SULU ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYONLA BOR GİDERİMİ VE DENEY TASARIMI

Duygu BAYAR

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2001

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

114432

BORON REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION BY ADSORPTION AND EXPERIMENTAL DESIGN

Duygu BAYAR

Master of Science Thesis

Chemical Engineering Department

2001

SULU ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYONLA BOR GİDERİMİ VE DENEY TASARIMI

Duygu BAYAR

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Neşe ÖZTÜRK

Ocak – 2001

114432

Duygu BAYAR'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Sulu çözeltiden adsorpsiyonla bor giderimi ve deney tasarımı" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Neşe ÖZTÜRK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mine ÖZDEMİR

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..28.-2.-2001.....gün ve ..2001.-4./5.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. M. Selami KILIÇKAYA
Enstitü Müdürü

ÖZET

Eskişehir (Kırka) Bor türevleri tesisinin atıksularında bulunan bor, çevre açısından problem yaratmaktadır. Bu nedenle borun atıksulardan uzaklaştırılması gerekir. Borun atıksulardan giderimi için adsorpsiyon, çöktürme ve iyon değişimi uygulanabilir. Bu çalışmada sulu çözeltilerden adsorpsiyonla bor giderimi incelenmiş ve deney tasarım metodu uygulanmıştır. Adsorban madde olarak toz aktif kömür, doğal α ve β sepiolitler, aktifleştirilmiş α ve β sepiolitler ve alümina kullanılmıştır. Doğal α sepiolit, aktifleştirilmiş β sepiolit ve aktif karbonla pH=10 değerinde ve 20°C sıcaklıkta maksimum giderim elde edilmiştir.

Deney tasarımında ise adsorban türü, pH ve sıcaklık parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Deney tasarımı sonucunda ise adsorban türü, pH ve sıcaklığın adsorpsiyonu etkilediği bulunmuştur. Tüm adsorbanlarla kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve elde edilen adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER

Bor, Adsorpsiyon, Deney Tasarımı, Aktif karbon, Sepiolit, Alümina

SUMMARY

Boron in wastewater of Eskişehir (Kırka) Boron plant forms some enviromental problems. For this reason, boron must be removal from wastewater. Adsorption, coagulation and ion exchange apply to removal of boron from water. In this study, removal of boron from aqueous solution by adsorption was examined and experimental design was applied. Powdered activated carbon, α and β sepiolites, activated α and β sepiolites and alumina were used as adsorbent. Maximum removal obtained with α sepiolite, activated β sepiolite and activated carbon at pH=10 value and 20°C temperature. Effect of parameters (adsorbent kind, pH value and temperature) was investigated at experimental design.

Due to the experimental design results, was observed that the adsorbent kind, pH value and temperature effect adsorption. Batch adsorption experiments were done by all of adsorbents and adsorption data were found to conform with the Langmuir equation.

Key words: Boron, Adsorption, Experimental Design, Activated Carbon, Sepiolite, Alumina

TEŞEKKÜR

Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans 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 yardımlarını gördüğüm Prof. Dr. M. Ercengiz YILDIRIM'a, Yrd. Doç.Dr. Mine ÖZDEMİR'e ve Demet UYGAN'a,

Tez çalışmam sırasında bölüm imkanlarından yararlanmamı sağlayan Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN'a,

Tez çalışmamda yapmış olduğu katkılardan ve manevi desteğinden dolayı Eylem KAVAK'a,

Yazım aşamasında yardımını gördüğüm Araş. Gör. Fatma TÜMSEK'e,

Aktifleştirme deneylerinde yardımcı olan Araş. Gör. İlker KIPÇAK'a, adsorpsiyon deneylerinde fikirlerini aldığım Araş. Gör. T. Ennil BEKTAŞ'a,

Proje kapsamında yürüttüğümüz çalışmalarıma yaptıkları maddi destekten dolayı Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu'na,

Bu seviyeye gelmemde emeği geçen tüm hocalarıma,

Manevi desteğini hissettiğim oda arkadaşım Araş. Gör. Yeliz BAL'a

Bugüne değin, maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen ve bugünlere gelmemi sağlayan, kanımca elde ettiğim başarımda çok büyük payları bulunan sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET....iv
SUMMARY....v
TEŞEKKÜR....vi
ŞEKİLLER DİZİNİ....x
ÇİZELGELER DİZİNİ....xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ....xiv

1.GİRİŞ VE AMAÇ....1

2.BOR....3
2.1. Bor Elementi....3
2.2. Bor ve Bileşiklerinin Tarihçesi....4
2.3. Bor Elementinin Elde Edilişi....5
2.4. Bor Elementinin Özellikleri....6
2.4.1. Atomik Özellikler....6
2.4.2. Fiziksel Özellikler....7
2.4.3. Kimyasal Özellikler....7
2.4.4. Nükleer Özellikler....8
2.5. Bor Mineralleri ve Bileşikleri....9
2.5.1. Boraks (Tinkal)....10
2.5.2. Kolemanit....10
2.5.3. Üleksit....10
2.5.4. Kernit (Razorit)....10
2.5.5. Probertit....11
2.5.6. Sasolit (Borik asit)....11
2.6. Borun Kullanım Alanları....11
2.6.1. Cam ve seramik endüstrisi....12
2.6.2. Sabun ve diğer temizleyiciler....13
2.6.3. Tarım....13
2.6.4. Emaye....14
2.6.5. Metalurji....14

2.6.6. Diğer kullanım alanları.....15
2.7. Dünyada ve Türkiyede'deki Bor Yatakları.....16
2.7.1. Emet bölgesi.....17
2.7.2. Bigadiç bölgesi.....17
2.7.3. Kırka bölgesi.....17
2.7.4. Mustafa Kemal Paşa bölgesi.....17
2.8. Borun Suda Bulunma Şekli.....18
2.9. Borun Çevresel Etkileri.....19
2.10. Bor Gidermenin Amaçları.....21
2.10.1. Tarım.....21
2.10.2. Endüstri.....21

3. ADSORPSİYON.....23
3.1. Adsorpsiyon Türleri.....24
3.2.Adsorpsiyon İzotermleri.....27
3.3.Adsorpsiyon Denklemleri.....28
3.3.1. Langmuir denklemi.....28
3.3.2. Freundlich denklemi.....32
3.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi.....32
3.4.3. Diğer adsorpsiyon denklemleri.....33
3.4.Çözeltiden Adsorpsiyon.....37
3.5.Adsorbanların Özellikleri.....39

4. KULLANILAN ADSORBANLAR HAKKINDA BİLGİ.....42
4.1. Ham Sepiolit.....42
4.4.1. Sepiolitin kristal yapısı ve özellikleri.....42
4.4.2. Sepiolitin kullanım alanları.....45
4.2. Aktif Sepiolit.....45
4.2.1. Isıl aktivasyon.....45
4.2.2. Asit aktivasyonu.....46
4.3. Aktif Kömür.....48
4.3.1. Aktif kömürün üretimi.....49
4.3.2. Aktif kömürün kullanım alanları.....50

4.4.Alümina.....50

5. DENEY TASARIMI VE ÇÖZÜMLENMESİ.....52

5.1. Tek Faktörlü Deney.....53

5.2. Çok Faktörlü Deney.....54

5.3. Tam Faktöriyel Deney.....54

5.4. Kesirli Faktöriyel Deneyler.....55

6. BOR GİDERİMİ VE ADSORPSİYON ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....58

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....63

7.1. Deney Tasarım Uygulaması.....63

7.2. Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi.....63

8. DENEYSEL BULGULAR.....65

8.1. Deney Tasarım Bulguları.....65

8.1.1. β (Beta) ve α (Alfa) sepiolitler için deney tasarım bulguları.....65

8.1.2. Alümina ve aktif karbon için deney tasarım bulguları.....77

8.2. Adsorpsiyon İzotermi Bulguları.....84

9. BULGULARIN TARTIŞILMASI.....90

10. SONUÇ VE ÖNERİLER.....91

EK AÇIKLAMALAR-A.....93

F DEĞERLERİ.....93

KAYNAKLAR DİZİNİ.....94

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil Açıklama Sayfa

3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri.....26
3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren eşbasınç adsorpsiyon eğrisi.....26
3.3. Adsorpsiyon izotermleri.....27
3.4. Çözeltiden katı adsorpsiyonu için tipik bir izoterm.....38
3.5. Çözeltilerden katı adsorpsiyonu için izotermlerin sınıflandırılması.....38
4.1. Silikatlerin temel yapı taşları.....43
8.1. 20°C ve orijinal pH'ta adsorban türünün adsorpsiyona etkisi (βsepioit için).....70
8.2. 20°C'de aktif β sepiolit için pH'ın adsorpsiyona etkisi.....70
8.3. Aktif β sepiolit için orijinal pH'ta sıcaklığın adsorpsiyona etkisi. 70
8.4. 20°C'de adsorban türü ve pH'ın ikili etkisi.....71
8.5. Orijinal pH'ta adsorban türü ve sıcaklığın ikili etkisi.....71
8.6. Aktif β sepiolit için pH ve sıcaklığın ikili etkisi.....71
8.7. 20°C ve orijinal pH'ta adsorban türünün adsorpsiyona etkisi (α sepiolit için).....75
8.8. 20°C'de aktif α sepiolit için pH'ın adsorpsiyona etkisi.....75
8.9. Aktif α sepiolit için orijinal pH'tasıcaklığın adsorpsiyona etkisi 75
8.10. 20°C'de adsorban türü ve pH'ın ikili etkisi.....76
8.11. Orijinal pH'ta adsorban türü ve sıcaklığın ikili etkisi.....76
8.12. Aktif α sepiolit için pH ve sıcaklığın ikili etkisi 76
8.13. 20°C ve orijinal pH'ta adsorban türünün adsorpsiyona etkisi (alümina ve aktif karbon için).....81
8.14. 20°C'de alümina için pH'ın adsorpsiyona etkisi..... 81
8.15. Alümina için orijinal pH'ta sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....81
8.16. 20°C'de adsorban türü ve pH'ın ikili etkisi.....83
8.17. Orijinal pH'ta adsorban türü ve sıcaklığın ikili etkisi.....83

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Şekil Açıklama Sayfa

8.18. Alümina için pH ve sıcaklığın ikili etkisi..... 83
8.19. Normal β sepiolit ile 20°C'de bor giderimi için çizilen izoterm.....84
8.20. Normal α sepiolit ile 20°C'de bor giderimi için çizilen izoterm.....85
8.21. Aktifleştirilmiş β sepiolitle 20°C'de ç,izilen izoterm.....86
8.22. Aktifleştirilmiş α sepiolitle 20°C'de bor giderimi için çizilen izoterm.....87
8.23. Alümina ile 20°C'de bor giderimi için çizilen izoterm.....88
8.24. Aktif kömür ile 20°C'de bor giderimi için çizilen izoterm.....89

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Açıklama	Sayfa
2.1.	Bor ve bileşiklerinin kullanım alanları	12
8.1.	20°C için adsorpsiyon deney sonuçları	65
8.2.	40°C için adsorpsiyon deney sonuçları	65
8.3.	Deney tasarımı için seçilen faktörler	66
8.4.	Uygulanan deney tasarım matrisi	67
8.5.	β sepiolit ve aktifleştirilmiş β sepiolit için adsorplanan bor miktarı	67
8.6.	β sepiolit için deney bulguları	67
8.7.	(2^3) deney için ana etkiler ile etkileşimlerin ve bunların kareler toplamlarının hesabı	68
8.8.	Verilerin değişke çözünlenmesi	68
8.9.	α sepiolit için adsorplanan bor miktarı	72
8.10.	Deney bulguları	72
8.11.	(2^3) deney için ana etkiler ile etkileşimlerin ve bunların kareler toplamlarının hesabı	73
8.12.	Verilerin değişke çözümlenmesi	73
8.13.	20°C için adsorpsiyon deney sonuçları(Alümina ve aktif karbon)	77
8.14.	40°C için adsorpsiyon deney sonuçları	77
8.15.	Deney tasarımı için seçilen faktörler	77
8.16.	Uygulanan deney tasarım matrisi	78
8.17.	Alümina ve aktif karbon için adsorplanan bor miktarı	78
8.18.	Deney bulguları	80
8.19.	(2^3) deney için ana etkiler ile etkileşimlerin ve bunların kareler toplamlarının hesabı	80
8.20.	Verilerin değişke çözümlenmesi	80
8.21.	Normal β sepiolit ile 20°C 'de bor giderimi için elde edilen sonuçlar	84
8.22.	Normal α sepiolit ile 20°C'de bor giderimi için elde edilen sonuçlar	85
8.23.	Aktifleştirilmiş β sepiolit ile 20°C'de bor giderimi için elde edilen sonuçlar	86

8.24. Aktifleştirilmiş α sepiolit ile 20°'de bor giderimi için elde edilen sonuçlar.....87
8.25. Alümina ile 20°C'de bor giderimi için elde edilen sonuçlar.....88
8.26. Aktif kömür ile 20°C'de bor giderimi için elde edilen sonuçlar.....89
A.1. Deney tasarımı için F değerleri.....93

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	Açıklama
A	Özgül yüzey alanı (m^2/g)
A^o	Çekirdekler arası en yakın uzaklık (angstrom)
A_k	Korların özgül yüzey alanı (m^2/g)
AB	İki etmenli etkileşim
ABC	Üç etmenli etkileşim
AC	İki etmenli etkileşim
a	Sylgin-Frumkin denklemi sabiti, Temkin denklemi sabiti, deney tasarımında faktör düzey sayısı,İşleyim(adsorban türünün etkisi)
B	Adsorplayıcıya bağlı bir sabit, Harkins-Jura denklemi sabiti
BC	İki etmenli etkileşim
b	Langmuir denklemi, Temkin denklemi, Fowler denklemi sabiti, İşleyim(pH'ın etkisi)
C	Harkins-Jura denklemi sabiti
c	BET denklemi sabiti, çözelti denge derişimi (mg/l) İşleyim(sıcaklığın etkisi)
D	Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklığa bağlı bir sabit
F	Örneklem değeri
f	Sylgin-Frumkin denklemi sabit
K	Adsorpsiyon denge sabiti, Borik asidin iyonizasyon sabiti
k	Langmuir denklemi, Freundlich denklemi, Boltzman denklemi sabiti
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti
k_d	Desorpsiyon hız sabiti
k_1	Adsorplayıcı ve adsorplanana bağlı bir sabit
k_2	Adsorplayıcıya bağlı bir sabit
ln	Doğal logaritma
m	Adsorplayıcı maddenin kütlesi (g)

