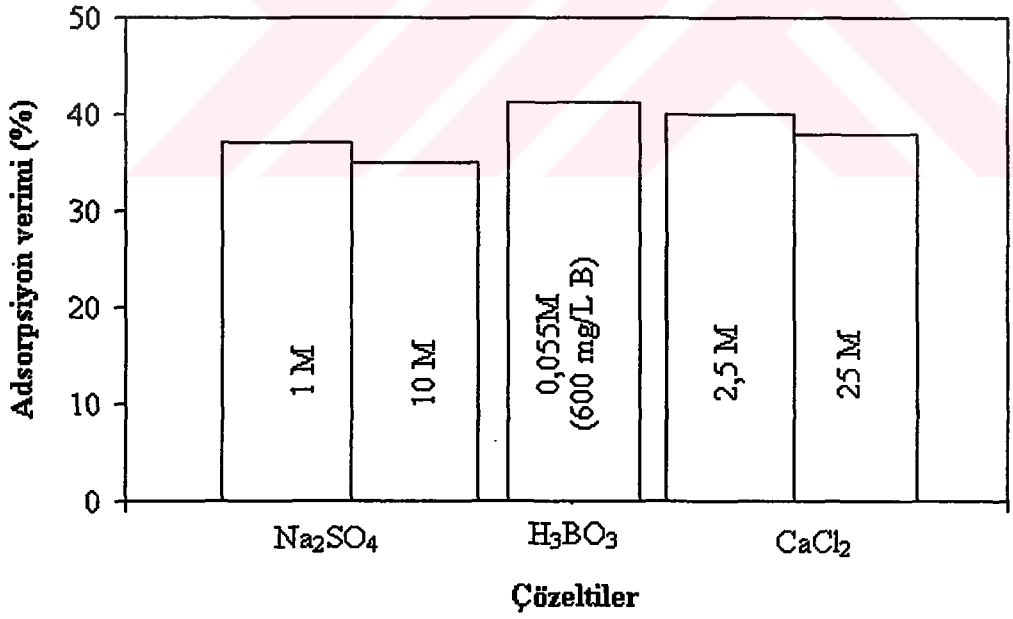
Şekil 7.40. Aktif sepiolit için yabancı iyon etkisi (pH=10).



Şekil 7.41. Alümina için yabancı iyon etkisi (pH=9).



Şekil 7.42. Uçucu kül için yabancı iyon etkisi (pH=2).



Şekil 7.43. Cüruf için yabancı iyon etkisi (pH=9).

Şekil 7.40-7.43 incelendiğinde Na_2SO_4 ve $CaCl_2$ tuzlarının bor adsorpsiyonunu %2 - %7 oranında azalttığı belirlenmiştir. Farklı iyonların etkisi tek bileşenli sistem için adsorpsiyon kapasitesinin (q_o) çok bileşenli sistemdeki adsorpsiyon kapasitesine (q_m) oranı ile açıklanabilir. Farklı iyonların varlığı borat anyonlarının adsorpsiyonunu azaltır ($q_m/q_o<1$). Ancak azalma küçük olduğundan bu yabancı iyonların varlığında bor giderimi için bu adsorbanların kullanılabileceği sonucuna ulaşılabilir.

7.1.9 Desorpsiyon çalışması bulguları ve tartışması

Çeşitli derişimlerde H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak elde edilen kesikli desorpsiyon verimleri Çizelge 7.37'de verilmiştir.

Çizelge 7.37. Çeşitli adsorbanlar için kesikli desorpsiyon çalışması sonuçları

H_2SO_4 Derişimi (M)	Adsorpsiyon sonrası C_e (mg/L)				Desorpsiyon sonrası C_e (mg/L)				Desorpsiyon verimi (%)			
	Aktif Sepiolit	Alümina	Uçucu kül	Cüruf	Aktif Sepiolit	Alümina	Uçucu kül	Cüruf	Aktif Sepiolit	Alümina	Uçucu kül	Cüruf
0,1	25	210	230	350	3	27	35	63	12	13	15	18
0,5	25	210	230	350	4	38	46	88	16	18	20	25
1	25	210	230	350	8	63	80	13	33	30	35	38
2	25	210	230	350	10	80	97	160	40	38	42	45
3	25	210	230	350	10	78	97	160	40	37	42	45

Çizelge 7.37 incelendiğinde desorpsion verimlerinin düşük olduğu görülmektedir. Düşük desorpsiyon verimleri adsorpsiyon olayının tersinmez ve kimyasal olduğunu gösterir.

7.2 Kolonda Adsorpsiyon Çalışması Bulguları ve Tartışması

Aktif sepiolit, uçucu kül ve cüruf kulanılarak kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar Çizelge 7.38-7.40'ta verilmiştir.

Şekil 7.44-7.46'da bor adsorpsiyonu için kırılma eğrileri, Şekil 7.47-7.52'de ise Thomas ve Yoon-Nelson kinetik parametrelerini hesaplamak için gerekli grafikler verilmiştir.

Çizelge 7.38. Aktif sepiolit için kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar

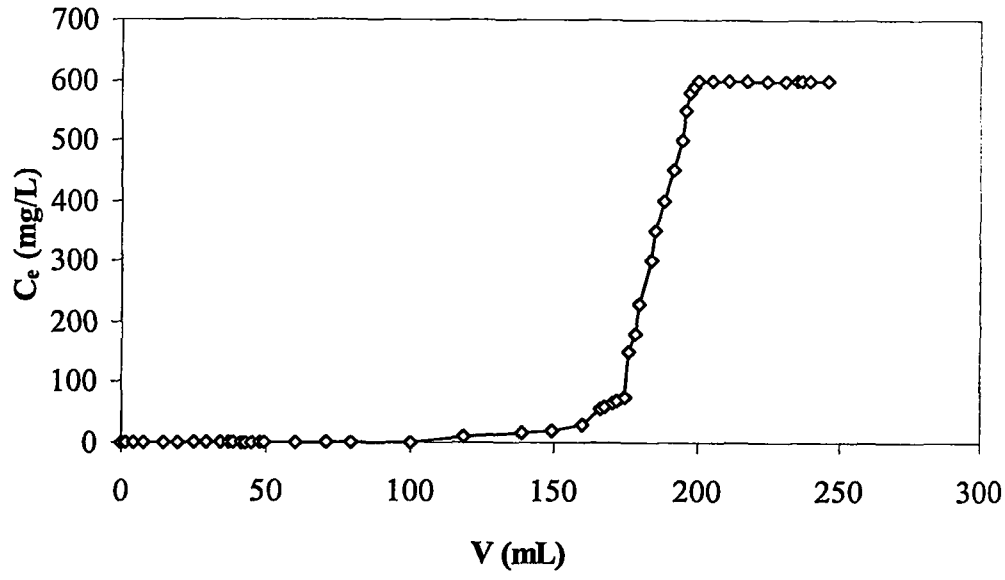
t (dk)	V (mL)	C_e (mg/L)	C_e/C_o	ln $[(C_o/C_e) -1]$	ln $[C_e/(C_o-C_e)]$
0,00	0,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
10,00	1,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
30,00	4,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
50,00	7,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
100,00	15,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
130,00	19,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
170,00	25,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
200,00	30,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
230,00	34,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
250,00	37,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
260,00	39,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
280,00	42,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
290,00	43,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
300,00	45,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
320,00	48,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
330,00	49,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
400,00	60,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
470,00	70,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
530,00	79,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
666,67	100,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
786,67	118,00	10,00	0,02	4,08	-4,08
926,67	139,00	15,00	0,03	3,66	-3,66
996,67	149,50	20,00	0,03	3,37	-3,37
1066,67	160,00	30,00	0,05	2,94	-2,94
1106,67	166,00	55,00	0,09	2,29	-2,29
1116,67	167,50	60,00	0,10	2,20	-2,20
1136,67	170,50	65,00	0,11	2,11	-2,11
1146,67	172,00	68,00	0,11	2,06	-2,06
1166,67	175,00	75,00	0,13	1,95	-1,95
1176,67	176,50	150,00	0,25	1,10	-1,10
1186,67	178,00	180,00	0,30	0,85	-0,85
1196,67	179,50	230,00	0,38	0,48	-0,48
1226,67	184,00	300,00	0,50	0,00	0,00
1236,67	185,50	350,00	0,58	-0,34	0,34
1256,67	188,50	400,00	0,67	-0,69	0,69
1276,67	191,50	450,00	0,75	-1,10	1,10
1296,67	194,50	500,00	0,83	-1,61	1,61
1306,67	196,00	550,00	0,92	-2,40	2,40
1316,67	197,50	580,00	0,97	-3,37	3,37
1326,67	199,00	590,00	0,98	-4,08	4,08
1336,67	200,50	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
1366,67	205,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
1406,67	211,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
1446,67	217,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
1496,67	224,50	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
1536,67	230,50	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
1566,67	235,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
1576,67	236,50	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
1596,67	239,50	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
1636,67	245,50	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız

Çizelge 7.39. Uçucu Kül için kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar

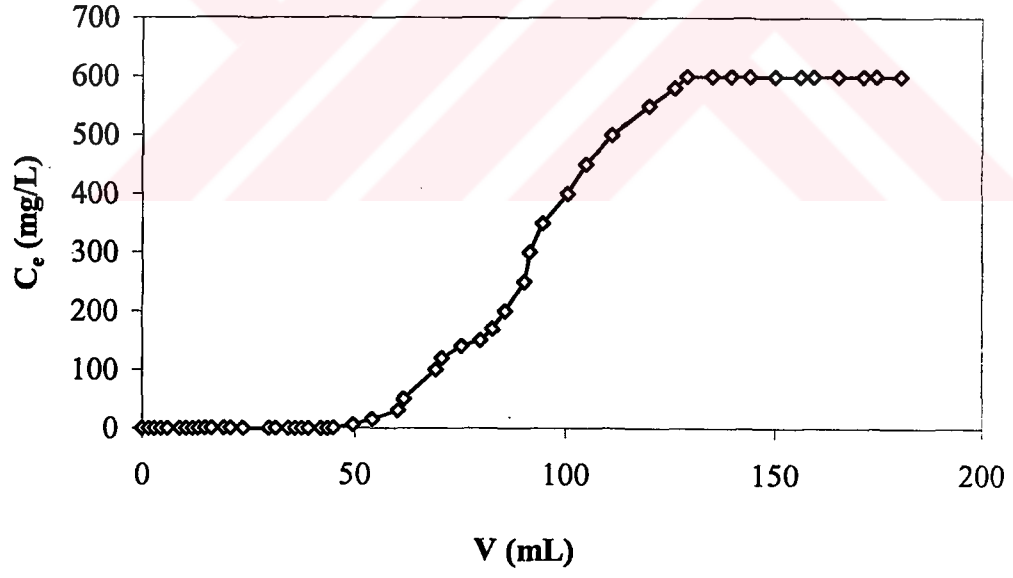
t (dk)	V (mL)	C_e (mg/L)	C_e/C_o	ln $[(C_o/C_e) -1]$	ln $[C_e/(C_o-C_e)]$
0,00	0,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
0,50	1,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
1,00	3,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
1,50	4,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
2,00	6,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
3,00	9,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
3,50	10,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
4,00	12,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
4,50	13,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
5,00	15,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
5,50	16,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
6,50	19,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
7,00	21,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
8,00	24,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
10,00	30,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
10,50	31,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
11,50	34,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
12,00	36,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
12,50	37,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
13,00	39,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
14,00	42,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
14,50	43,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
15,00	45,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
16,50	49,50	5,00	0,01	4,78	-4,78
18,00	54,00	15,00	0,03	3,66	-3,66
20,00	60,00	30,00	0,05	2,94	-2,94
20,50	61,50	50,00	0,08	2,40	-2,40
23,00	69,00	100,00	0,17	1,61	-1,61
23,50	70,50	120,00	0,20	1,39	-1,39
25,00	75,00	140,00	0,23	1,19	-1,19
26,50	79,50	150,00	0,25	1,10	-1,10
27,50	82,50	170,00	0,28	0,93	-0,93
28,50	85,50	200,00	0,33	0,69	-0,69
30,00	90,00	250,00	0,42	0,34	-0,34
30,50	91,50	300,00	0,50	0,00	0,00
31,50	94,50	350,00	0,58	-0,34	0,34
33,50	100,50	400,00	0,67	-0,69	0,69
35,00	105,00	450,00	0,75	-1,10	1,10
37,00	111,00	500,00	0,83	-1,61	1,61
40,00	120,00	550,00	0,92	-2,40	2,40
42,00	126,00	580,00	0,97	-3,37	3,37
43,00	129,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
45,00	135,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
46,50	139,50	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
48,00	144,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
50,00	150,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
52,00	156,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
53,00	159,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
55,00	165,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
57,00	171,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
58,00	174,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
60,00	180,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız

Çizelge 7.40. Cüruf için kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar

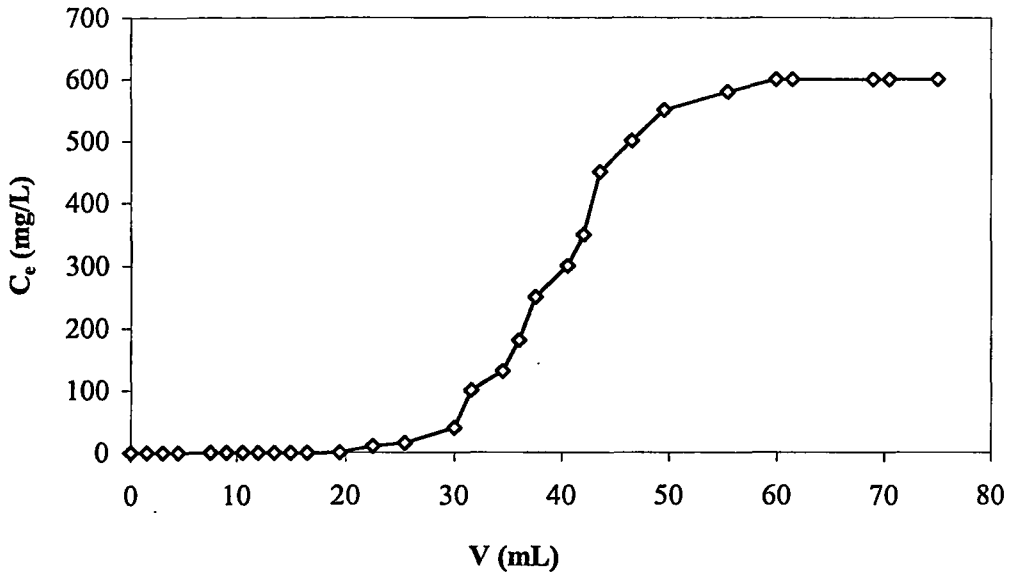
t (dk)	V (mL)	C_e (mg/L)	C_e/C_o	ln $[(C_o/C_e) -1]$	ln $[C_e/(C_o-C_e)]$
0,00	0,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
0,86	1,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
1,71	3,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
2,57	4,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
4,29	7,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
5,14	9,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
6,00	10,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
6,86	12,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
7,71	13,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
8,57	15,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
9,43	16,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
11,14	19,50	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
12,86	22,50	10,00	0,02	4,08	-4,08
14,57	25,50	15,00	0,03	3,66	-3,66
17,14	30,00	40,00	0,07	2,64	-2,64
18,00	31,50	100,00	0,17	1,61	-1,61
19,71	34,50	130,00	0,22	1,29	-1,29
20,57	36,00	180,00	0,30	0,85	-0,85
21,43	37,50	250,00	0,42	0,34	-0,34
23,14	40,50	300,00	0,50	0,00	0,00
24,00	42,00	350,00	0,58	-0,34	0,34
24,86	43,50	450,00	0,75	-1,10	1,10
26,57	46,50	500,00	0,83	-1,61	1,61
28,29	49,50	550,00	0,92	-2,40	2,40
31,71	55,50	580,00	0,97	-3,37	3,37
34,29	60,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
35,14	61,50	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
39,43	69,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
40,29	70,50	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız
42,86	75,00	600,00	1,00	tanımsız	tanımsız



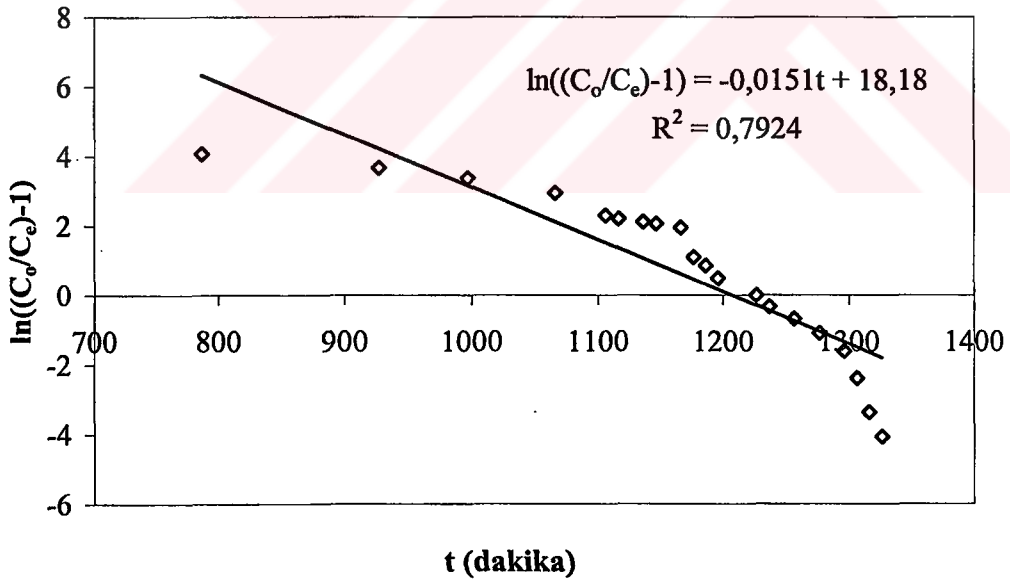
Şekil 7.44. Aktif sepiolit için kırılma eğrisi.