Simge	Açıklama
n	Freundlich denklemi sabiti, Mezogözenekler tümüyle dolana dek katıda tutulan maddelerin toplam miktarı, Adsorpsiyonun herhangi bir anında tutunan toplam madde miktarı (mol/g)
n_k	Korların oluşması için adsorplanması gereken maddenin mol miktarı (mol/g)
n_m	Mol olarak tek tabaka kapasitesi (mol/g)
P	Adsorplanan gazın kısmi basıncı (atm)
P^o	Doygunluk basıncı (atm)
P/P^o	Bağıl denge basıncı
R	İdeal gaz sabiti (j/mol K)
r_{ads}	Adsorpsiyon hızı
r_{des}	Desorpsiyon hızı
T	Mutlak sıcaklık (K)
t	Adsorpsiyon tabaka kalınlığı (nm), Serbestlik derecesi
x	Adsorplanmış maddenin kütlesi (mg)
x/m	Birim adsorban başına adsorplanan miktar (mg/g)
V	Adsorplanan gaz hacmi (cm^3/g)
V_1	Pay serbestlik derecesi
V_2	Payda serbestlik derecesi
V_m	Tek tabaka için gereken gaz hacmi (cm^3/g)
V_{mi}	Özgül mikrogözenek hacmi (cm^3/g)
V_s	Katı içinde adsorplanan sıvı hacmi (cm^3/g) Adsorplanan gazın sıvı haldeki hacmi (cm^3/g)
W	Adsorplanan madde molekülleri arasındaki etkileşmelere bağlı bir nicelik
ΔG	Serbest enerji değişimi (cal/mol)
ΔH	Adsorpsiyon ısısı (cal/mol)
ΔS	Adsorpsiyon entropisi (cal/mol K)
α	Alfa sepiolit

Simge	Açıklama
β	Adsorplanan maddeye bağlı bir sabit, beta sepiolit
γ	İşleyimlerin etki farkları
σ	Sıvının deney sıcaklığındaki yüzey gerilimi (N/m)
θ	Örtülü yüzey kesri

Kısaltmalar	Açıklama
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
B	Bor
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BL	De Boer-Lippens
cm	Santimetre
DRK	Dubinin-Radushkevich-Kagener
dk	Dakika
et al	Ve diğerleri
exp	Exponansiyel
g	Gram
HJ	Harkins-Jura
İTÜ	İstanbul Teknik Üniversitesi
km	Kilometre
l	Litre
log	logaritma
Müh.Mim.Fak	Mühendislik-Mimarlık Fakültesi
m	Metre
meg	Mili eşdeğer gram
mg	Miligram
s.d.	Serbestlik derecesi
vb.	Ve benzerleri
vd.	Ve diğerleri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde karşılaşılan ciddi sorunlardan biri de sanayi ve diğer atıklardan kaynaklanan çevre kirlenmesidir. Daha çok endüstriyel atıklardan kaynaklanan kirleticiler toprak, hava ve suyun bünyesinde barındırdığı canlı organizmalar için büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Bu nedenle zamanımızın en önemli konusu, endüstrileşmenin ve hızlı nüfus artışının ortaya çıkardığı çevre kirlenmesine uygulanabilir, ekonomik ve kesin bir çözüm getirmektir. Kirlenmiş çevreyi temizlemek oldukça pahalı ve kompleks tesisleri gerektiren uzun bir çalışma ile mümkündür. Bu sebeple; su, toprak ve havanın kirlenmesini önleyici tedbirlerin alınmasına çalışmak daha da önem kazanmaktadır.

Yukarıda sözü edilen konulardan en önemlisi su kirliliğidir. Çünkü toprak ve havada kirlilik yapan bileşenler de zamanla yağmur ve kar gibi etkenlerle suya geçmektedir (Hardalaç vd.,1995).

Canlıların yaşamı için zorunlu olan su kaynaklarının sınırlı oluşu ve bunların insanlar tarafından sürekli değişime uğratılması, su kirlenmesi sorununu doğurmuştur (Atalay,1977). Su kirliliği, alıcı su ortamlarının çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle doğal niteliğin ve görünümünün istenmeyen derecede bozulması olarak tanımlanır (Doğan,1989).

Atıksu arıtımı; suların çeşitli kullanımları sonucu kirlenerek kaybettikleri fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerinin bir kısmı veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve boşaldıkları alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım işlemlerinin birini veya birkaçını kapsayan süreçlerdir (Anonim, 1988).

Atıksu arıtımında amaç, atıksuda bulunan çözünmüş organik kirleticilerin askıda katıların, toksik maddelerin miktarını azaltmak ve patojenik mikroorganizmaları yok ederek atıksuyu çevreye zararsız halde bırakabilmektir. Bir atıksuyun ne kadar arıtıldığı kirlilik parametrelerinin belirli standartlara ne kadar yaklaştırıldığı ile ölçülür.

Günümüzde atıksu arıtımında suyun orijinine, türüne, temizlendikten sonra ki kullanım amacına ve yöre kaynaklarına göre değişik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden birisi de atıksuların adsorpsiyonla arıtımıdır.

Son zamanlarda kullanımı yaygınlaşan adsorpsiyonla su arıtımı çalışmaları bu yöntemin atıksu arıtımında başarı ile kullanılabileceğini göstermektedir.

Bu çalışmada adsorpsiyon işlemi ile bor mineralinin giderimi incelenmiş ve tasarımcıya oldukça büyük yarar ve kolaylık sağlayan deney tasarım metodu uygulanmıştır. Deneylerde adsorban madde olarak α ve β sepiolitler, toz aktif kömür ve alümina kullanılıp çeşitli pH ve sıcaklıklarda giderilen bor miktarı bulunmuştur.

2. BOR

Bu bölümde bor ve bileşikleri hakkında bilgi verilecektir.

2.1. Bor Elementi

Bor, yeryüzünde yüzden fazla minerali bulunan, değişik amaçlarla kullanılan çok sayıda kimyasal bileşiği olan bir elementtir.

Bor, periyodik sistemin III A grubunun ilk elementidir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,811'dir. İzotoplarının kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopu vardır, oksidasyon sayısı 3^+ ve elektron düzeni $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$'dir (Taşçıoğlu, 1992).

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 halde olan parlak siyah renkli ve sert, amorf halde olan yeşilimsi sarı renkli, tatsız ve kokusuz bir toz olup özgül ağırlığı 1,73 g/cm^3, erime noktası 2300°C, kaynama noktası 2550°C'dir.

150'den fazla mineralin bileşiminde yer almasına rağmen bor doğada serbest olarak bulunmaz. Alkali boratlar veya borik asit şeklinde maden yatakları oluşturan bor elementi yaklaşık 3 ppm'lik bir konsantrasyon değerine sahiptir (Taşçıoğlu, 1992; Özkan vd., 1997).

Son yıllarında 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. Bu araştırmalara göre dünya bor rezervlerinin %62'si ülkemizde bulunmaktadır (Poslu ve Arslan, 1995).

Ayrıca ülkemizin sahip olduğu bu rezervler, kalitesi ve çeşitliliği yönünden de ilk sırada yer almaktadır. Bu nedenlerle bor cevheri ve sanayii kalkınmayı hızlandırıcı bir potansiyel olarak görülmektedir. 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.

2.2. Bor ve Bileşiklerinin Tarihçesi

Bor ve bileşikleri tarihin çok eski devirlerinden beri kullanılagelmiştir. Mısırlılar ve Mezopotamya uygarlıklarının, bazı hastalıkların tedavisinde ve ölülerin mumyalanmasında boraks kullandıkları belirtilir. Eski devirlerde kullanılan ilk bor minerali Boraks'tır. M.Ö.2000 yıllarında, Babilliler'in Uzakdoğudan boraks getirip altın işlemesinde kullandıkları belirtilir. Mısırlılar ve Romalılar dayanıklı camların (borosilikat camları) imalinde boraksı kullanmışlardır.Yine M.Ö. I. Yüzyılın Roma imparatorlarından Caligula ve Neron'un gladyatör savaşlarında arena tabanına antiseptik etkisinden dolayı boraks serptikleri söylenir. Modern boraks endüstrisi ise 13. Yüzyılda boraksın Tibet'ten Avrupa'ya Marco Polo tarafından getirilmesiyle başlar. Borun ayrı bir element olarak ilk defa keşfi 1808'de Fransa'da Gay-Lussac ve İngiltere'de Sir Humprey Davy tarafından aynı zamanlarda olmuştur. Ham boraks için kullanılan "TİNKAL" kelimesi ise, (Boraks Avrupa'ya Tibet bölgesindeki Tinkal gölünden götürüldüğü için) Sanskiritçe kökenli olan "TINCANA" kelimesinin değişime uğrayıp günümüze tinkal olarak gelmesiyle ortaya çıkmıştır.

Avrupa'da bulunan ilk bor minerali Sasolit (H_3BO_3) olmuştur. Bir çeşit doğal borik asit olan bu mineral, İtalya'nın Toskana yöresindeki sıcak membalarda keşfedilmiştir. Buralardan üretilen bor, 1827-1872 yılları arasında boraks ve tabii borik asit olarak Avrupa pazarlarına sunulmuştur. Güney Amerika'da ise ilk bor minerali 1852 yılında Şili'de keşfedilmiştir. Şili yaptığı üretimle 19. yüzyılın ikinci yarısını en büyük dünya üreticisi olarak geçirmiştir.

Türkiyede borun tarihçesi Romalılara kadar uzanır. Bununla beraber ilk madencilik 1865'de bir Fransız kuruluşunun çalışmasıyla başlar; daha sonra 1887'de Fransızlar tarafından işletilen ocaklar İngilizlerin eline geçmiştir. 1944'de yabancı şirketler millileştirilmiş ve işletme imtiyazı verilmiştir. Bir süre sonra Türk Boraks A.Ş. burada faaliyet göstermiştir. 1935'de MTA ve Etibank'ın kurulmasıyla bölgede arama ve işletme faaliyetleri genişlemiştir. Önce 1950'de Bigadiç'te sonra 1952'de Mustafa Kemal Paşa'da ve 1956'da Emet'te kolemanit yatakları bulunmuştur. 1979'daki devletleştirilme ile Etibank, bor mineralleri yataklarını işletme ve entegre tesisi kurma görevini üstlenmiştir. Bugün Türkiye'de bor yataklarını işletme imtiyazına sahip olan yabancı şirket bulunmamaktadır. Mevcut yatakların büyük bir çoğunluğuda Etibank tarafından işletilmektedir (Polat, 1987).

2.3 Elementel Bor'un Elde Edilişi

1. Elementel bor 1808 yılında Gay-Lussac ve Thenard tarafından B_2O_3'in potasyum ile indirgenmesiyle elde edilmiştir.

2. Davy, elektrolizle metalik bor elde etmiştir.

3. Weintraub, 1909'da, iki bakır elektrot arasında oluşturulan bir elektrik arkından BCl_3'ü geçirirken H_2 ile indirgeyerek, % 99,8 saflıkta bor elde etmiştir. Bu bor toz ve erimiş paletler halindedir.

$$2BCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 6HCl \qquad (2.1)$$

4. Van Arkel, 1930'da, BBr_3'ü ısıtılmış wolfram teli üzerinde, 1300°C'da, hidrojen akımında ayrıştırarak siyah kristalize saf bor elde etmiştir.

5. Bor kristal halinde, bor hidrür ve bor triklorür karışımının ısıtılmış wolfram-tantal alaşımı veya titan bir tel üzerinden geçirilmesi ile elde edilebilir.

6. Hugh S.Cooper, saf bor'un endüstriyel çaptaki üretimi için iki yöntem kullanmaktadır.

a) Potasyum tetrafluorobat (KBF_4), erimiş potasyum klorür banyosu içinde elektroliz edilir. Anot; ısıya dayanıklı alaşımdan yapılmış grafit astarlı bir pota, katot; düşük karbonlu demir plaka veya silindirdir. Grafit anot ayrışmayı önlemek için su ile soğutulur. Akım gerilimi 6-12 volt, akım şiddeti 3000 amper, akım verimi %75'dir. Anotta klor açığa çıkar. Potasyum klorürden ayrışan potasyum, potasyum tetrafluoborat'ı indirgeyerek elementel Bor'a dönüştürür, katotta bor ayrılır KF potada sürekli olarak artar. Ele geçen bor yıkanıp kurutulduktan sonra Koka benzeyen kaba kristalli bir görünümde olur. %99,41 B, %0,29 C, %0,20 Fe içerir.

b) Erimiş haldeki KBF_4 ve B_2O_3 karışımı elektroliz edilir. Anotta oksijen çıkar ve karbonla birleşir. Ele geçen ürün ince kristallidir. 325 mesh (44 mikron) eleğin altına geçebilir. %99,7 B, % 0,05 C, %0,15 Fe içerir.

7. $KBF_4 + 3\,Na \rightarrow KF + 3NaF + B \qquad (2.2)$

denklemine göre elde edilebilir.

Amorf Bor, B_2O_3'ün Mg ile indirgenmesiyle elde edilebilir.

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO \qquad (2.3)$$

İşlem Boraks'tan başlayarak şöyle özetlenebilir:

$$Na_2B_4O_7 \xrightarrow{HCl(Sulu)} H_3BO_3 \xrightarrow[ısı]{} B_2O_3 \xrightarrow[ısı]{Mg} B \qquad (2.4)$$

2.4. Bor Elementinin Özellikleri

Bu bölümde bor elementinin atomik, fiziksel, kimyasal ve nükleer özellikleri verilmiştir.

2.4.1 Atomik özellikler

Bor, periyodik tablonun beşinci elementi olup 3A grubunda bulunmaktadır. Elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ şeklindedir. Elementel borda en yakın çekirdekler arasındaki uzaklık 0,8-1,1 A^o arasındadır. Borun diğer atomlarla yaptığı bileşiklerde, çekirdekler arasındaki uzaklık genellikle bu değerden büyüktür.

Bor, 3A grubunda en küçük yapıya sahip olması ve en yüksek iyonlaşma potansiyeline sahip olması nedeniyle yarı metal olarak kabul edilir, grubun diğer elementleri ise (Al,Ga,In,Tl) tipik metalik özellik gösterirler (Balkı, 1982).

2.4.2 Fiziksel özellikler

Bor elementinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi, bir taraftan kompleks polimerler oluşturması, diğer taraftan yapısındaki safsızlıkların giderilememesi nedeniyle güçlükler göstermiştir. Bu konuda gerçekçi değerler J.G.Bower tarafından verilmiştir (Balkı, 1982).

Periyodik sistemin 5. elementi olan borun, bir amorf hali ve bilinen 3 kristal şekli vardır. Aşağıda belirlenmiş olan kristal şekillerin denge sınırları ve yoğunlukları verilmiştir.

Sıcaklık	Kristal Şekli	Yoğunluğu
<800°C	Amorf	≤2,30
800-1100°C	α-rombohedral	2,46
1100-1300°C	tetragonal	2,31
>1300°C	β-rombohedral	2,35

Elementin iyonizasyon enerjisi, 8,296 ev/atom, elektronegatiflik değeri ise 2,0'ye çok yakındır. Dolayısıyla bor elementi, C ve H atomları ile kovalent bileşikler vermeye oldukça yatkındır.

Oldukça yüksek bir erime noktasına sahip olan elementin, kaynama noktası da çok yüksektir. Bu özellikler, 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 (Gülensoy ve Gedikbey, 1978).

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. Yarı iletkenlik şu şekilde açıklanabilir; oda sıcaklığında elektronlar merkezi atoma çok sıkı bağlanmışlardır, sıcaklık yükseldikçe bunlar serbest hale geçerler ve kristal içinde hareket edebilirler. Sıcaklık yükseldikçe serbest hale geçen elektronların sayısı da gittikçe artar. Bu nedenle, sıcaklık yükseldikçe kristal örgünün titreşimleri daha büyük bir direnç gösterse de iletkenlik artar (Kaypak vd.,1998).

2.4.3. Kimyasal Özellikler

Elementel bor doğada serbest olarak bulunmaz, yapay bor ise amorf ve kristal yapısında olmak üzere iki şekilde elde edilebilir. Amorf bor, siyah veya kahverengi toz şeklinde, kristal bor ise siyah, sert ve kırılgandır (Sarıiz ve Nuhoğlu,1992).

Bor amorf halde ve iyice toz haline getirildiği zaman oldukça aktif bir karakter gösterir. Sıcakta doğrudan doğruya halojenlerle, oksijenle, azotla ve elektrik fırınında karbonla birleşir. Metallerle de yine sıcakta borürler oluşturur. Bileşiklerinin hepsi de kovalent bağlar ile oluşan bileşiklerdir.

Oda sıcaklığında, flor ve derişik nitrat asidi gibi kuvvetli oksitleyiciler bir yana bırakılırsa bor inerttir. Bunun yanında sodyum hidroksit ve sodyum nitrat gibi alkali oksitleyici karışımlar ile reaksiyon verir. Oksijene karşı ilgisi fazla olduğundan oksijenli bileşikleri indirger. Borun bütün tuzları elektron alıcıdır, bu nedenle de Lewis asidi özelliği gösterirler ve bazı organik reaksiyonlarda asit katalizörü olarak kullanılırlar. Yarı metallerin oksitleri genelde asidiktir ve bor oksitleri de aynı özelliktedirler. B_2O_3 sulandırıldığında borik asidi oluşturur. Borik asit monobazik bir asit olup dayanıksızdır.

$$B(OH)_3+H_2O\rightarrow B(OH)^-_4+H^+ \qquad (2.5)$$

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

$$2B(OH)_3+B(OH)^-_4\rightarrow B_3O_3(OH)^-_4+3H_2O \qquad (2.6)$$

Volkanik gazlar içinde ve sıcak kaynak sularında bor miktarının yüksek olduğu bilinir. Örneğin, Türkiye ve ABD'deki bor yataklarının bulunduğu bölgelerdeki sıcak kaynak sularında bor miktarı 100 ppm'in üzerindedir.Bu bulgular araştırıcıları borun kaynağının mağmaya bağlı olduğu görüşünü savunmaya itmiştir. Ayrıca denizsel tortuların bor içeriğinin magmatik kayaçlardakinden daha fazla olduğu görülür.

Bundan çıkarılacak sonuç, denizsel tortuların deniz suyundan aldıkları bor miktarının, denize karalardan taşınandan daha fazla olduğudur. Bu çelişki, denizlere karalardan taşınanın dışında, bol miktarda başka kaynaklardan borun geldiğini kanıtlar (Sarıiz ve Nuhoğlu,1992).

2.4.4 Nükleer özellikler

Bor elementinin iki kararlı izotopu, ^{10}B ve ^{11}B ve ayrıca üç tane de kısa ömürlü suni radyoaktif izotopu ^{8}B, ^{12}B ve ^{13}B vardır. Suni radyoaktif izotoplarının ömürleri bir saniyeden daha azdır.

Normal bor elementi, %18,83 oranında ^{10}B ve %81,17 oranında ^{11}B izotoplarının karışımıdır. ^{10}B izotopu nükleer kimyada çok önemli bir yere sahiptir (Muetterties, 1967). ^{10}B izotopu nükleer reaktörlerde nötron tutucusu olarak kullanılmaktadır. ^{11}B'in bu özelliği ^{10}B'a göre daha azdır. Nötronlara karşı korumada; (nötron bombası ve nükleer reaktörlerde) hidrojence zengin polimer maddelerin ^{10}B ile meydana getirdikleri karışımlar kullanılmaktadır. Çünkü nötron, enerjisini ancak atom numarası küçük olan elementlerle yapmış olduğu çarpışma sayesinde kaybetmektedir. ^{10}B izotopu da nötron absorplamak suretiyle bu işe yardımcı olabilmektedir.

2.5. Bor Mineralleri ve Bileşikleri

Bor içeren birçok mineral olmasına rağmen, bunlardan ancak bir kısmı ticari değere sahiptir ve uluslar arası pazarlarda işlem görür. Bir borat anyonu, metalik bir katyon ya da hidrojenle birleşerek bu mineralleri oluşturur ve mineraller birleştikleri metal katyonunun adıyla tanınırlar (Sodyum borat, Kalsiyum borat gibi). İnorganik olan bu mineraller uluslararası pazarlarda B_2O_3 içerikleri gözönüne alınarak pazarlanırlar (Polat, 1987).

Bor bileşikleri içinde ticari olarak en fazla önem taşıyanlar boratlardır. Bunlardan boraksın gerek doğada yaygın bulunuşu, gerekse endüstriyel kullanım alanının en çok oluşu nedeniyle, bor bileşikleri ile ilgili endüstri boraks endüstrisi; madenciliği de boraks madenciliği olarak bilinir. Boraks madenciliği ve endüstrisi, katı boratlar kadar tuzlu göl sularından elde edilen ürünleri ve volkan bacalarından çıkan gazlardan elde edilen bor ürünlerini de kapsar.

Bugün bor ürünleri birçok endüstri dalının ana hammaddesidir. Kullanım alanlarında tüketimin hızla 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 (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

2.5.1 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).

2.5.2 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 çözülür. 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).

2.5.3 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).

2.5.4 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 çözülür. Türkiye'de, Eskişehir (Kırka)'da; dünyada, Arjantin ile A.B.D'de bulunur (Önem, 2000).

2.5.5 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 bulunur. Ayrıca, Emet, Doğanlar ve İğdeköy'de, kalın tabakalar halinde mevcuttur. Dünyada sadece A.B.D'de önemli ölçüde bulunur (Önem, 2000).

2.5.6 Sasolit (Borik asit)

Kimyasal bileşimi H_3BO_3 olan sasolit (katı borik asit)'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).

2.6. Borun Kullanım Alanları

Birçok endüstri dalında yaygın bir kullanım alanı bulan bor ürünlerinin önemi gittikçe artmaktadır. Bir bor ürünü bazı durumlarda bir başka bor ürününün yerini tutabilmesine rağmen, bugün için bor bileşiklerinin görevini aynı kalitede ve ucuzlukta görebilecek diğer bir ikame malı yoktur. Bu da bor ürünlerinin kullanımını artıran en önemli unsurlardan biridir (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 alanında verilebilir; bir yandan gübreye bitkileri besleyici olarak katılırken diğer yandan tarım ilaçlarına yabancı otları kurutucu olarak katılır (Sarıiz ve Nuhoğlu,1992).

A.B.D.'de bor ürünlerinin tüketimi başlıca altı ana grupta toplanmıştır. Bu gruplar Çizelge 2.1'de verilmiştir. Bu tabloda verilen sanayilerin tüketim payları,

gelişme hızları ve nüfus artışları göz önünde tutulursa ileriki yıllarda bor tüketiminin daha fazla olacağı tahmin edilmektedir (Baysal,1980).

Çizelge 2.1 Bor ve bileşiklerinin kullanım alanları

SANAYİNİN ADI	TÜKETİM PAYI %
Cam ve cam eşya	34
Sabun ve deterjan	16
Porselen ve emaye	14
Ziraat	14
Metal	2
Diğer	20

2.6.1.Cam ve seramik endüstrisi

Bazı cam ürünlerinin üretimi sırasında, cam hamuruna %0,5-23 arasında B_2O_3 katılarak borosilikatların oluşması sağlanır ve istenilen özelliklerde özel camlar elde edilir. Borun katılmasıyla camın ısı ile genişleme katsayısı düşer ve cam ısıya dayanıklı duruma gelir. Bor işlem sırasında erimeyi ve camlaşmayı kolaylaştırdığı gibi katılaşmış camda rengi iyileştirir, ve çizilmeye karşı dayanımı artırır. Camı asitlere karşı duyarsız duruma getirir.

Endüstriyel amaçlarla iki tip borosilikat cam üretilir:

1) Saydam camlar; çamaşır makinalarının, mutfak fırınlarının ön camları, mutfak eşyaları, laboratuvar araçları(deney tüpleri, erlen, beher) yapımında kullanılır.

2) Opak borosilikat camları; daha çok opak ve kalın mutfak eşyaları yapılır.

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

Cam lifinin tüketildiği diğer bir alan da, plastiklerin, endüstriyel dokumaların, çeşitli lastiklerin ve endüstride kullanılan kalın kağıtların dayanımını artırmak için katkı olarak kullanılmasıdır. Bu amaçla kullanılan cam lifinin bozulmaya daha fazla dayanımlı olması için kullanılan bor miktarı da daha fazladır (% 8- %9 B_2O_3). Bu alanda tüketim diğer alandakilerden daha fazla artmaktadır (yıllık artış oranı % 14-%16) (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

Boraks seramik malzemelerin sırlarmasında günden güne artan bir önemle kullanılmaktadır. Boraks, katıldığı diğer maddelerin özellikle silisin, kolay erimesini ve eridikten sonra seramik yüzeyinde çabuk yayılmasını sağlar. Kullanılan boraks miktarı yansımayı etkilediği için seramiğin renk tonunu da katıldığı miktara bağlı olarak değiştirir. Sır için kullanılan karışımda silis miktarı azaltılır, boraks miktarı artırılırsa sır daha sert, daha dayanıklı ve daha parlak bir renk kazanır. Sırlamada kullanılan boraks miktarı istenilen amaca göre %20 – %40 arasında değiştirilir (Sariz ve Nuhoğlu, 1992).

2.6.2 Sabun ve Diğer Temizleyiciler

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

Sodyum tetraborat veya boraks bakteri öldürücü özellikleri nedeniyle suların temizlenmesinde kullanıldığı gibi, sıcak suda ani çözünmeleri ve geniş yüzey alanı oluşturmaları nedeniyle, sabun ve benzeri temizleyicilerde aranılan bir hammadde olarak kullanılırlar.

2.6.3 Tarım

Bütün bitkilerin büyümeleri için bir miktar bora gereksinimleri vardır. Fakat diğer yandan daha fazla bor bitkiler üzerinde öldürücü etki yapar. Bu nedenle de bor hem gübre hem de tarım ilaçlarının yapımında kullanılır. Borca fakir topraklara bor

çeşitli yollarla katılabilir. En uygun bileşikler kuru boraks veya boraks dekahidrattır. Diğer yandan çözünürlüğü fazla olan sodyum pentaborat ve disodyum oktaborat tetrahidrat bitkilere doğrudan püskürtülerek uygulanabilir. Uzun süre etkili olması istenilen gübrelemelerde ise katı ve yavaş çözülen borasilikatların uygulanması istenir. Bu uygulama yavaş çözülen borun zehirleyici etki yapmamasında önemli bir etkendir.

Fazla kullanılan borun bitkilerde zehirleyici etki yapması nedeniyle, bitki büyümesi istenmeyen alanların ilaçlanmasında bor bileşikleri, özellikle boraks, önemli miktarlarda tüketilir. Örneğin, hava alanları, askeri alanlar, demiryolları ve benzeri alanlar, borlu ilaçlarla ilaçlandığında uzun süre otların büyümesi önlenir.