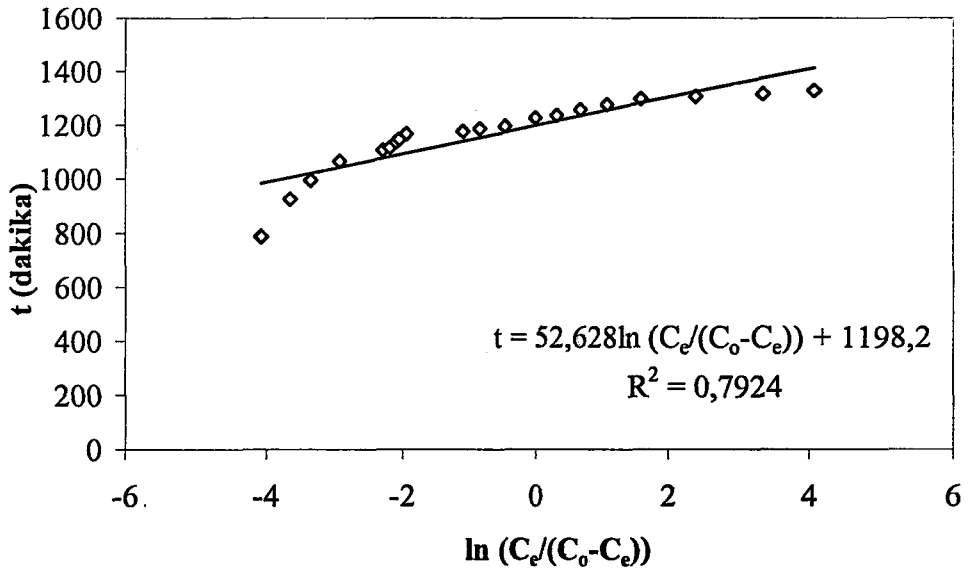
Şekil 7.45. Uçucu kül için kırılma eğrisi.



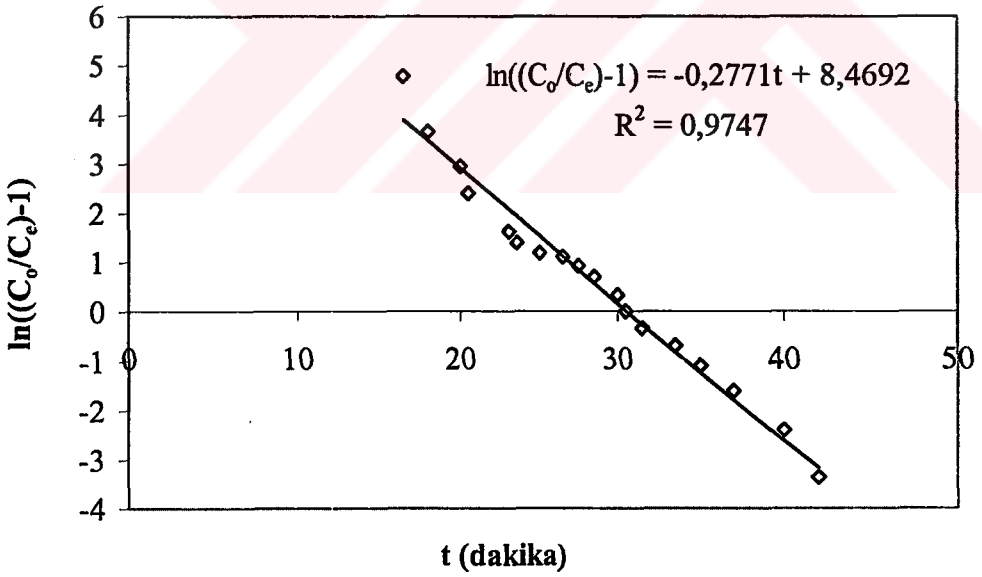
Şekil 7.46. Cüruf için kırılma eğrisi.



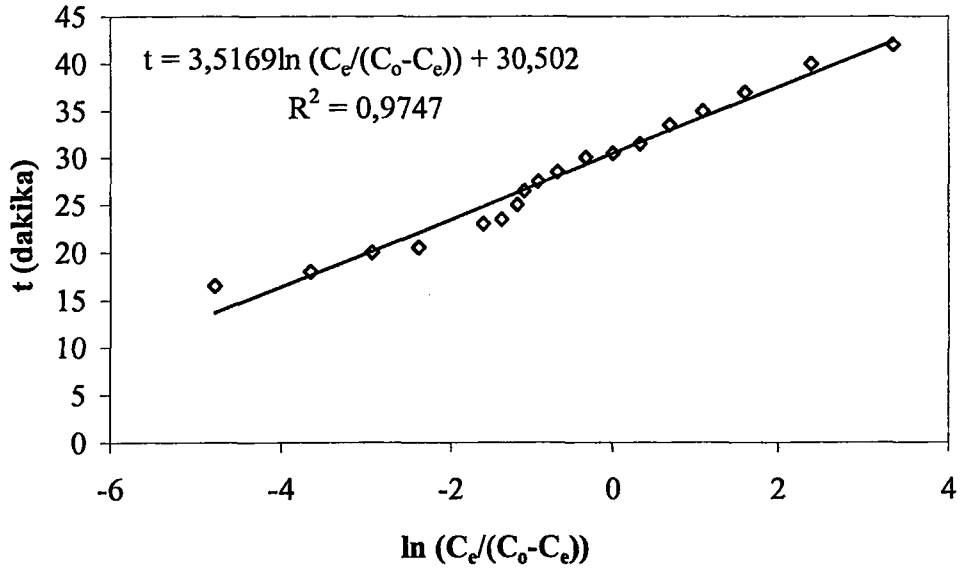
Şekil 7.47. Aktif sepiolit için t'ye karşı $\ln((C_o/C_e)-1)$ grafiği.



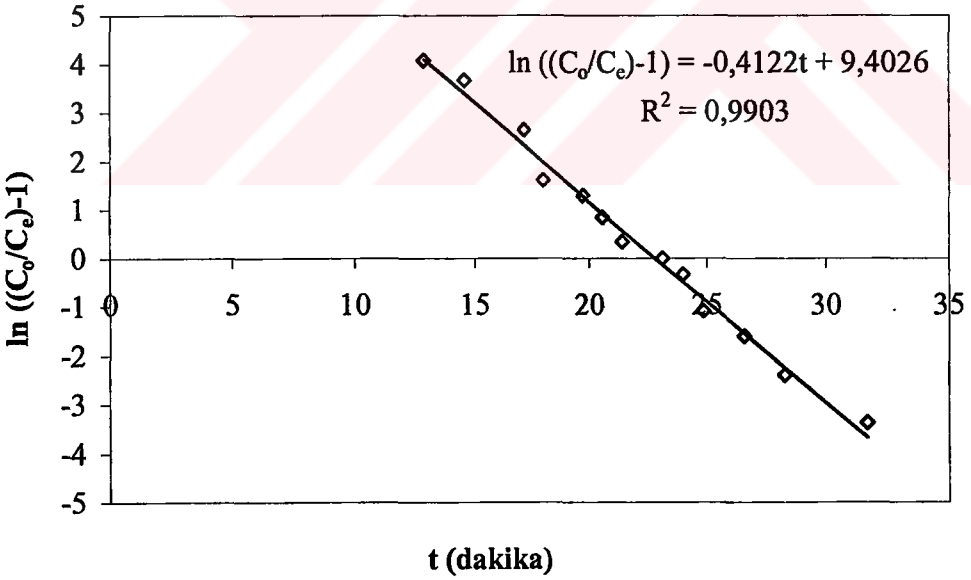
Şekil 7.48. Aktif sepiolit için ln ($C_e/(C_o-C_e)$)'ye karşı t grafiği.



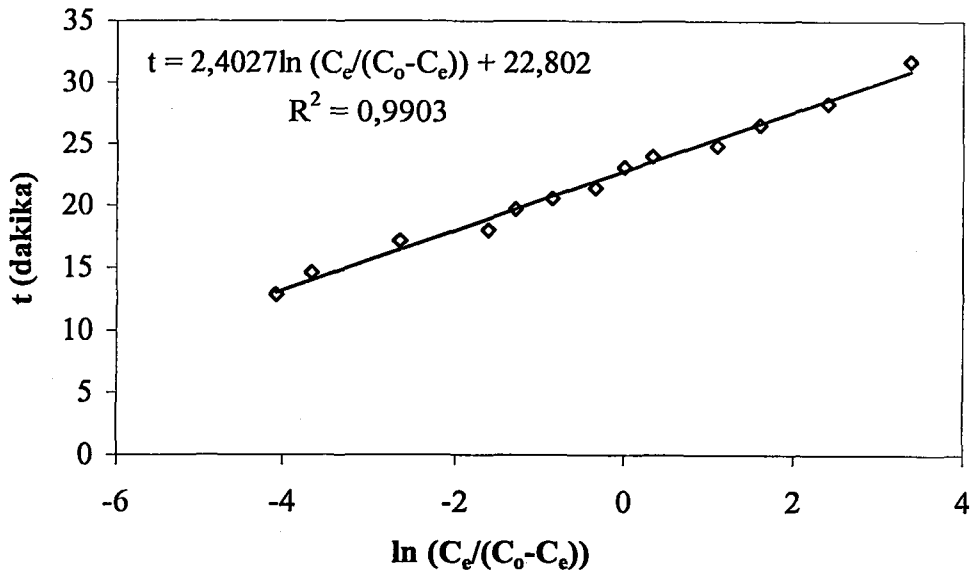
Şekil 7.49. Uçucu kül için t'ye karşı ln((C_o/C_e)-1) grafiği.