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

2.6.4. Emaye

Bor bileşikleri seramik maddelerin sırlanmasında olduğu kadar, diğer başka maddelerin sırlanmasında da önemli yer tutar. Örneğin, banyo küvetleri, buzdolabı, çamaşır makinası, fırın ve sobalar bor bileşikleri kullanılarak sırlanır. Bu alandaki tüketim yaklaşık %4 yıllık artış oranında göstermektedir. Fakat gelişmekte olan ülkelerin kalkınmalarına paralel olarak tüketimin yakın gelecekte artması beklenmektedir (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

2.6.5. Metalurji

Bor ve bileşikleri, çelik sanayinde cüruf yapıcı alaşım elementi ve yüzey sertleştirici olarak kullanılmaktadır. Borla yüzeyi sertleştirilmiş çelik grubu malzemeler, borlu tabakanın çok sert, aşınmaya dayanıklı ve sürtünme katsayısının çok düşük olması nedeniyle endüstride birçok kullanım alanı bulmuşlardır (Bozkurt, 1984). Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu, temiz ve çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde, koruyucu bir cüruf oluşturucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

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

Çelik yapımında, çeliğe 50 ppm gibi küçük bir oranda katılması, diğer sertleştirici maddelerin etkisini artırır, yani çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirir. Borlu çelikler enerji tasarrufu sağlar. Yeni geliştirilen bazı borlu çelikler soğuk çekme, inşaat, tarım makinaları, vinçler, yağlar ve grayder bıçakları gibi yerlerde tercih edilen çelik türleridir (Kaypak vd., 1998).

2.6.6. Diğer kullanım alanları

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

Bor üzerinde yapılan araştırmalar, özellikle savaş ve uzay endüstrisi açısından önem kazanmaktadır. Örneğin bor karbür, B_4C, 2450°C'da eriyen, kimyasal tepkimelere ve radyasyona duyarsız, oldukça sert bir maddedir. Özgül ağırlığının 2,4 gr/cm^3 olması yanında, elmas ve bor nitrürden sonra en sert ve en dayanımlı madde olması nedeniyle de uçak ve diğer askeri araç ve gereçlerin yapımında yeri tutulamaz. Yine bor karbür nükleer enerji santrallarında, nötron emici özelliği nedeniyle, denetim çubukları yapımında da önemli bir maddedir.

Bor karbürden daha sert olan bor nitrür, hekzagonal (beyaz grafit) ve kübik sistemlerde olmak üzere iki şekilde kristallenir. Beyaz grafit erimiş metallerin kimyasal tepkimelerine karşı duyarsız olması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda elektriksel yalıtkan-ısı iletkeni olarak kullanılır. Kübik, yapısı beyaz grafitin yüksek

basınç ve yüksek sıcaklıkta katalizörlerle uzun süre tutulması ile elde edilir ve endüstriyel elmasın kullanıldığı her alanda kullanılır.

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

Son yıllarda İngiltere'de 'buhardan sandal' yapımında titanyum diborür ve bor nitrür kullanılmaya başlanılmıştır. Çok ince plastik veya kağıttan yapılmış sandal havası boşaltılmış ve yüksek sıcaklıkta alüminyum, bor nitrür veya titanyum diborür buharı ile yoğunlaşmış bir odadan geçirilir. Kağıt veya plastik, bor bileşikleri ile bozunmaya dayanıklı hale getirilmiş alüminyum ile kaplanarak, çok hafif ve sağlam tekneler yapılır. Daha sonra yine hafif maddelerden yapılan gereçlerle donatılan bu teknelerin yakın gelecekte bütün diğer deniz taşıtlarının yerini alacağı sanılmaktadır (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

2.7. Dünyada ve Türkiye'deki Bor Yatakları

Dünya borat yatakları, önem sırasına göre, Türkiye, ABD, Arjantin ve Rusya Fedarasyonu olmak üzere dört ülke üzerinde dağılmıştır. Bunların dışında, çorak bölgelerde mevsimlik birikinti göletlerinin kuruması ile, yüzeyde oluşan boratlar, Çin, Şili, Bolivya, Peru, İran gibi ülkelerde gözlenir (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

Türkiye'deki yatakların en önemli minerali kolemanittir ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$). Susurluk'ta pandermit ($5CaO.6B_2O_3.9H_2O$), Bigadiç'te üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$), Kırka'da ise tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) rastlanan minerallerdendir (Balkı, 1982).

Türkiye ekonomisi için bor önemli bir maddedir. Dünyadaki bor rezervlerinin yarısından fazlası Türkiye'dedir. Bilinen borat rezervleri dört ana bölgede toplanmıştır. Bunlar Emet, Bigadiç, Kırka ve Mustafa Kemal Paşa'dır (Şener ve Özkara,1988).

Bigadiç, Emet ve Kırka işletmelerinde modern anlamda zenginleştirme tesisleri, Kırka ve Bandırma'da zenginleştirilmiş bor minerallerini işleyerek boraks, boraks penta, boraks deka, susuz boraks ve borik asit üreten fabrikalar vardır.

Kırka boraks işletmesi dünyanın en büyük doğal boraks yatağına sahiptir (Kaypak vd., 1998).

2.7.1. Emet bölgesi

Kütahya'nın yaklaşık 60 km batısında yer alan Emet yöresinde Etibank tarafından işletilen beş ocak vardır. Bölgenin toplam rezervi yaklaşık 40 milyon ton (% 40 B_2O_3) kadardır. Bölgeden çıkarılan kolemanit yanında arsenik minerallerine de rastlanmaktadır. İşletmeler açık ve kapalı olarak çalışmaktadırlar. Minerallerin çıkarıldığı alan yaklaşık 50 km^2'dir (Sarıiz ve Nuhoğlu,1992; Balkı,1982).

2.7.2. Bigadiç bölgesi

Balıkesir ilinin 40 km kadar güneyinde yer alan Bigadiç yöresinde bazı kuruluşlar tarafından işletilen on iki ocak bulunmaktadır. Yatakların toplam rezervi 8 milyon ton (%40 B_2O_3) kadardır. Bu yataklar sonradan Etibank'a devredilmiştir.

Mercekler veya tabakalar şeklinde olan boratların ana minerali kolemanittir. Kolemanitin yanında inyoit, üleksit, pandermit ve hidroborasit mineralleri de gözlenmiştir. Kolemanit, yatakların çoğunda, içeriye doğru ışınsal gelişmiş yumrular şeklinde kil içinde gömülmüş olarak bulunur (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

2.7.3. Kırka bölgesi

Eskişehir'in güney-batısında yer alan Kırka borat yatakları Türkiye'de bilinen tek sodyumlu borat yataklarıdır ve Etibank tarafından işletilirler. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda %30 B_2O_3 içeren 400 milyon ton üzerinde cevherin varlığı saptanmıştır. Bu bölgede genellikle açık maden işletmeciliği yapılmaktadır (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992; Balkı, 1982).

2.7.4. Mustafa Kemal Paşa bölgesi

Bu bölgede genellikle kolemanit minerali işletilmektedir. Yatakların kalınlıkları 3-8 m. arasında değişir (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

2.8. Borun Suda bulunma şekli

Bor, normal olarak suda borik asit ve boraks iyonları halinde bulunur. Borik asit, çok zayıf ve özel yapıya sahip monobazik bir asit olup sulu çözeltide proton vermez fakat elektron alır (Lewis asidi) ve OH^- iyonları tutar.

$$H_3BO_3 + H_2O \rightarrow B(OH)^-_4 + H^+ \qquad K=5,8.10^{-10} \qquad (25^oC) \quad (2.7)$$

Borik asidin iyonizasyon sabiti (K), konsantrasyonun artmasıyla büyür. Sulu çözeltide toplam bor konsantrasyonu 0,025 M'dan az ise (% 0,1 B_2O_3 veya 270 mgB/lt) ortamda sadece H_3BO_3 ve $B(OH)_4^-$ iyonunun bulunduğu İngri tarafından belirtilmiştir. Bor konsantrasyonu 0,025 ile 0,6 M arasında ve ortamın pH'ıda nötral veya alkali (6,0-11,0) 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.

0,025 M'dan daha büyük bor konsantrasyonlarında birbirini tutan polimerik türlerin oluşmasıyla çözeltinin pH değeri de artmaktadır.

$$3B(OH)_3 \rightarrow B_3O_3(OH)^-_4 + H^+ + 2H_2O \qquad K=1,44.10^{-7} \quad (2.8)$$

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 hakimdirler. Çözeltiler alkali olup serbest borik asit içerirler.

$$B(OH)^-_4 \rightarrow H_3BO_3 + OH^- \qquad (2.9)$$

Boratlar suda çözündükleri zaman, ortamda borik asitle beraber diğer polimerik türler de bulunur. Örneğin boraksın sudaki çözeltisinde aşağıdaki iyonlar bulunur.

$$Na_2B_4O_7.10H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2B(OH)^-_4 + 2H_3BO_3 + 3H_2O \qquad (2.10)$$

Borik asit ve boratların sudaki çözünürlükleri sıcaklıkla artmaktadır. (Borik asit 25°C'ta 1 litre suda 55 g çözündüğü halde 100°C'ta 287 g çözünür. Bu değer,

kolemanit için 25°C'ta 2,5-3,0 g, 100°C'ta ise 38 g kadar olmaktadır. Boraks için ise bu değerler 25°C'ta 30 g, 100°C'ta ise 250 g civarında değişmektedir (Balkı,1982).

2.9. Borun Çevresel Etkileri

Bor, bitkilerin gelişmesi için gerekli bir elementtir. Fakat suda fazla bulunması halinde bitki gelişmesi için zararlı olur, hatta bitkiyi öldürür (Toner and Sparks, 1995; Hatcher and Bower, 1958; Goldberg 1997).

Bor, bitki kökleri tarafından boraks iyonları halinde alınır. Bor alımını etkileyen etmenler; bitki, toprak ve çevre etmenleri şeklinde gruplandırılabilir. Genelde ortam pH'ı 6,3-6,5 olduğu zaman en yüksek düzeye ulaşan B alımı daha sonra büyük bir hızla azalır. Bitkiler kil içeriği yüksek topraklara göre kumlu topraklardan daha fazla bor alır. Bunun nedeni borun kil mineralleri tarafından adsorbe edilmesidir. Kil mineralleri içerisinde illit tarafından B adsorpsiyonu en yüksek olup bunu montmorillonit izler. En az B adsorpsiyonu ise kaolin kil mineralinde görülür.

Organik madde özellikle asidik topraklarda borun temel kaynağını oluşturur. Mikrobiyolojik parçalanma sonucu organik maddelerden açığa çıkan B bitki tarafından kolaylıkla alınır. Toprak organik maddesinin hidroksi bileşikler aracılığıyla kompleks oluşturmak yoluyla boru tuttuğuna inanılmıştır. Organik materyalin fazla miktarda uygulandığı topraklarda B alımının arttığı ve bitkilerde zaman zaman toksik etkilerin görüldüğü belirlenmiştir (Kacar ve Katkat, 1998).

Köklerin gelişmesi için kalsiyum iyonları yanında bor da gereklidir. Bor'un fazlası yapraklara taşınır ve buharlaşma sonunda yaprak kenarlarında birikim yapar. Bunun sonucu olarak bor derişimi, bitki dokularına zarar verecek seviyeye ulaşır. Sonuç olarak olgun yapraklarda yarılmalar, olgunlaşmamış yapraklarda ise dökülmeler başlar (Balkı, 1982).

Bor toksisitesi topraktaki doğal yüksek bor içeriğine bağlı olan farklı koşullar altında oluşabilir ve bunlar aşırı gübreleme ve bor derişimi yüksek olan sulama sularının kullanılmasından ileri gelir.

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

Böylece uzun dönemli sulama projeleri için kirleticilerin toksisitesinden ileri gelen bitki tahribatının incelenmesi sulama suyundaki kirletici derişiminden ziyade genellikle topraktaki kirletici birikimiyle ilgilidir (Aucejo et al., 1996).

Bütün sulama sularında bor bulunmaktadır. Sulama suyunda borun 2 mg/lt'den fazlası belirli bitkileri yok eder ve bazı bitkiler 1 mg/lt gibi düşük dozlarda bile olumsuz etkilenebilir. İçme suları nadir olarak 1 mg/lt 'den daha çok bor içerir ve genellikle 0,1 mg/lt'den daha küçük derişimler insan tüketimi için zararsız kabul edilebilir. Bor bazı sularda doğal olarak bulunabilir ya da alıcı ortamlara endüstriyel atıksu ve temizleyici bileşenlerin karışmasıyla gelebilir. Deniz suyunda yaklaşık olarak 5 mg/lt bor bulunur ve bu element diğer deniz suyu tuzları ile birlikte tuzlu körfezlerde bulunur (Standart methods 1967).

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

Hayvanlar için borik 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 (Standart methods, 1967).

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

Bütün sularda tuz miktarının da belirli bir seviyenin altında olması istenir. Tuz çoğu defa bitkilerde, görülebilen zararlar ortaya çıkarır. Bu zarar bitkinin mavi, yeşil ve siyah renkler almasıyla belli olur. Özellikle çekirdekli bitkiler, yüksek derişimdeki sodyum ve klora karşı hassastırlar (Balkı,1982).

2.10. Bor Gidermenin Amaçları

Bor, bitkilerin büyüme ve gelişmeleri için gerekli bir element olmasına rağmen, belirli derişimin üzerinde öldürücü etkiye sahiptir. Bunun için borlu atıkların arıtımı çevre sağlığı açısından çok önemlidir. Ayrıca, borlu artıkların dere veya deniz gibi bir alıcıya verilmesi durumunda da Su Ürünleri Kanununda belirtilen bor limitlerine uymak gerekmektedir. Ancak denizde, seyrelme oranı çok büyük olacağından borlu suların dere yerine denizlere verilmesinin çevre kirliliği açısından daha az zararlı olduğu kesindir. Deniz suyunun doğal yapısında zaten mevcut olan bor tuzları da, denize atılacak borlu suların, içerdiği bor derişiminin belli limitleri aşmaması halinde, deniz canlıları üzerinde zararlı bir etki yapmayacağının açık delilidir.

2.10.1. Tarım

A.B.D standartlarına göre sulama suyundaki borun derişimi 0,7 ppm (mg/lt)'den fazla olması halinde, su bitkilere zararlı olmaya başlamaktadır. Diğer taraftan araştırmalara göre topraktaki bor derişimi 0,3 ppm'e kadar zararlı değişik faydalı hatta gerekli görülmektedir. Ancak, topraktaki bor miktarı bu oranı aşmaya başlarsa, bir kısım bitkiler bordan zarar görmeye başlamakta ve topraktaki bor 4 ppm'e ulaştığında artık hiçbir bitki yetişemez olmaktadır. Bitkilerin bordan zarar gördüğü, yapraklarının kenardan ortaya doğru kıvrılması ile gözlenir. Bora dayanıklılık derecelerine göre bitkiler üç sınıfta toplanabilir (Beker, 1986).

Bora dayanıklı (4 ppm): Kuşkonmaz, şeker pancarı, yonca, bakla, fasülye, soğan, şalgam, lahana, havuç.

Bora yarı dayanıklı (2 ppm): Ayçiçeği, patates, pamuk, domates, bezelye, zeytin, buğday, mısır.

Bora hassas (1ppm) : Ceviz, erik, elma, üzüm, incir, kiraz, şeftali, portakal, greyfurt, limon.

2.10.2. Endüstri

Bor, endüstrinin de bazı alanlarında problem teşkil etmektedir. Refrakter malzeme olarak kullanılan magnezyum oksit (MgO) veya magnezyum metalinin

üretiminde kullanılan magnezyum klorürün ($MgCl_2$) bor içeriği düşük olmalıdır. Deniz suyundan magnezyum bileşiklerinin kazanılması ve bu bileşiklerden magnezyum metalinin üretiminde kalsiyum ve bor gibi safsızlıkların varlığı üretimde güçlüğe neden olmaktadır. Elektronik metal indirgeme hücresi işleminin verimi bu safsızlıkların giderilmesine bağlıdır (Beker, 1981).

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon bir sıvı veya gaz fazın belirli bileşenlerinin katı bir adsorbanın yüzeyine transfer edildiği bir ayırma prosesidir. Burada genellikle küçük adsorban partikülleri sabit bir yatakta tutulurlar, ve sıvı bu yataktan katı madde doyuma ulaşıp arzulanan ayrışmanın daha fazla gerçekleşmesi mümkün oluncaya kadar sürekli geçirilir (Mccabe et al.,1993).

Adsorpsiyon bir katının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayı olarak da tanımlanabilir. Düz yüzeylerde adsorpsiyon daha az olur (Kayıkçı, 1989). Sınır yüzeydeki derişimin artması halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon olayı meydana gelir.

Burada gaz veya çözünen madde "adsorplanan", bunları adsorplayan katı "adsorplayıcı" ya da "adsorban" olarak isimlendirilir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan karışıma da "adsorpsiyon sistemi" denir (Treybal, 1968).

Toz veya granül halinde, kesikli veya sürekli dinamik sistemlerde, aktif karbon yüzeyde tutma açısından en yüksek arıtma performansı sağlamaktadır (Kocasoy, 1991).

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon olayı ile absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyonda absorplanan madde absorplayıcı maddenin içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise sınır yüzeyinde bir birikme olur. Absorpsiyon ve adsorpsiyon olaylarının her ikisi de oluşuyorsa süreç "sorpsiyon" olarak adlandırılır (Berkem ve Baykut, 1984).

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiğinden adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS'de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

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

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi ΔH'ın daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır (Sarıkaya, 1997).

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

Adsorpsiyon olayının; 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 olayı birçok doğal biyolojik ve kimyasal sistemler 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 (Sarıkaya, 1993).

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. Birinci olaya fiziksel adsorpsiyon (veya Van der waals adsorpsiyonu), ikincisine ise kimyasal adsorpsiyon (veya kemisorpsiyon) adı verilir. Kimyasal adsorpsiyon, bir aktifleşme enerjisinin

eşliğinde meydana geldiği için aktiflenmiş adsorpsiyon adını da alır. Fiziksel adsorpsiyon genel olarak düşük sıcaklıklarda oluşur. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyonun azalması nedeniyle adsorpsiyon önce azalır ve daha sonra kimyasal adsorpsiyonun meydana gelmesinden dolayı sıcaklıkla birlikte artar.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir:

a) Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet fizisel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak ta adlandırılmaktadır.

b) Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesindedir.

c) Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir fiziksel adsorplayıcı- adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.

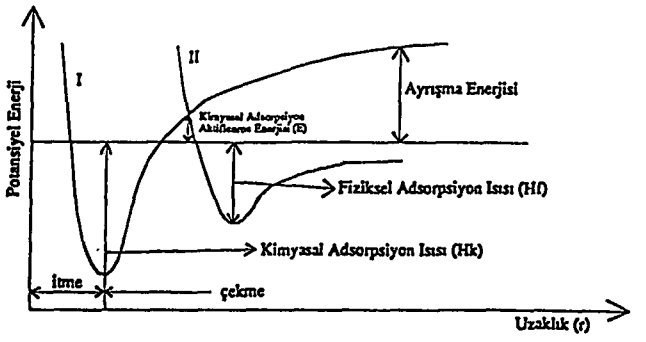
d) Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.

e) Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon artar.

f) Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü biçimde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilir.

g) Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz sıcaklığının yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir.

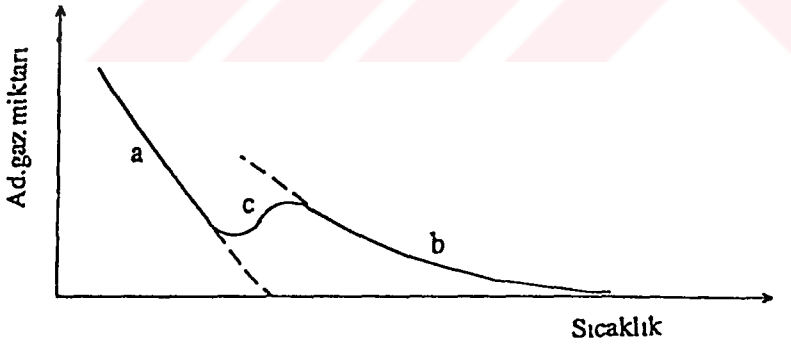
Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark Şekil 3.1'de potansiyel enerji eğrisi ile gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri

Yukarıdaki şekilde adsorplayıcı yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I-eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II- eğrisi ise fiziksel adsorpsiyon eğrisini göstermektedir.

Kimyasal adsorpsiyona ait aktifleşme enerjisi büyükse düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon oldukça az gerçekleşir ve bu durumda yalnızca fiziksel adsorpsiyon gözlenir. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Şekilde a eğrisi fiziksel adsorpsiyonu b eğrisi ise kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük olduğu durumlarda dengeye ulaşılmayan bölge c eğrisiyle gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren eşbasınç adsorpsiyon eğrisi

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda ilk tabadaki adsorpsiyon iki faktöre bağlıdır. Bu faktörler; yüzey alanı ve katı ile gaz arasındaki etkileşme enerjisidir (Yörükoğulları, 1997).

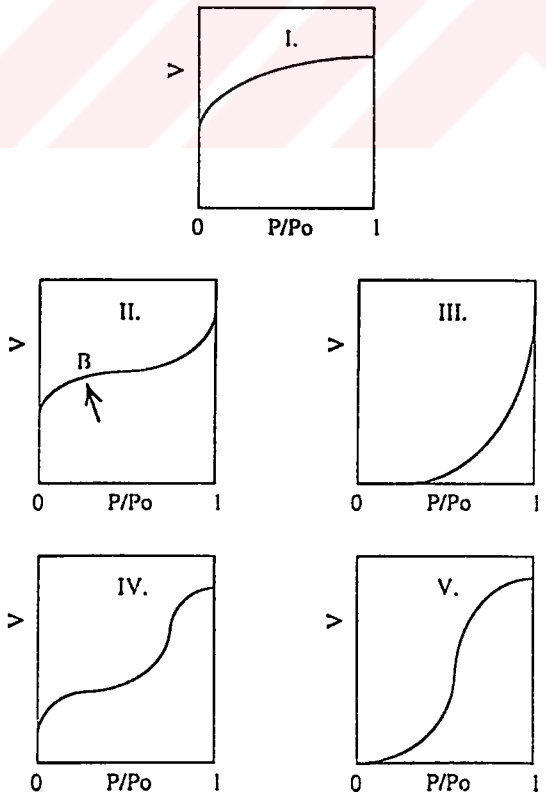
3.2. Adsorpsiyon İzotermleri

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının denge basıncına veya derişimine karşı çizilen grafiği adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanır (Seven, 1997).

Brauner ve arkadaşları Şekil 3.3'te gösterilen beş karakteristik tipte adsorpsiyon izotermlerini sınıflandırmıştır.

I. tip izoterm (273 K'de odun kömürü üzerine amonyak gazı adsorpsiyonu), basıncın bir limit değere yükseltilmesiyle, adsorpsiyon miktarındaki oldukça hızlı artışı gösterir. Bu izotermler Langmuir tipi olarak bilinir. Adsorpsiyonun tek tabaka ile sınırlandığı hallerde geçerlidir. Bu yüzden kimyasal adsorpsiyon izotermleri bu tip izoterme yakındır.

II. tip izoterm (77 K'de silikajelin üzerine azot adsorpsiyonu), normal fiziksel adsorpsiyonu temsil eden tipik bir örnektir. Oldukça sık karşılaşılır. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzer. B noktası adsorbe olmuş tek tabakanın oluşumunu gösterir. Eğrinin geri kalanı çok tabakalı adsorpsiyonu belirtir.



Şekil 3.3 Adsorpsiyon izotermleri

III. tip izotermlere (352 K'de silikajelin üzerine brom adsorpsiyonu), pek sık rastlanmaz. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir (Aşkın, 1994).

Adsorplama gücü çok küçük olan katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir.

IV. tip izoterm (320 K'de demiroksit jeli üzerine benzen adsorpsiyonu), doygun buhar basıncı yakınlarında düzlemselleşmiştir. Bu tip eğriyle nispeten gözenekli katılarda karşılaşılır. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir.

V. tip izoterme (373 K'de odun kömürü üzerine su buharı adsorpsiyonu), pek sık rastlanmaz. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uyar.

Ayrıca çok az rastlanan bir tip te basamaklı tip izotermdir. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir (Seven, 1997).

3.3. Adsorpsiyon Denklemleri

Denel yoldan bulunan adsorpsiyon izotermlerini ve verilerini değerlendirmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon olayı için bu eşitliklerden biri veya birkaçı uygun olmaktadır. Çok kullanılan adsorpsiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.

3.3.1. Langmuir denklemi

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 tarafından verilen bu kuramsal bağıntı her basınç aralığında kullanılabilir.

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

a) Gazın yüzeyde tutulması

b) 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 yapılırkan yüzeyde adsorplanan gazın derişimi veya örtülmüş yüzey kesri, adsorplanan miktarın ölçüsü olarak kabul edilir. Türetmede şu varsayımlar yapılır:

a) Katı yüzeyi sabit sayıda adsorpsiyon merkezi içerir ve her merkez sadece adsorplanmış bir molekülü tutar.

b) Yüzey homojendir, gaz molekülleri için yüzeyin her noktasının etkinliği aynıdır.

c) Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur. Bütün adsorpsiyon aynı mekanizmayla gerçekleşir.

d) Adsorplanan gaz moleküllerinin yeri sabittir, yüzey üzerinde hareket etmezler.

e) Adsorpsiyon ilk başladığında yüzeye çarpan her molekül yüzeyde tutulabilir, fakat adsorpsiyon ilerledikçe ancak yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller adsorbe edilebilirler (Noll et al., 1992).

Adsorpsiyon hızı çıplak yüzey kesri ve bu yüzeye çarpan moleküllerin bulunduğu gaz basıncı ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri ile doğru orantılıdır. Eğer adsorplanan gaz tarafından işgal edilen yüzeyin kesri θ ile gösterilirse ve adsorplanan bir başka madde yoksa, yüzeyin boş kalan kesri $(1-\theta)$ olacaktır. Adsorplanan gazın kısmi basıncı P ise, adsorpsiyon hızı aşağıdaki gibi verilir;

$$r_{ads} = k_a P (1-\theta) \qquad (3.1)$$

Burada k_a adsorpsiyon hızı sabitidir.

Desorpsiyon hızı ise;

$$r_{des} = k_d \theta \tag{3.2}$$

olarak verilir ve k_d desorpsiyon hız sabitidir. Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğundan, aşağıdaki eşitlikler yazılabilir;

$$k_a (1-\theta) P = k_d \theta \tag{3.3}$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_d} P \tag{3.4}$$

Eğer adsorpsiyon hız sabitinin desorpsiyon hız sabitine oranı adsorpsiyon denge sabiti ($K = k_a / k_d$) olarak alınırsa, adsorplanan tarafından işgal edilen yüzey kesri;

$$\theta = \frac{K.P}{1+K.P} \tag{3.5}$$

olacaktır. İşgal edilen yüzey kesri, gerçekte adsorplanan gazın hacminin (V), tek tabaka oluşması için gerekli olan gaz hacmine (V_m), oranına eşittir.

$$\theta = \frac{V}{V_m} \tag{3.6}$$

Her iki hacimde standart şartlarda ya da bir referans sıcaklık ve basınçta ölçülür. Son iki denklem adsorplanan miktar ve gaz basıncı arasındaki bağıntıyı verecek şekilde birleştirilebilir.

$$V = \frac{V_m KP}{1+KP} \tag{3.7}$$

P'ye karşı V'nin grafiği I. tip izotermi (bkz. Şekil 3.3) verir. P'nin düşük değerlerinde KP terimi 1 ile karşılaştırıldığında küçüktür. Adsorplanan miktar basınçla lineer olarak değişir. Yüksek basınçlarda KP terimi, 1'in yanında büyüktür

ve yüzey kaplaması yaklaşık olarak tanımlanmıştır. Bu durumda, V, V_m değerine yaklaşır.