Şekil 7.50. Uçucu kül için ln $(C_e/(C_o-C_e))$'ye karşı t grafiği.



Şekil 7.51. Cüruf için t'ye karşı ln$((C_o/C_e)-1)$ grafiği.



Şekil 7.52. Cüruf için ln $(C_e/(C_o-C_e))$'ye karşı t grafiği.

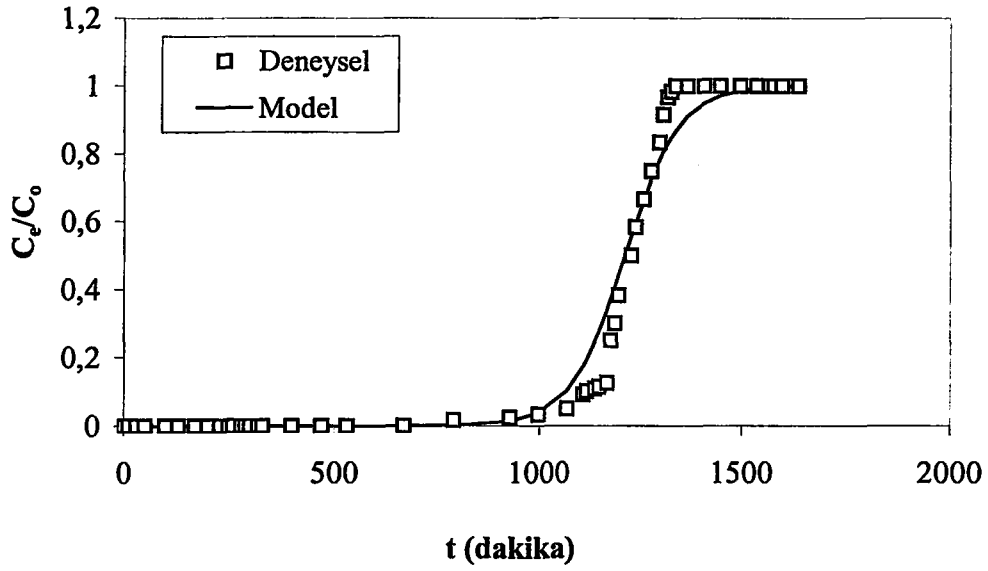
Şekil 7.47-7.52 yardımıyla hesaplanan Thomas ve Yoon-Nelson model katsayıları ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 7.41 ve 7.42'de verilmiştir. Şekil 7.53-7.58 uygulanan Thomas ve Yoon-Nelson adsorpsiyon modellerini gösterir.

Çizelge 7.41. Çeşitli adsorbanlar için Thomas katsayıları, hesaplanan ve deneysel adsorpsiyon kapasiteleri

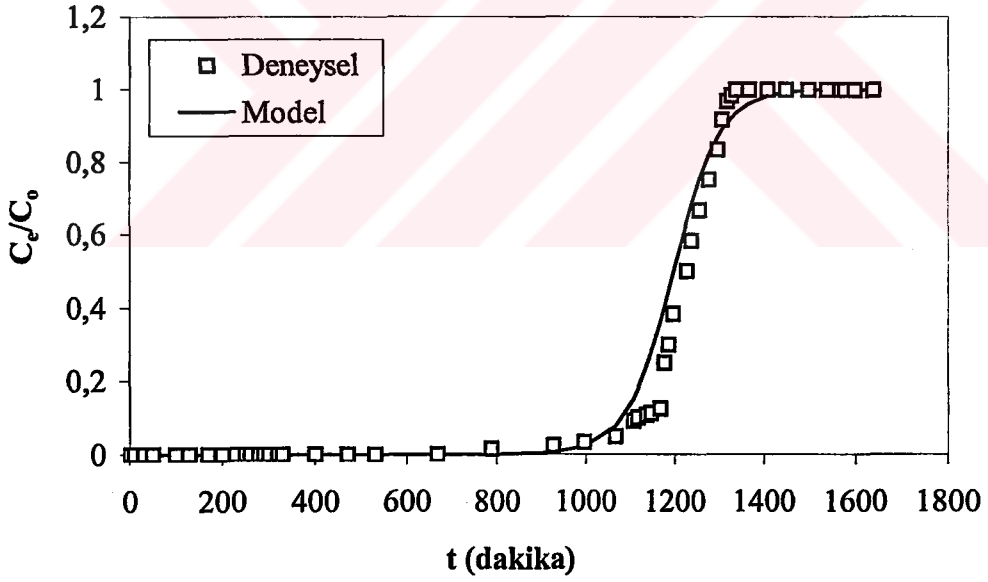
Adsorban	k_{Th} x 10^4 (ml/mg dk)	q_o (hesaplanan) (mg/g)	q_o (deneysel) (mg/g)	R^2
Aktif Sepiolit	0,25	218,2	219,0	0,7924
Uçucu Kül	4,62	45,8	46,2	0,9747
Cüruf	6,90	39,9	39,9	0,9903

Çizelge 7.42. Çeşitli adsorbanlar için Yoon-Nelson katsayıları, hesaplanan ve deneysel kapasiteler

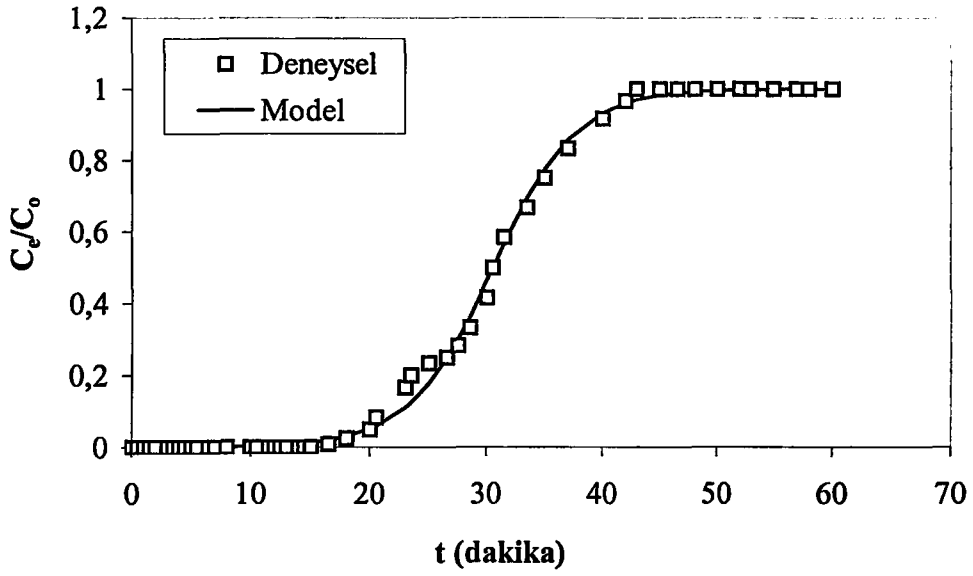
Adsorban	k_{YN} (1/dk)	τ (dk)	q_o (hesaplanan) (mg/g)	q_o (deneysel) (mg/g)	R^2
Aktif Sepiolit	0,019	1198,0	215,7	219,0	0,7924
Uçucu Kül	0,284	30,5	45,7	46,2	0,9747
Cüruf	0,416	22,8	39,9	39,9	0,9903



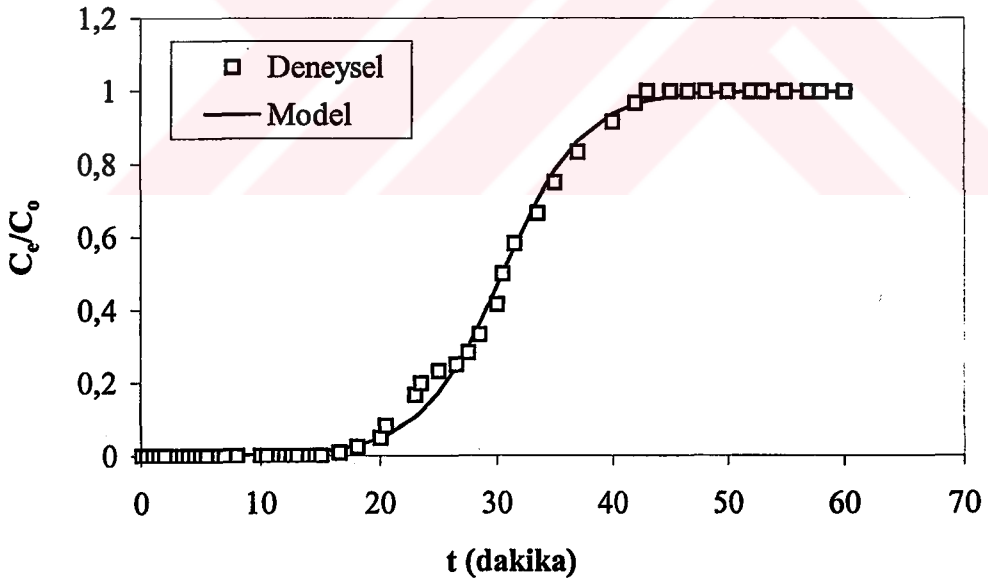
Şekil 7.53. Aktif sepiolit için Thomas Modeli (pH=10).