Son denklem, deneysel veri analizinde kullanılan birkaç ifadeye dönüştürülebilir. Genellikle aşağıdaki biçimi tercih edilir (Hill, 1977).

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m K} + \frac{P}{V_m} \tag{3.8}$$

I. tip adsorpsiyon davranışı geçerliyse, P'ye karşı çizilen P/V grafiği, eğimi $1/V_m$'i kesim noktası ise $1/V_mK$'yı veren bir doğru olur.

Çözeltiden adsorpsiyon için P denge basıncı yerine c denge derişimi alınır. Langmuir denklemi çözeltiden adsorpsiyon için uygulandığında, şu denklem de geçerlidir.

$$\frac{c}{x/m} = \frac{1}{kb} + \frac{c}{b} \tag{3.9}$$

Burada;

c : Çözünen maddenin denge derişimi,

m: Adsorban miktarı

x : m gram madde tarafından adsorplanan miktar,

k : Adsorpsiyon denge sabiti

b : 1 gram adsorbanın yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmak için gerekli adsorplanan miktar (adsorpsiyon kapasitesi ya da tek tabaka kapasitesi).

Deneysel veriler Langmuir izotermine uygulandığında, c'ye karşılık c/(x/m) değerinin grafiğe geçirilmesinden elde edilen eğim 1/b değerini, kesim noktası ise 1/kb değerini verir.

Langmuir denkleminde derişim artarken, adsorpsiyon sonlu bir limit değere ulaşır (Weber, 1972; Satterfield, 1980; Shoemaker et al., 1981).

3.3.2 Freundlich denklemi

Langmuir, BET ve Gibbs modellerinin teorik temelleri doğru olmasına rağmen bu izotermler sıklıkla uygun deney verilerini tanımlamaya yeterli olmaz. (Slejko, 1985).

Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanıldığı gibi, gazların adsorpsiyonu için de kullanılır.

Freundlich, bir çözeltiden çözünmüş maddelerin bir adsorplayıcı tarafından bir molekül kalınlığında bir tabaka halinde adsorpsiyonu için aşağıdaki denklemi çıkarmıştır.

$$x/m = kc^{1/n} \qquad (3.10)$$

x: Adsorplanmış maddenin kütlesi

m:Adsorplayıcı maddenin kütlesini

c: Adsorplanan maddenin çözeltideki denge derişimini gösterir.

k, n: Her bir sıcaklıkta adsorplanan-adsorplayıcı çifti için deneyle belirlenen sabitlerdir.

Freundlich denklemi logaritmik olarak da

$$\log (x/m) = \log k + (1/n) \log c \qquad (3.11)$$

şeklinde ifade edilir (Bektaş, 2000).

3.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi

Branauer, Emmett ve Teller, adsorban üzerinde adsorplanan gaz moleküllerinin sıkışarak çok tabakalı bir adsorpsiyon oluşturduğu varsayımından hareketle bir izoterm türetmişlerdir. BET izotermi olarak bilinen bu eşitlik Langmuir izoterminde izlenen yolun bütün tabakalara uygulanmasıyla çıkarılır (Doğan, 1989).

Çok tabakalı bir adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem

$$\frac{P/P_o}{n(1-P/P_o)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c}.\frac{P}{P_o} \qquad (3.12)$$

şeklinde yazılabilir. Bağıl denge basıncı P/P_o yerine bağıl denge derişimi c/c_o alınarak çözeltiden adsorpsiyon içinde kullanılabilir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde $0,05<P/P_o<0,35$ aralığında bir doğru bulunmaktadır. Bu doğrunun eğim ve kayması sırasıyla $(c-1)/n_m c$ ve $1/n_m c$ niceliklerine eşitlenerek bulunan iki denklemin ortak çözümünden, n_m tek tabaka kapasitesi ve c sabiti bulunur (Sarıkaya, 1993).

3.3.4. Diğer adsorpsiyon denklemleri

Langmuir, Freundlich ve BET denklemlerinin yanında aşağıda verilen adsorpsiyon denklemleri de kullanılmaktadır.

a) Polonyi denklemi: Polonyi, adsorplanan fazın sıvı özelliğinde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür. Basıncı P denge basıncına eşit olan buhar fazından basıncı P_o olan adsorplanmış faza bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki serbest entalpi değişimine eşit olan maksimum iş Polonyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak adlandırılmıştır ve

$$\varepsilon \equiv W = \Delta G = RT\ln(P_o/P) \qquad (3.13)$$

şeklinde gösterilmiştir. Basınçlar yerine derişimler alınarak aynı denklem çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilmektedir. Adsorplanan madde miktarı $n(molg^{-1})$ olarak alındığında sıvı olduğu varsayılan adsorplanmış fazın hacmi

$$V\ (cm^3g^{-1}) = nV_S \qquad (3.14)$$

V_s: Katı içinde adsorplanan sıvı hacmi

denkleminden bulunur. Bu hacim sıcaklıkla değişmemektedir. Adsorpsiyon izotermleri kullanılarak son iki denklemden bulunan niceliklerle çizilen ε-V grafiğine Polonyi karakteristik eğrisi adı verilir. Adsorplayıcı ve adsorplanan değişmedikçe ε

ve V sıcaklıkla değişmeyeceğinden karakteristik eğri de sıcaklıkla değişmez (Bektaş, 2000).

b)Dubinin-Radushkevich-Kagener (DKR) denklemi: Dubinin Radushkevich, Polonyi karakteristik eğrisinin mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu ileri sürmüşler ve bu eğrinin denklemini

$$V= V_{mi} \exp (-k\varepsilon^2/\beta^2) = V_{mi}\exp [(-k/\beta^2) R^2 T^2 \ln^2 (P_o/P)] \quad (3.15)$$

şeklinde yazmışlardır. Bu denklemin logaritması alındıktan sonra bazı basitleştirmeler yapılarak pratikte çok kullanılan aşağıdaki eşitliklere geçilmiştir.

$$\ln V = \ln V_{mi} -(B/\beta^2) T^2 \ln^2 (P_o/P) \quad (3.16)$$

$$\ln V = \ln V_{mi} - D\ln^2 (P_o/P) \quad (3.17)$$

Buradaki $B=kR^2$ adsorplayıcıya bağlı bir sabiti, β adsorplanan maddeye bağlı bir sabiti, $D=(B/\beta^2)T^2$ adsorplayıcı ve adsorplananın yanında sıcaklığa da bağlı bir sabiti, V_{mi} ise özgül mikrogözenek hacmini göstermektedir.

Adsorplama gücü çok yüksek olan küçük gözenekler için adsorpsiyon potansiteli çok büyüktür. Bu nedenle , mikrogözenekler küçükten büyüğe doğru sırayla dolduğu düşünülerek türetilen ve mikrogözeneklerin hacim dağılımını veren bu modele hacim dolma kuramı da denilmektedir. Basınçlar yerine derişimler alınarak son eşitlik çözeltiden adsorpsiyon için kullanılabilmektedir.

Dolan mikrogözeneklerin içindeki adsorplanan madde miktarının ancak gözenek yüzeylerinin tek tabaka ile kaplanmasına yetecek kadar olduğunu belirleyen Kagener tek tabaka kapasitesinin mikrogözenekleri dolduran adsorplanan madde miktarına eşit alınabileceğini göstermiştir. Buna göre, V_s adsorplanan sıvının molar hacmi olmak üzere

$$N_m = V_{mi} \quad (3.18)$$

eşitliğinden tek tabaka kapasitesine geçilebilmektedir (Bektaş, 2000).

d) De Boer-Lippens (BL) denklemi: İki boyutlu en sık küresel istiflenmeyle oluşan azot tabakasının kalınlığı azotun çarpışma çapına yakın olup 0,354 nm ile 0,430 nm arasında değişmektedir. Bir tabakanın kalınlığı bilindiği zaman çok tabakalı adsorpsiyondaki toplam tabaka kalınlığı adsorpsiyon verilerinden bulunabilir. Azotun normal yoğunlaşma sıcaklığı olan 77 K'deki adsorpsiyonunda tabaka kalınlığı da Boer ve Lippens tarafından

$$t = 0{,}354\frac{n}{n_m} = 0{,}354\frac{V}{V_m} = 1{,}547\frac{V}{A} = 10^{-5}\frac{V_s}{A} = 0{,}43\left[\frac{-5}{\ln(P/P_o)}\right]^{1/3} \qquad (3.19)$$

şeklinde verilmiştir. Burada t, tabaka kalınlığı (nm); n, bir gram katıda adsorplanan azotun molar miktarını ($molg^{-1}$); V, bir gram katıda adsorplanan azotun normal koşullardaki gaz hacmini (cm^3g^{-1}); n_m ve V_m, mol ve normal koşullardaki gaz hacmi olarak tek tabaka kapasitesini (sırasıyla $molg^{-1}$ ve cm^3g^{-1}); V_s, adsorplanan azotun sıvı haldeki hacmini (cm^3g^{-1}); A, özgül yüzey alanını (m^2g^{-1}); P/P_o, ise adsorpsiyondaki bağıl denge basıncını göstermektedir.

BL izotermlerinin denklemi olarak

$$V_s = 10^5\, At \qquad (3.20)$$

eşitliği yazılabilir. Bu eşitlik orjinden geçen bir doğru denklemi olduğundan eğim okunarak kolaylıkla özgül yüzey alanına geçilebilir (Bektaş, 2000).

f) Kiselev denklemi: En küçük mezogözenek içinden itibaren kılcal yoğunlaşma başlamadan önce tüm mezogözeneklerin yüzeyleri çok tabakalı olarak kaplanmaktadır. Sahip olduğu duvarların yüzeyleri çıplak olan gözeneklere por, çok tabakalı olarak kaplanmış olan gözeneklere ise kor adı verilmektedir. Katının bir gramı içinde bulunan porların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı A, korların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı ise A_k ile gösterilmiştir.

Adsorpsiyon tabakası ile kaplanan gözeneklerin duvar yüzeylerinin alanı azaldığından A_k değeri A değerinden biraz daha küçük olacaktır. Kiselev denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$A_k = (RT/\sigma)\int \ln(P/Po)\,d_n \qquad (3.21)$$

Burada σ, sıvının deney sıcaklığındaki yüzey gerilimini; n_k, korların oluşması için adsorplanması gereken maddenin molar miktarını; n ise mezogözenekler tümüyle dolana kadar katıda tutulan maddenin toplam miktarını göstermektedir.

Kılcal yoğunlaşma başladığında A_k değerinde olan özgül kor yüzeyi, kılcal yoğunlaşma tamamlandığında ortadan kalkmakta yani sıfır olmaktadır (Bektaş, 2000).

g) Sylgin-Frumkin denklemi: Rus kimyacılar tarafından a ve f birer sabit olmak üzere

$$\theta = \frac{n}{n_m} = \left(\frac{1}{f}\right)\ln(ac) \qquad (3.22)$$

şeklinde bir adsorpsiyon denklemi türetilmiştir. Çözeltiden adsorpsiyon için türetilen denklem, derişim yerine basınç alınarak gaz fazından adsorpsiyon için de kullanılabilmektedir (Bektaş, 2000).

h) Hill denklemi: Polimerler gibi moleküler yüzeylere sahip maddelerin gaz veya buhar fazından adsorpsiyonu için türetilen Hill denklemi bir doğru vermek üzere

$$\frac{\theta}{1-\theta} + \ln\frac{\theta}{1-\theta} - \ln\frac{P}{p_o} = \ln k_1 + k_2\theta \qquad (3.23)$$

şeklinde yazılmaktadır. Buradaki $\theta = n/n_m$ örtülü yüzey kesrini, P/P_o bağıl denge basıncını, k_1 adsorplayıcı ve adsorplanana bağlı ve değeri 0,08-0,45 arasında değişen bir sabiti, k_2 ise adsorplayıcıya bağlı ve değeri 1,6-2,8 arasında değişen bir sabiti göstermektedir. Bağıl denge basıncı P/P_o yerine c/c_o alınarak aynı denklem çözeltiden adsorpsiyon içinde kullanılabilir (Bektaş, 2000).

i) Temkin denklemi: Kimyasal adsorpsiyon için türetilen Temkin eşitliği

$$\theta = \frac{n}{n_m} = a\ln bP \qquad (2,2 < \theta < 0,8) \qquad (3.24)$$

şeklinde verilmiştir. Buradaki a ve b birer sabiti P ise denge basıncını göstermektedir. Basınç yerine derişim alınarak aynı denklem çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir (Bektaş, 2000).

j) Fowler denklemi: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar için türetilen bu eşitlik

$$bP = \frac{\theta}{1-\theta}\exp\left(\frac{2\theta w}{kT}\right) \tag{3.25}$$

şeklinde verilmektedir. Buradaki P denge basıncını, θ örtülü yüzey kesrini, k Boltzmann sabitini, T sıcaklığı, b bir sabiti, w ise adsorplanan madde molekülleri arasındaki etkileşmelere bağlı bir niceliği göstermektedir (Bektaş, 2000).

k) Harkins-Jura (HJ) denklemi: Termodinamik yoldan türetilen bu denklemin grafiği bir doğru vermek üzere

$$\log(P/P_o) = B\text{-}C/V^2 \tag{3.26}$$

şeklinde yazılabilmektedir. Denklemdeki B ve C sabitleri sırayla bu denkleme göre çizilen doğrunun kayma ve eğiminden bulunmaktadır (Bektaş, 2000).

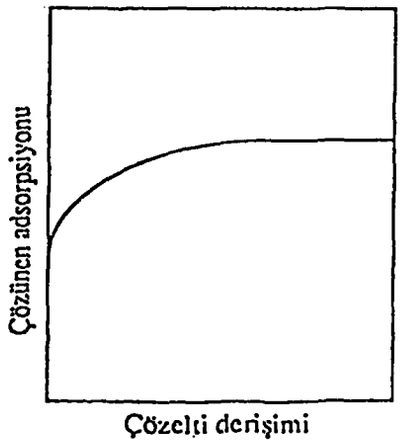
3.4. Çözeltiden adsorpsiyon

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 3.4'teki gibidir. Bu tür izotermler için Freundlich eşitliği düşük ve yüksek derişimlerde genelde iyi sonuç vermez. Bu eşitlik orta derişim aralığında kullanılır.

Bu nedenle olayı açıklayacak başka eşitlikler üzerinde çalışılmıştır. Bunlar arasında Langmuir eşitliği önemlidir. Gaz adsorpsiyonu için iyi sonuç veren Langmuir eşitliği modifiye edilerek çözeltiden adsorpsiyona uygulanmıştır. Langmuir eşitliği tamamen karışan sıvı karışımlara uygulanamamasına rağmen,

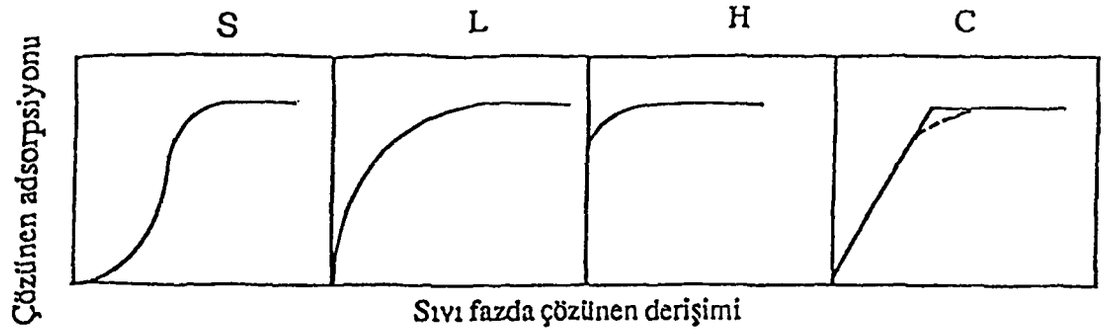
seyreltik çözeltilerden katıların adsorpsiyonu için elde edilen izotermlere uygunluk gösterir (Seven, 1997).



Şekil 3.4 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. Bazı varsayımlarla ve uygun buhar adsorpsiyon verilerini kullanarak, karma adsorpsiyon izotermlerinden bileşenlerin bireysel adsorpsiyon izotermleri hesaplanabilir (Seven, 1997).

Giles tarafından çözeltilerden katıların adsorpsiyonunda gözlenen izotermler Şekil 3.5'te gösterildiği gibi başlıca dört tipe ayrılmıştır (Giles, et al., 1960).



Şekil 3.5. Çözeltiden katı adsorpsiyonu için izotermlerin sınıflandırılması

S tipi: Bu tür izotermlere şu hallerde rastlanır:

a) Çözücünün kuvvetle adsorplandığı haller
b) Adsorbe tabakalar arasındaki çekim kuvvetlerinin büyük olduğu haller
c) 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 (Seven, 1997).

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. Ayrıca sıcaklık arttıkça çözünen maddenin çözücüdeki çözünürlüğü de artmaktadır.

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 (Bektaş, 2000).

3.5. Adsorbanların özellikleri

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.

Katıların içinde ve görünen yüzeylerinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara "gözenek" adı verilir. Adsorbanlar gözenek boyutlarına göre üç ana grupta toplanabilir;

	Gözenek boyutu
Mikrogözenekliler	$< 20\ A^{\circ}$
Mezogözenekliler	$\approx 20\ A^{\circ} - 5000\ A^{\circ}$
Makrogözenekliler	$> 5000\ A^{\circ}$

Mikrogözenekli adsorbanlar endüstride yüksek adsorplama kapasiteleri nedeniyle tercih edilmektedir. Çoğu katılarda makro, mezo, ve mikrogözenekler birlikte bulunmaktadır. Bazı katılarda mikrogözenekler, bazı katılarda mezogözenekler, bazılarında ise makrogözenekler çoğunluktadır. Toplam gözenek hacminin katının görünen hacmine oranı, gözeneklilik olarak tanımlanır. Görünen hacim ile gözenek hacmi arasındaki farka, gerçek hacim denir. Buna göre katı kütlesinin gerçek hacme bölünmesiyle gerçek yoğunluk bulunur. Görünen yoğunluğu gerçek yoğunluğuna eşit olan katılar gözeneksizdir. Katılar içinde yüzeyle bağlantısı olan yani açık gözenekler çoğunlukta olduğu halde, yüzeyle bağlantısı olmayan kapalı gözeneklerde bulunmaktadır.

Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı artacaktır. Gözeneklerin boyut dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Katının mikro ve mezogözenekleri , kimyasal işlem ve yüksek sıcaklıktan etkilendiği halde, makrogözenekleri yüksek basınçtan etkilenmektedir. Yeterince yüksek sıcaklık uygulandığında partiküllerin birbirine kaynayarak sinterleşmesinden dolayı önce mikrogözenekler sonra da mezogözenekler ortadan kaldırılabilmektedir. Benzer şekilde, yeterince yüksek basınç uygulandığında, daha çok partiküller arası boşluklardan kaynaklanan makrogözenekler, mezo ya da mikrogözenek boyutuna küçültülerek ortadan kaldırılabilmektedir (Sarıkaya, 1993).

Gözenekler silindirik, küresel, konik ve tabaka şeklinde olabilir. Örneğin beton içinde silindirik ve küresel olan gözenekler, bazı killerde tabaka halindedir. Gözenek şekil ve boyutları katının oluşum koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, granül ve lifli yapıdaki gözenekli maddelerin topaklanması sırasında basınç ve sıcaklığa bağlı olarak farklı şekil ve boyutlarda gözenekler oluşmaktadır. Ayrıca katılardaki gözenekler katının bir kısmının uzaklaştırılması ile de oluşturulabilir. Bu çıkarma işlemiyle aktif katının oluşması birkaç farklı yol ile meydana gelebilir. Bir bileşenin erime veya buharlaştırma ile uzaklaştırılmasından dolayı böyle katılar karmaşık bir yapıya sahiptir. Gözenekli sistemin üretilmesindeki diğer bir yol ısıl bozunmadır. Buna kireştaşının kalsinasyonuyla kireç üretimi örnek verilebilir. Burada uçucu bileşenin kaybı yüzey alanında gözenek sisteminin gelişmesine neden olur (Gregg and Sing, 1982).

4. KULLANILAN ADSORBANLAR HAKKINDA BİLGİ

Bu bölümde deneylerde kullanılan adsorbanlar hakkında bilgiler verilecektir.

4.1. Ham 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).

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)

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).

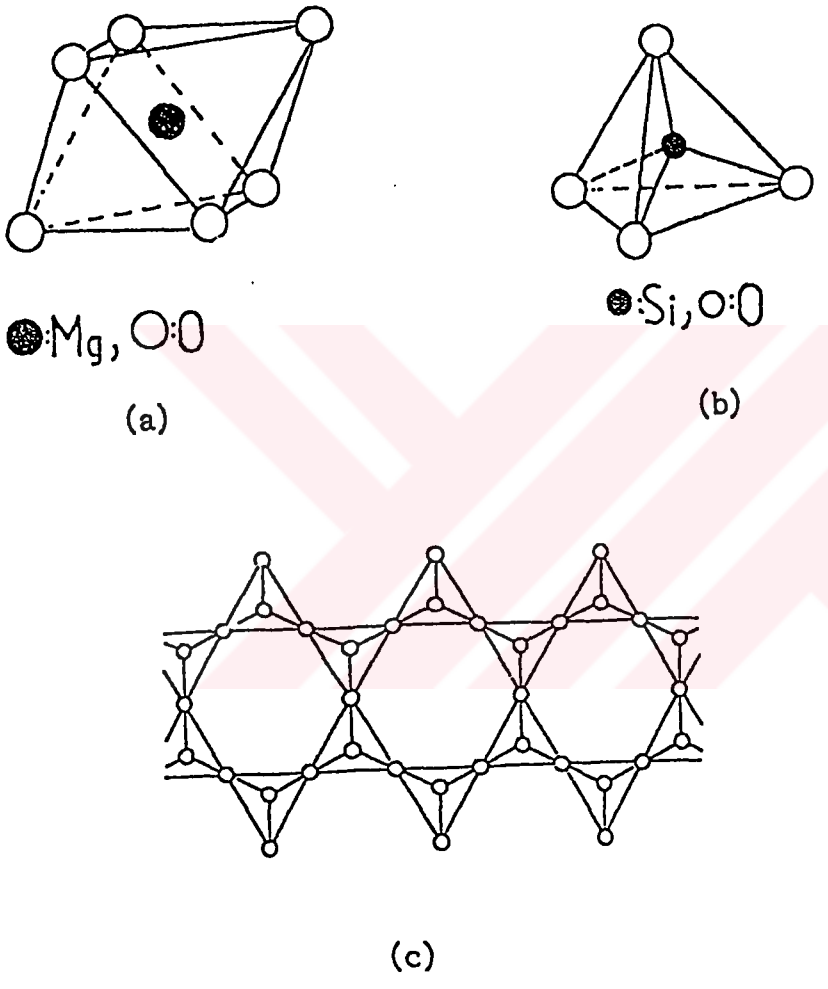
Sepiolit tabiatta iki değişik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andıran ve günümüzde lületaşı adı ile bilinen α sepiolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf halde bulunan β sepiolittir. Sınai sepiolit olarak bilinen β sepiolit doğada katmanımsı yatak şeklinde bulunur ve suda kolayca dağılır (Sarıiz ve Nuhoğlu,1992).

Ülkemizde özellikle Eskişehir yöresine has bir sepiolit türü olan ve Konya-Yunak civarında da bulunan lületaşı, α sepiolitin kullanımına ilişkin bir adlandırma şeklidir. Diğer bir ifadeyle, pratik ve ticari anlamda işlenmeye elverişli, yumru biçimli α sepiolit türüne lületaşı adı verilmektedir (Sarıiz ve Ayverdi,1991).

4.1.1. Sepiolitin kristal yapısı ve özellikleri

Sepiolit, dörtyüzlü ve sekizyüzlü düzenlenmiş oksitlerden meydana gelen lifli yapıda bir kil mineralidir. Silisyum atomları dörtyüzlü merkezlerde yer alıp, oksijen atomlarına bağlanmışlardır. Şekil 4.1.b'de bu düzgün dörtyüzlü verilmiştir. Düzgün

dörtyüzlü yapılar, köşelerinden bağlanarak ikili bir silikat zinciri oluşturmuşlardır. Bu zincirin üsten görünüşü Şekil 4.1.c'de gösterilmiştir. Bazı dörtyüzlü merkezlerde alüminyum, bazı sekizyüzlü merkezlerde ise alüminyum, demir, mangan, nikel, titan, bakır, kalsiyum, baryum, sodyum ve potasyum gibi metal katyonları safsızlık olarak bulunabilmektedir. Özellikle sekizyüzlü merkezlerde magnezyum atomu yanında diğer metal atomlarını safsızlık oranını aşan miktarlarda bulunduran doğal killer, izotropik sepiolit türevleri olarak bilinmektedir (Kıpçak,1999).



Şekil 4.1 Silikatlerin temel yapı taşları

Kaygan görünümlü, ince taneli toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiolit genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir (Sabah ve Çelik,1998). Saflık derecesi artıkça beyaz renk hakim olurken safsızlık türü ve miktarına bağlı olarak diğer renklerde bulunabilir. Yoğunluğu 2 ile 2,3 g/cm^3 arasında değişen sepiolit, kuru olduğunda su emme özelliğinden dolayı yapışma özelliği gösterir

(Yeniyol, 1992). Tırnakla çizilebilecek kadar yumuşak olan sepiolitin sertliği mohs skalasına göre 2-2,5 arasında olup, kırılma indisi 1,50'dir. Kuru olduğu zaman yoğunluğu düşer ve suda yüzer. Nemli iken kolayca işlenebilir ancak higroskopik ve zeolitik suyunu kaybettikçe sertleşir ve işlenmesi zorlaşır. Kobalt eriğiyi içinde pembe renk verir, HCl asitte çözünür (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

Sepiolit jel yapıcı kil türlerinin en önemlilerindendir. Diğer killere kıyasla, nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek vizkoziteli süspansiyonlar oluşturur. Dağılma sırasında lif demetleri ayrılarak sıvıyı hapseden dağınık bir hal alırlar ve sistemin vizkozitesini artırırlar (İrkeç,1991).

Sepiolit kendine has yapısı itibariyle son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilir. 300°C'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin bozulmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalır; sepiolitin genleşme özelliği yoktur.

Sepiolit, genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikleri ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkolleri adsorplayabilmektedir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır. Lineer ve dallı budaklı parafin zincirlerinin adsorpsiyonu için serbest enerji ve entropi değişimleri üzerine yapılan çalışmalar, bu moleküllerin dış yüzeylerdeki açık kanallara yerleştiğini ortaya koymuştur (Sabah ve Çelik,1998).

Sepiolitin katyon değişim kapasitesi oldukça küçüktür. Orijinine bağlı olarak 100 g sepiolit başına katyon değişim kapasitesi 20-45 meg arasında değişmektedir. Katyon değişim kapasitesinin nedeni iç yüzeylerden çok dış yüzeylerde varolan yük dengesizlikleridir. Katyon değişim kapasitesinin kullanılan iyonların iyonik büyüklüklerinden bağımsız olması değişebilen grupların kanal içinde değil, kolayca ulaşabilen dış yüzeylerde bulunduğunu göstermektedir. Eskişehir sepiolitinin katyon değişim kapasitesi 27 meg/100 g'dır (Çetişli,1998).