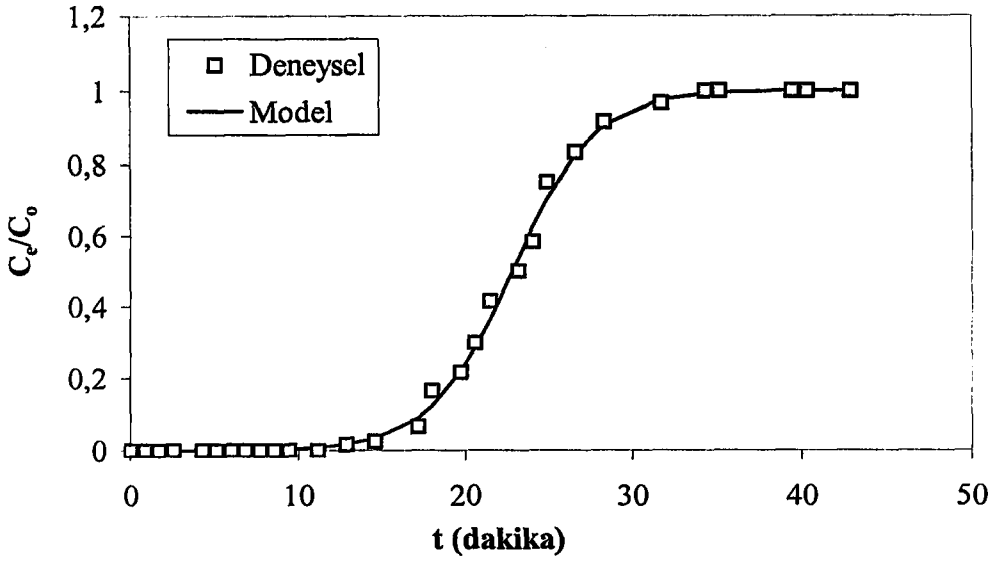
Şekil 7.54. Aktif sepiolit için Yoon-Nelson Modeli (pH=10).



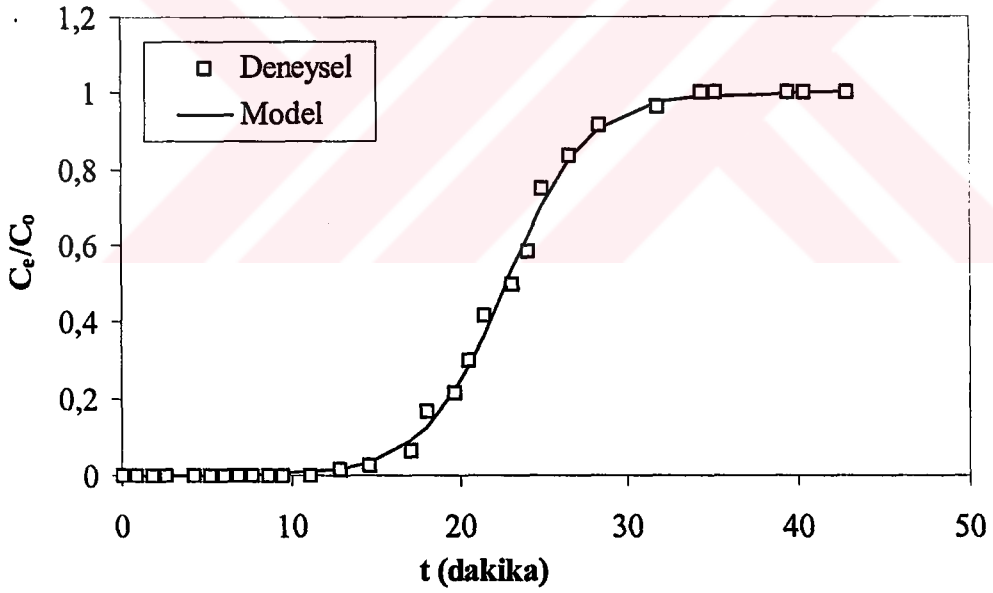
Şekil 7.55. Uçucu kül için Thomas Modeli (pH=2).



Şekil 7.56. Uçucu kül için Yoon-Nelson Modeli (pH=2).



Şekil 7.57. Cüruf için Thomas Modeli (pH=9).



Şekil 7.58. Cüruf için Yoon-Nelson modeli (pH=9).

Adsorpsiyon sonrası adsorbanların, 2 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak elde edilen kolon desorpsiyon sonuçları Çizelge 7.43-7.45 ve Şekil 7.59-7.61'de verilmiştir.

Çizelge 7.43. Aktive edilmiş sepiolit için kolon desorpsiyon verileri

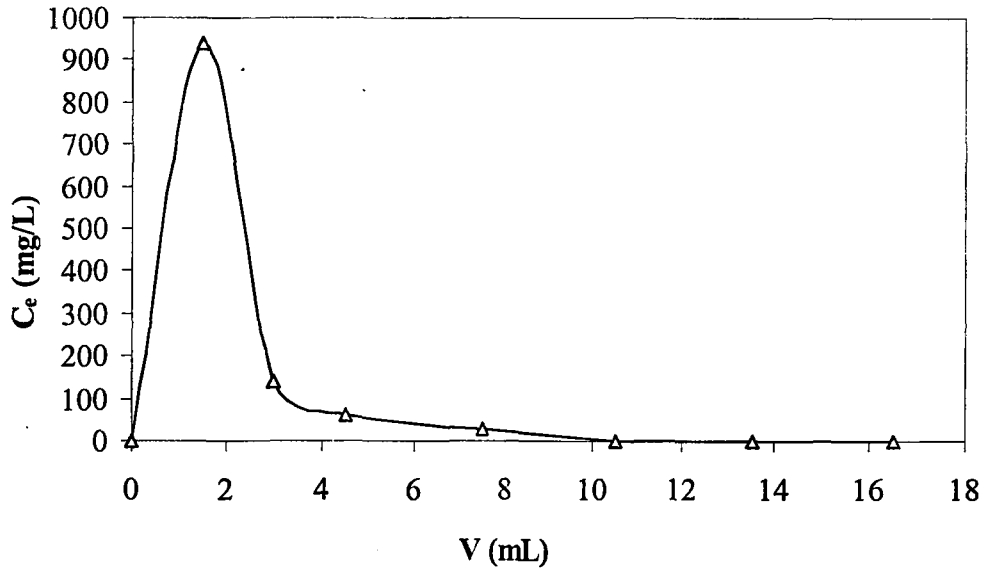
V (mL)	C_e (mg/L)
0,0	0
1,5	940
3,0	140
4,5	60
7,5	30
10,5	0
13,5	0
16,5	0

Çizelge 7.44. Uçucu kül için kolon desorpsiyon verileri

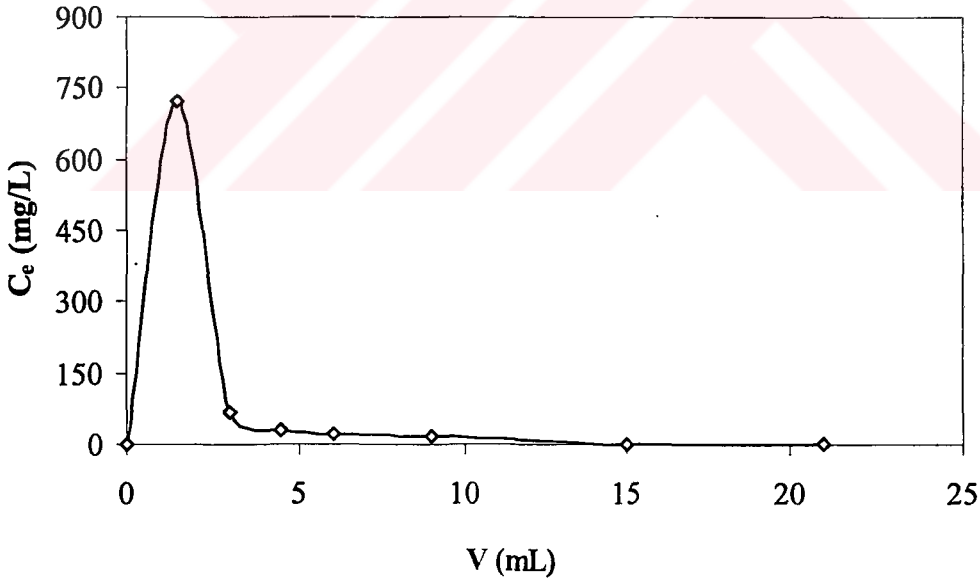
V (mL)	C_e (mg/L)
0,0	0
1,5	720
3,0	70
4,5	30
6,0	20
9,0	15
15,0	0
21,0	0

Çizelge 7.45. Cüruf için kolon desorpsiyon verileri

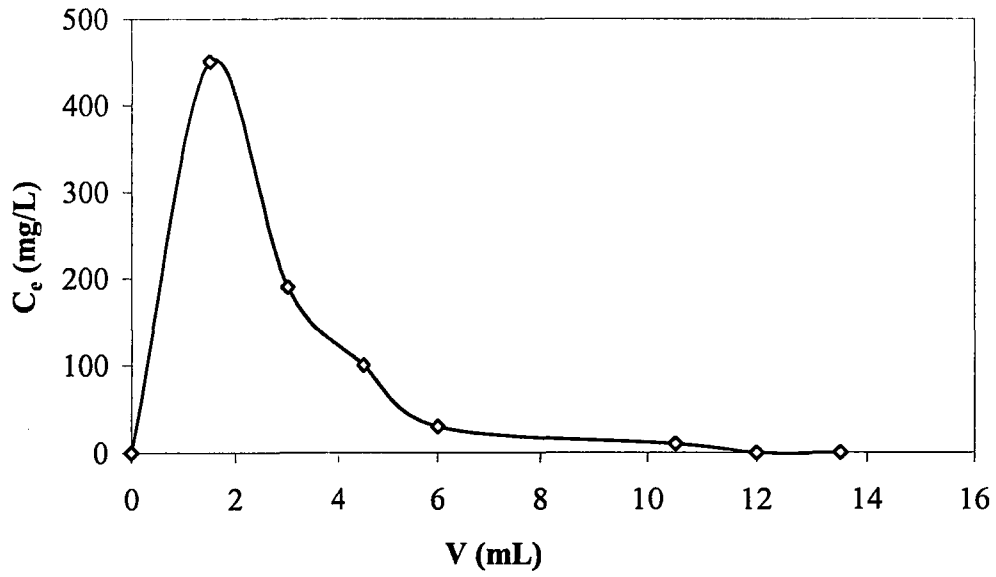
V (mL)	C_e (mg/L)
0,0	0
1,5	450
3,0	190
4,5	100
6,0	30
10,5	10
12,0	0
13,5	0



Şekil 7.59. Aktif sepiolit için desorpsiyon grafiği.



Şekil 7.60. Uçucu kül için desorpsiyon grafiği.



Şekil 7.61. Cüruf için desorpsiyon grafiği.

Kolonda adsorpsiyon için grafiksel integresyonla elde edilen kırılma kapasitesi, toplam kapasite değerleri ve desorpsiyon verimleri Çizelge 7.46'da verilmiştir.

Çizelge 7.46. Çeşitli adsorbanlar için elde edilen kolon kapasiteleri ve desorpsiyon verimleri

Adsorban	Kırılma Kapasitesi (mg/g)	Toplam Kapasite (mg/g)	Desorpsiyon Verimi (%)
Aktif Sepiolit	207,8	219,0	2,5
Uçucu Kül	31,0	46,2	4,0
Cüruf	29,8	39,9	5,4

Kolonla yapılan deneylerde hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri kesikli deneylerde elde edilen kapasite değerlerinden daha büyük bulunmuştur. Bu, kolonda çözelti geçişi sırasında adsorbanla çözeltideki bor derişim farkının sürekli büyük olması, kesikli deneylerde ise derişim farkının zamanla azalmasıyla açıklanabilir (Gupta and Ali, 2001; Mathialagan and Viraraghavan, 2002).

8. SONUÇ VE TARTIŞMA

Atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon yönteminin dezavantajı pahalı adsorbanların kullanılmasıyla arıtım maliyetinin artmasıdır. Bu çalışmada, bor giderimi için pahalı adsorbanlara alternatif olabilecek sepiolit, uçucu kül ve cüruf gibi ucuz adsorbanlar kullanılmıştır. Bor içeren atıksularda sülfat anyonu da bulunabilmektedir. Alümina bor gideriminde etkin olduğu gibi sülfat gideriminde de etkin olduğu için adsorban olarak denenmiştir.

Çeşitli pH değerlerinin bor adsorpsiyonuna etkisi incelendiğinde alümina ve cüruf için pH 9'da, sepiolitlerle pH 10'da ve uçucu külle pH 2'de maksimum adsorpsiyon gözlenmiştir.

Adsorpsiyon işlergesini belirlemek için deneysel verilere çeşitli kinetik modeller uygulanmış ve bütün adsorbanlar için ikinci mertebe kinetik modelin uygun olduğu görülmüştür. Buna göre adsorpsiyon türünün kimyasal adsorpsiyon olduğu düşünülebilir.

Farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon deneylerinin sonuçları incelendiğinde tüm adsorbanlar için adsorpsiyon verimlerinin sıcaklık arttıkça azaldığı gözlenmiştir. Bu da adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu gösterir.

Çeşitli adsorban dozlarında yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda ise adsorban dozunun artırılmasıyla adsorpsiyon verimi belirli bir noktaya kadar artmış ve daha sonra sabit kalmıştır. Bu sonuç, adsorban dozunun artırılmasıyla adsorbanın yüzey alan artışına bağlı olabilir.

Başlangıç derişiminin bor adsorpsiyonuna etkisinin araştırıldığı deneyler sonucunda ise başlangıç derişimi arttıkça adsorpsiyon veriminin azaldığı bulunmuştur. Adsorpsiyon verimindeki azalma, çözeltideki başlangıç bor derişiminin adsorban miktarına oranının artmasından kaynaklanabilir.

İzoterm çalışmaları sonucunda adsorpsiyonla bor giderim verilerinin tüm adsorbanlar için Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Kesikli adsorpsiyon kapasiteleri ham sepiolit için 96,15 mg/g, aktif sepiolit için 178,57 mg/g, alümina için 26,74 mg/g, uçucu kül için 20,88 mg/g ve cüruf için 10,78 mg/g olarak elde edilmiştir.

Bor adsorpsiyonuna Na_2SO_4 ve $CaCl_2$ gibi tuzların etkileri incelendiğinde bu tuzların bor adsorpsiyonunu az miktarda azalttığı bulunmuştur.

Kesikli desorpsiyon çalışmasında düşük desorpsiyon değerleri elde edilmiştir. Bu adsorpsiyon olayının tersinmez olduğunu gösterir.

Kolon çalışmasında ise kolonun karakteristik parametrelerini elde etmek için Yoon-Nelson ve Thomas adsorpsiyon modelleri uygulanmış ve sürekli adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Deneysel olarak kapasite değerleri aktif sepiolit için 219,0 mg/g, uçucu kül için 46,2 mg/g ve cüruf için 39,9 mg/g olarak elde edilmiştir. Thomas modeli kullanılarak kapasite değerleri aktif sepiolit için 218,2 mg/g, uçucu kül için 45,8 mg/g ve cüruf için 39,9 mg/g olarak bulunmuştur. Yoon-Nelson modeli kullanılarak ise kapasite değerleri aktif sepiolit için 215,7 mg/g, uçucu kül için 45,7 mg/g ve cüruf için 39,9 mg/g olarak hesaplanmıştır. Grafiksel integrasyon yardımıyla bulunan adsorpsiyon kapasiteleriyle model adsorpsiyon kapasitelerinin birbirine yakın değerler çıktığı gözlenmiştir. Tüm adsorbanlar için elde edilen sürekli adsorpsiyon kapasiteleri kesikli adsorpsiyon kapasitelerinden yüksek çıkmıştır. Adsorplanan bor 2 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak desorplanmıştır. Bu değerler aktif sepiolit için %2,5; uçucu kül için %4,0 ve cüruf için %5,4 olarak elde edilmiştir.

Çalışılan koşullarda bor gideriminde denenen adsorbanlar için etkinlik sırasını kesikli kapasite değerlerine göre aktif sepiolit, sepiolit, alümina, uçucu kül ve cüruf şeklinde verebiliriz. Adsorbanların yüzey alanları da bu sonucu desteklemektedir. Ancak tam bir karşılaştırma yapabilmek için tane boyutunun etkisi gözardı edilmemelidir. Sepiolitin yüzey alanı aktivasyon sonucunda çok fazla artmamasına rağmen aktif sepiolitin bor giderim kapasitesinin daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bu da aktif merkezlerin sayısının artmasıyla açıklanabilir. Hangi adsorbanın kullanımının daha uygun olacağını belirlemek için; çalışılan koşullar, adsorbanların elde edilişi ve maliyetleri göz önüne alınarak detaylı ekonomik inceleme yapılması gerektiği sonucuna ulaşılabilir.

9. KAYNAKLAR DİZİNİ

Acarkan, N., 2002, Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları, Proceedings of the 1st International Boron Symposium, Ed. Kaan Erarslan, Kütahya, Türkiye, 258 s.

Agyei, N.M., Strydom, C.A., and Potgieter, J.H., 2000 a, The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary portland cement and related blends, Cement and Concrete Research, 32, 1889-1897.

Agyei, N.M., Strydom, C.A., and Potgieter, J.H., 2000 b, An investigation of phosphate ion adsorption from aqueous solution by fly ash and slag, Cement and Concrete Research, 30, 823-826.

Ajmal, M., Rifagat, A.K.R., Anwar, S., Ahmad, J., and Ahmad, R., 2003, Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater, Bioresource Technology, 86, 147-149.

Aksu, Z., 2001, Biosorption of reactive dyes by dried activeted sludge: equilibrium and kinetic modelling, Biochemical Engineering Journal, 7, 79-84.

Aksu, Z., Gönen, F., 2004, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, Process Biochemistry, 39, 599-613.

Altundoğan, H.S., Altundoğan, S., Tümen, F., and Bildik, M., 2000, Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud, Waste Management, 20, 761-767.

Al-Asheh, S., Abdel-Jabar., N., and Banat, F., 2002, Packed-bed sorption of copper using spent animal bones: factorial experimental design desorption and column regeneration, Advances in Environmental Research, 6, 221-227.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Anonim, 1982, Alüminyum ve Alüminyum Kimyasal Bileşikleri Sektör Araştırması, Araştırma ve Proje Geliştirme Müdürlüğü, Ankara, 64 s.

Anonim, 1996, Sepiolit ve atapulgit, Diğer Endüstri Mineralleri, Devlet Planlama Teşkilatı, Özel İhtisas Komisyonu, DPT: 2421- ÖİK, 1, 1-36.

Arora, S., and Chadal, D.S., 2002, Modelling boron adsorption kinetics in benchmark soils of Punjab, India, 17th WCSS, Thailand, 1-10.

Badruk, M., 1998, Removal of Boron from Geothermal Brines of Kızıldere by Means of Co-Precipitation and Ion-Exchange Methods, PhD Thesis, Dokuz Eylül University, 105 p.

Badruk, M., Kabay, N., Demircioglu, M., Mordogan, and H., Ipekoğlu, U., 1999, Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective Ion-Exchange Resins. I. Batch Sorption-Elution Studies, Separation Science and Technology, 34 (13), 2553-2569.

Balkı, N., 1982, Simav Çay'ının Bor Kirliliği Yönünden İncelenmesi ve Kirliliğe Neden Olan Atıksuların Adsorpsiyon ile Arıtılma Yöntemlerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Uludağ Ü. Fen Bil. Ens., 61 s.

Bayar, D., 2001, Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonla Bor Giderimi ve Deney Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Eskişehir, 99 s.

Bayat, B., 2002, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ash II. The case of chromium (VI) and cadmium (II), Journal of Hazardous Materials, 95, 275-290.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Banat, F., Al-Asheh, S., Mohai, B., 2000, Batch zinc removal from aqueous solution using dried animal bones, Separation and Purification Technology, 21, 155-164.

Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M.M., Kocadağistan, E, and Yilmaz, M.T., 2003, Recovery of boron of the sieve reject in the production of borax, Resources Conservation&Recycling, 37, 147-157.

Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S., Rastovean-Mıoe, A., 2001, Batch Pb^{2+} and Cu^{2+} removal by electric furnace slag, Water Research, 4, 3436-3440.

Daifullah, A.A.M., Awwad, N,S., and El-Reefy, S.A., 2004, Purification of wet phosphoric acid from ferric ions using modified rice husk, Chemical Engineering and Processing, 43, 193-201.

Daneshvar, N., Salari, D., Aber, S., 2002, Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake, Journal of Hazardous Materials B, 94, 49-61.

Doğan, A., 1989, Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 99 s.

Dimitrova, S,V., 2002, Use of granular slag columns for lead removal, Water Research, 36, 4001-4008.

Erdoğan, Y., Aksu, M., Demirbaş, A., and Abalı, Y., 1998, Analyses of boronic ores and sludges and solubilities of boron minerals in CO_2-saturated water, Resources, Conservation and Recycling, 24, 275-283.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Fowlis, I.A., 1995, Gas Chromatography, 2nd ed., John Wiley & Sons, 258 p.

Giles, C.H., Mac Ewan, T.H., Nakhwa, S.N and Smith, D., 1960, A System of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of spesific surface areas of solids, J.Chem,Soc., 3973-3993.

Goldberg, S., Forster, H.S., Lesch, S.M., and Heich, EL., 1996, Influence of anion competition on boron adsorption by clays and soils, Soil Science, 161(2), 99-103.

Goldberg, S., 1997, Reactions of boron with soils, Plant and Soil, USA, 35-48.

Gupta, G., and Torres, N., 1998, Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in wastewater effluent, Journal of Hazardous materials, 57, 243-248.

Gupta, V.K., and Ali, İ., 2001, Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse fly ash a sugar industry waste, Water Research, 35(1), 33-40.

Gupta, V.K., Suhas, I.A., and Mohan, D., 2003, Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents, Journal of Colloid and Interface Science, 265, 257-264.

Gül, R., 1992, Adsorpsiyonla kirleticilerin uzaklaştırılması, DSİ Teknik Bülteni, Sayı: 75, 53-58.

Gündoğan, R., Acemoğlu, B., and Alma, M.H., 2004, Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat, Journal of Colloid and Interface Science, 269, 303-309.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hatcher T.J. and Bower C.A., 1958, Equilibra and dynamics of boron adsorption by soils, Soil Science, 85(6), USA, 319-323.

İrkeç, T., 1993, Sepiolitin kullanım alanları ve MTA-GIRIN ortak araştırma projesinin sonuçları, MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, 2, 32-37.

Jyo, A., Shohi, A., Uchimura, M., Yamabe, K., and Sugo, T., 2001, Behavior of chelating fibers having polyol groups in column mode adsorption of boric acid, Analytical Sciences, 17, 1211-1214.

Kao, P.C., Tzeng, J.H., and Huang, T.L., 2000, Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash, Journal of Hazardous Materials, 76, 237-249.

Kacar, B., and Katkat, A.V., 1998, Bitki Besleme, Uludağ Ü. Güçlendirme Vakfı, Yayın No:127, Vipaş yayınları:3, 436 s.

Khare, S.K., Panday, K.K., Srivastava, R.M., and Singh V.N., 1987, Removal of victoria blue from aqueous solution by fly ash, J. Chem. Tech. Biotechnol, 38, 99-104.

Khattri, S.D., and Singh, M.K., 1999, Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent, Adsorption Science&Technology, 17(4), 269-281.

Kalafatoğlu, E., Örs, M., S.S., Özdemir, Koral, M., and İşbilir, F., 1998, Bor bileşikleri üretim tesislerinin atıksularının arıtımı, UKMK 3, (Editörler:H. Saraç, M. Çopur, A. Kurtbaş, M.L.O. Laçin, H. Temur, F. Demir, V. Beşe) Erzurum, 1317-1321.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kavak, D., and Öztürk, N., 2004 a, Adsorption of boron from aqueous solutions by sepiolite: II. Column Studies, Proceedings of the 2nd International Boron Symposium, eds: Özdağ, H., Akdaş, H., Bozkurt, V., İphar, M., Osmangazi Ü. Müh. Mim. Fak. Maden Müh. Bölümü, Eskişehir, 495-500.

Kavak, D., and Öztürk, N., 2004 b, Adsorption of boron from aqueous solutions by fly ash, Proceedings of the 2nd International Boron Symposium, eds: Özdağ, H., Akdaş, H., Bozkurt, V., İphar, M., Osmangazi Ü. Müh. Mim. Fak. Maden Müh. Bölümü, Eskişehir, 507-513.

Kaya, G., 2003, Yüksek Fırın Cürufu ve Bor Atıklarının Firit Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Ü. Fen Bil. Ens., Eskişehir, 58 s.

Kayıkçı, N., 1989, Eskişehir Yöresi Bentonitlerinin Yağ Arıtma Kapasitelerinin Belirlenmesi ve Boyarmadde Adsorpsiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Ü. Fen Bil. Ens., Eskişehir, 97 s.

Keren, P., and Sparks, D.L., 1994, Effect of pH and Ionic-Strenght on boron adsorption by pyrophyllite, Soil Science Society of America Journal, 58(4), 1095-1100.

Magara, Y., Tabata, A., Kohki, M., Kawasaki, M., Hirose, M., 1998, Development of boron reduction system for sea water desalination, Desalination, 118, 25-34.

Mathialagan, T., and Viraraghavan, T., 2002, Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlit, B94, 291-293.

Matsi, T., and Keramidas, V.Z., 2001, Alkaline fly ash effects on boron sorption and desorption in soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 65, 1101-1108.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mccabe L.W., Smith C.J., and Harriott P., 1986, Unit Operations of Chemical Engineering, International Edition, 5th edition, 810-811.

McKay, G., 1996, Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants From Wastewaters, CRC Pess Inc, 186 s.

Mutlu, G., 1998, Tekstil Fabrikasında Kullanılan bir Boyarmaddenin Adsorpsiyon Yöntemiyle Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 144 s.

Noll, K.E., Gounaris, V., and Hou, W., 1992, Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers, 347 s.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., and Verstraete, W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, Chemosphere, 53, 655-665.

Okay, O., Güçlü, E. and Balkaş, T, 1985, Boron pollution in the Simav River, Turkey and various methods of boron removal, Water Res. 19(7), 857-862 p.

Ortiz, N., Pires, M.A.F., and Bressiani, J.C., 2001, Use of stell converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment, Waste Management, 21, 631-635.

Önem, Y., 2000, Sanayi Madenleri, Ankara, 104-105.

Özdemir, M., 1990 Alünit cevherinin asidik ortamda leachingi ve reaksiyon kinetiği, Anadolu Ü. Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, 65 s.

Öztürk (Uygan), N., Bektaş, T.E., Kavak (Bayar), D., and Özdemir, M., 2002, Sulu çözeltiden iyon değişimi ile bor giderimine çeşitli parametrelerin etkilerinin deney tasarımı yardımıyla belirlenmesi, Balıkesir Üniversitesi Bor Sempozyumu, 41.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Öztürk, N., and Kavak, D., 2003, Boron removal from aqueous solutions by adsorption using full factorial design, Fresenius Environmental Bulletin, 12(12), 1450-1456.

Öztürk, N., and Kavak, D., 2004 a, Boron removal from aqueous solutions by adsorption on waste sepiolite and activated waste sepiolite using full factorial design, Adsorption, 10, 245-257.

Öztürk, N., and Kavak, D., 2004 b, Adsorption of boron from aqueous solutions by sepiolite using full factorial design: I. Batch studies, Proceedings of the 2nd International Boron Symposium, (Eds: H. Özdağ, H. Akdaş, V. Bozkurt, M. İphar) Osmangazi Ü. Müh. Mim. Fak. Maden Müh. Bölümü, Eskişehir, 477-485.

Özkan, S.G., Çebi, H., Delice, S., and Doğan, M., 1997, Bor minerallerinin özellikleri ve madenciliği, UKMK 2, (Editörler: H. Köse, V. Arslan) Dokuz Eylül Ü. Müh. Mim. Fak. Maden Müh. Bölümü, İzmir, 224-225.

Peak, D., Luther, G.W., and Sparks, D.L., 2003, ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide, Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(14), 2551-2560.

Perkins, P.V., 1995, The consideration of soil boron adsorption and soil solution boron concentration as affected by moisture-concent, Geoderma, 66(1-2), 99-111.

Polat, M., 1987, Türkiye'de ve Dünyada Bor ve Bor Teknolojisi Uygulamalarının Araştırılması, Dokuz Eylül Ü. Fen Bil. Ens., İzmir, 1-6.

Poslu, K., ve Arslan, İ.H., 1995, Dünya bor mineralleri ve bileşikleri üretiminde Türkiye'nin yeri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, (Editörler: H. Köse, M.S., Kızıl) 33-34.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Rao, M., Parwate, A.V., anc Bhole, A.G., 2002, Removal of Cr^{+6} and Ni^{2+} from aqueous solution using bagasse and fly ash, Waste Management, 22, 821-830.

Recepoğlu, O., and Beker, Ü., 1991, A preliminary study on boron removal from Kızıldere/Turkey Geotermal wastewater, Geothermics, 20(112), 83-89.

Rıcou-Hoeffer, P., Lecuyer, I., and Le Cloirec, P., 2001, Experimental design methodology applied to adsorption of metallic ions onto fly ash, Water Research, 35, 965-976.

Ruthven, D.M., 1984, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, 2nd ed., Wiley-interscience Publishers, 443 p.

Rytwo, G., Tropp, D., and Serban, C., 2002, Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations, Applied Clay Science, 20, 273-282.

Sabah, E.,. Turan, M., and Çelik, M.S, 2002, Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites, Water Research, 36, 3957-3964.

Sabah, E., ve Çelik, M.S., 1998, Sepiolit Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları, Afyon, 153 s.

Santhosh, G., Venkatachalam, S., Ninan, K.N., Sadhana, R., Alwan, S., Abarna, V., Joseph, M.A., 2003, Adsorption of ammonium dinitramide (ADN) from aqueous solutions 1. Adsorption on powdered activated charcoal, Journal of Hazardous Materials, B98, 117-126.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sarıkaya, Y., Biçer, N. C., Ceylan, H., ve Bozdoğan, İ., 1985, Isıl aktivasyonunun dolomitli bir sepiolitin adsorplama özellikleri üzerine etkisi, II. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri, Hacettepe Ü., Ankara, 221-227.

Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Bölüm 7, Ankara, 672 s.

Sarıkaya, Y., ve Coşar, Y., 1997, Isıl işlem ve asit aktivasyonunun Eskişehir sepiolitinin adsorplama özellikleri üzerine etkisi, VIII. Kil Sempozyumu, Kütahya, 147-154.

Sarıiz, A. ve Ayverdi, O., 1991, Sepiolit Madenciliğimiz, Maden, GEMAD Sayı:12-13.

Sarıiz, K. ve Nuhoğlu, İ., 1992, Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği, Anadolu Ü., Eskişehir, 452 s.

Satterfield, C., 1980, Heterogenous Catalysis in Practice, McGraw Hill, New York, 542 p.

Senkal, B.F., and Bicak, N., 2003, Polymer supported iminodipropylene glycol functions for removal of boron, Reactive&Functional Polymers, 55, 27-33.

Shomaker, D,P., Garland, C.W., Steinfeld, I.J. and Nibler, J.W., 1981, Experiments in Physical Chemistry, 4th., Mc. Graw,-Hill, 787 p.

Simonnot, M.O., Castel, C., Nicolai, M., Christophe, R., Sardin, M., and Jauffret, H., 2000, Boron removal from drinking water with a boron selective resin: Is the treatment really selective?, Water Research, 1, 109-116.

Sivaraj, R., Namasivayam, C., Kadirvelu, K., 2001, Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid Violet 17 (acid dye) from aqueous solutions, Waste Management, 21, 105-110.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Slejko, F.L., 1985, Adsorption Technology, Newyork, 214 p.

Suzuki, M., 1990, Adsorption Engineering, Institute of Industrial Science, Universty of Tokyo, 290 p.

Sümer, G., 2004, Boron compounds, Proceedings of the 2nd International Boron Symposium, eds: Özdağ, H., Akdaş, H., Bozkurt, V., İphar, M., Osmangazi Ü. Müh. Mim. Fak. Maden Müh. Bölümü, Eskişehir, 153-164.

Standart Methods For The Examination Water and Wastewater, 1985, 16th edition, APHA INC. 1740 Broadway, Newyork N.Y. 10019, 1268 p.

Şahin, S., 1987, Borlu atıklarla iyon değiştirme çalışması, Doğa Türk Kimya Dergisi, İTÜ, Fen – Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 375-383.

Şener, S. and Özkara, M., 1988, The boron pollution of Simav Creek waters and its effects on the soils and agricultural crops of Balıkesir Region, Plant, Soil and Water Research Institute, İzmir, 411-420.

Taşçıoğlu, S., 1992, Bor ve Silisyum Kimyası, Marmara Ü. Fen- Edebiyat Fak. Kimya Bölümü, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 173 s.

Toner, C.V. and Sparks L.D., 1995, Chemical relaxation and double layer model analysis of boron adsorption on alumina, Soil Science Society of American Journal, 59, 395-404.

Treybal, R.E., 1968, Mass-Transfer Operations, McGraw-Hill International Book Company, Newyork, 3, 767 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tunç, M., Yapici, S., Kocakerim, M., and Yartasi, A., 2001, The dissolution kinetics of ulexite in sulphuric acid solutions, Chem. Biochem. Eng., 15(4), 175-180.

Ugurlu, A., and Salman B., 1998, Phosphorus removal by fly ash, Environmental Internetional, 24, 911-918.

Viraraghavan, T., Alfero, F.M., 1998, Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite, Journal of Hazardous Materials, 57, 59-70.

Weber, W.J., 1972, Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley-Intercience, 640 p.

Wu, F., Tseng, R., and Juang, R., 2001, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan, Water Research, 35(3), 613-618.

Yazıcı, M., 1968, Metalurjiye Giriş, Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları, T.A.Ş.

Yörükoğulları, E., 1997, Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Ü. Yayınları , 988, Eskişehir, 55 s.

Zerrari, N., Moustaoui, D., and Verloo, M., 2001, Boron adsorption and desorption in soils and influence of fertilization intensity, Agrochimica, 45(5-6), 207-217.

ÖZGEÇMİŞ

Duygu KAVAK, 1977 Eskişehir doğumludur. Adalet İlkokulu ve Süleyman Çakır Lisesi'ni bitirdikten sonra Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1998 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne araştırma görevlisi olarak atanmış ve yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. 2001 yılında "Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonla Bor Giderimi ve Deney Tasarımı" başlıklı tez çalışması ile yüksek lisans öğrenimini tamamlamıştır. 2001 yılında Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı ve Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı'nda doktora programına başlamıştır. Halen Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.