Sepiolit mineralinin dokusu, yüzey alanı, gözenekliliği, kristal yapısı ve bileşimi, bu mineralin teknolojik uygulamalarının temelini oluşturan fizikokimyasal özellikleriyle yakından ilişkilidir. Sepiolit yapısı ısıl işlemlere karşı hassastır ve sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyon suyunu kaybeder. Mineral ayrıca asidik işlemlere karşı da duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen bozulabilir. Hem ısıl hem de asidik işlemler sepiolitin yüzey özellikleri ve gözenekliliğini değiştirebilir.

Böylece mineralin adsorpsiyon ve katalitik özellikleri bu işlemlerle değiştirilebilmektedir (İrkeç,1993).

4.1.2. Sepiolitin kullanım alanları

Dünya sepiolit rezervinin %70'i Eskişehir sınırları içinde bulunmaktadır (İşcan,1999). Türkiye'de üretilen sepiolit pipo, ağızlık, süs eşyası ve hediyelik eşya olarak işlenmekte, yurt içi ve yurt dışında pazarlanmaktadır.

Sepiolit sıvı fazda özellikle bazik karakterli molekülleri seçimli ve etkin biçimde adsorplamaktadır. Sepiolit bu özelliğinden yararlanılarak sıvı bitkisel yağ, petrol ürünleri, şeker rafinasyonu, şarap, kağıt sanayi gibi diğer killerinde kullanıldığı endüstrilerde renk giderici, saflaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Sepiolit çözelti ortamında metal katyonları için de iyi bir adsorbandır. Filtrasyonda, kirli su arıtımında ve toprak iyileştirilmesinde kullanılmaktadır. Doğal ve asit aktivasyonu ile hazırlanan sepiolit kauçuk, plastik ve polimer dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır (Çetin,1995).

Amerika ve gelişmiş ülkelerde yeni yapılan araştırmalar sonucu uzay araçlarında yüzeylerin yanmasını önleyici kaplama maddesi olarak ta kullanılmaya başlanmıştır.

4.2. Aktif Sepiolit

Aktivasyon ile sepiolit 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 ısıl aktivasyon, asit aktivasyon ve her ikisinin kombinasyonuyla değiştirilebilmektedir.

4.2.1. Isıl aktivasyon

Isıl aktivasyon; sepiolitin içerdiği fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağlı ve hidroksil suyunun, sepiolite ısıl işlem uygulandığında değişik termal davranışlar göstererek yapıyı terketmesi olayıdır.

Isıl aktivasyon deneyleri, istenilen miktarda sepiolitin arzu edilen sıcaklık aralıklarında bir fırın içerisinde 10-12 saat tutulması ile gerçekleştirilir. Daha sonra numuneler bir desikatör içinde soğumaya bırakılır ve bu numunelerin özgül yüzey alanı ölçümleri yapılır (Sabah ve Çelik,1998).

4.2.2. Asit Aktivasyonu

Asit ile aktifleştirme, mineralde zaten bulunan özelliklerin, mineralin tabakalı kristal yapısını bozmadan artırılması işlemidir. (Bektaş,2000).

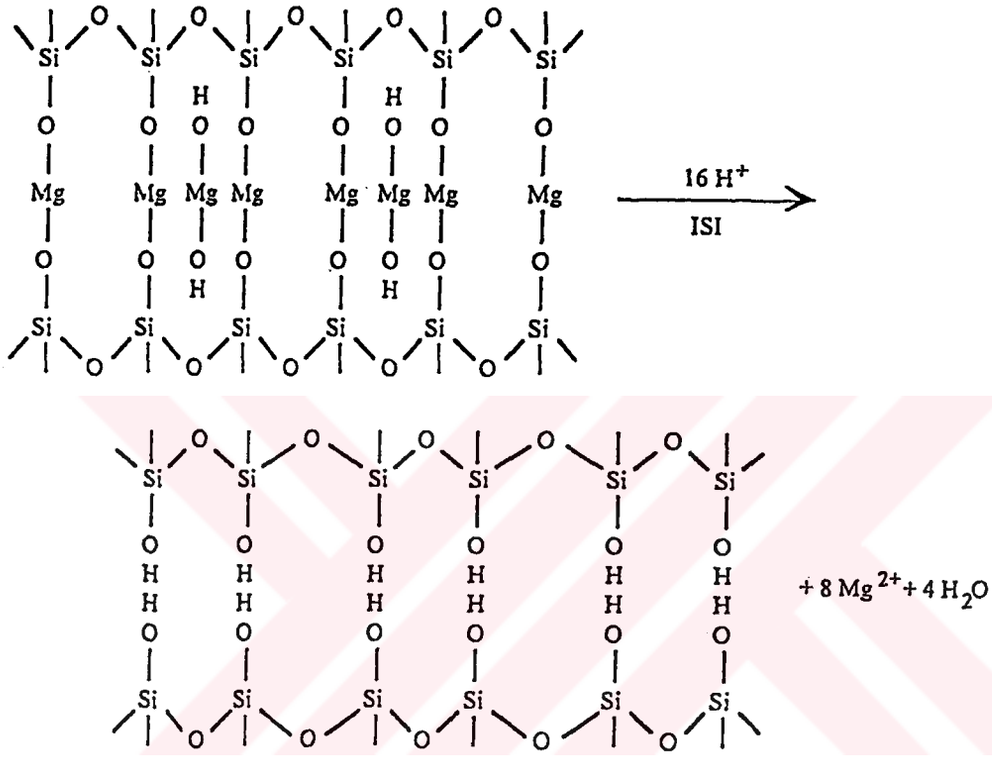
Asit ile işlem sepiolitin termal stabilitesini artırdığı için önem arz etmektedir. Asit aktivasyonu ile sepiolitin yüzey alanını artırma işlemi, bu tür mineralleri amorf hale getirme işlemidir. Sepiolit hidrojen iyonu tepkimesine çok hassas olduğundan, yüksek asitlik derecelerinde aktivasyon işleminden kaçınmak gerekir, böyle durumlarda sepiolitin yapısı bozulmaktadır (Sabah ve Çelik,1998).

Sepiolit mineralinin yüzey özellikleri bu mineralin adsorpsiyon kapasitesi ve katalitik davranışı açısından oldukça önemlidir. Asidik ve ısıl işlemlerle $500m^2/g$ değerine kadar artırılabilinen yüzey alanı orjinal sepiolitte çok 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 taneciklerinin çözünürleştirilmesi ve mineraldeki safsızlıkların ve metal değişim katyonlarının uzaklaştırılması ve proton değişimi sepiolitin yüzey alanını ve sahip olduğu asidik merkez sayısını artırmaktadır.

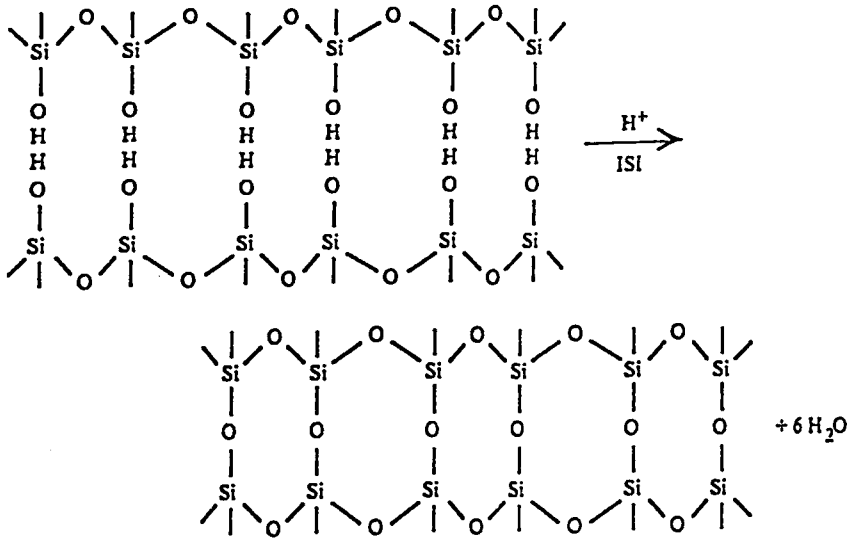
Asit derişimi ve reaksiyon süresi, reaksiyon sonunda elde edilen ürünlerin yüzey alanı ve gözenek hacmini oldukça fazla etkilemektedir. Derişimi düşük bir asit çözeltisi ile yapılan çözündürme sonunda elde edilen katıdaki mikro ve mezo gözeneklerin sayısı oldukça fazla olmaktadır. Asit derişiminin veya reaksiyon süresinin artırılması mikro ve mezogözenek sayısının azalmasına, makro gözenek sayısının ise artmasına neden olmaktadır. Bu da yüzey alanının azalması anlamına gelir.

Reaksiyon mekanizması incelendiğinde sepiolitin yüzey alanının sekizyüzlü tabakada yer alan magnezyumun tamamı çözününceye kadar arttığı görülmektedir.

Sıcaklığın artması çözünme hızını artırmaktadır. Çözünme reaksiyonu şu şekilde gösterilmektedir.



Reaksiyon sonunda sekizyüzlü tabakanın çözünmesi ile mineralde birbirini görecek şekilde iki yeni yüzey meydana gelmektedir. Bu yüzeyler oldukça reaktiftir ve ikinci bir reaksiyonla silikat yapıya dönme eğilimindedir. Ortamın asitliği ve sıcaklık bu ikinci reaksiyonu artırmaktadır. Reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.



İki reaksiyon sonucunda sekizyüzlü tabakanın çözünmesi ile sepiolit bünyesinde oluşan ve yüzey alanının artmasına neden olan kanallar ikinci reaksiyondan sonra kapanmaktadır. Bu da yüzey alanının azalmasına neden olmaktadır.

Çetişli ve Gedikbey (1990), seyreltik hidroklorik ve nitrik asit çözeltilerinde Eskişehir sepiolitinin çözünme kinetiğini, reaksiyon sıcaklığını ve tane boyutunu değiştirerek incelemişlerdir. Her iki asit için en düşük gözlenen aktivasyon enerjisinin 0,75 M asit derişiminde 11 kcal/mol değerinde olduğunu, reaksiyon hız sabitlerinin asit derişimi ile doğru orantılı ve sepiolitin başlangıçtaki yarıçapının karesi ile ters orantılı olduğunu belirlemişlerdir (Bektaş,2000).

4.3. Aktif Kömür

Aktif kömürler bilinen en eski ve en yaygın kullanılan adsorbanlardan biridir (Mc Kay, 1995).

Aktif kömür mikrogözenekli karbon türevli adsorbandır. Kömür, linyit, tahta, petrol ve bazı sentetik polimerler gibi karbon içeren maddelerden üretilir (Suzuki, 1990).

Aktif kömürler havasız ortamda karbon içeren hammaddenin ısıtılması ile (karbonizasyonla) ele geçen kömürleşmiş yapının daha gözenekli bir hale gelebilmesi için aktivasyon işlemine tabi tutulmasıyla elde edilir. Binlerce küçük gözenekleri vardır. Genel olarak aktif kömürün gözeneklerinin iç yüzey alanı 500-1400 m^2/ g arasında değişir. Adsorbanın kapasitesi direkt olarak yüzey alanına bağlı

olduğundan; aktif kömürün geniş bir spesifik yüzey alanına sahip olması, çok etkin bir adsorban olmasını sağlar (Vardar, 2000).

Bu adsorban, siyah renkte, iri parçacıklar taşımayan toz halinde bir maddedir. Su, asit ve alkaliler ile organik çözücülerde çözünmez; sulu süspansiyonu turnusola karşı nötraldir (pH 5,0-8,0). Adsorpsiyon gücü düşük sıcaklıkta daha fazladır. Elde edilişte kullanılan bitkisel maddenin cinsi, aktif kömürün fiziksel özelliklerinde farklılık yapar. Bazı aktif kömür cinsleri yalnız sıvı sistemlerde, bazıları ise gazlar için iyi bir adsorplayıcıdır.

Aktif kömürlerin adsorpsiyon kapasiteleri ve seçicilik özellikleri türetildiği maddenin cinsine göre ve üretildiği koşullara göre farklılık gösterir. Ortak özellikleri, yüzey polariteleri az olduğundan diğer adsorbanlara göre polar olmayan molekülleri daha iyi tutmalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı hava ve diğer gazlardan organik madde buharlarının ayrılıp geri kazanılmasında önemli uygulamaları vardır.

Aktif kömür hem toz hem de granüler şekillerde bulunur. Toz haline gelmiş aktif kömürler öğütülmüştür. Granül kömür toz karbondan daha pahalıdır. Kullanımı kolaydır, kolay ve ucuz rejenere edilir ve sürekli akış sistemlerinden yararlanıldığı zaman daha iyi hidrolik özelliklere sahiptir. Hemen tüm sürekli akışlı adsorpsiyon sistemlerinde granül karbon kullanılır (Doğan, 1989).

4.3.1. Aktif kömürün üretimi

Aktifleştirme fiziksel bir değişikliktir; bu işlem ile nispeten inert olan karbon yüzeylerinden hidrokarbonların giderilmesi suretiyle karbon yüzeyleri çok miktarda genişletilmiş ve elde edilen kömüre çok büyük bir adsorplama özelliği kazandırılmış olur. Bu aktifleştirme için çeşitli metodlar vardır.

Bu amaçla bitkisel maddeler (talaş, selülozlu maddeler, maden kömürü, turba v.s) havasız bir ortamda ısıtılır. Bu basamak karbonlaştırmadır. Bazen, kullanılan bitkisel maddelere H_2SO_4, $ZnCl_2$ vs. gibi dehidratasyon (su çekme) yapan maddeler de pirolizden önce veya sonra ilave edilebilir. Kömürün aktifleştirilmesi 315°C ve 925°C sıcaklıklar arasında kömür üzerinden oksitli sıcak gaz (CO_2) veya su buharı geçirilmesiyle olur. Bu olay ince çatlakların ve gözeneklerin oluşmasına neden olur. Bazı karbon içermeyen maddeler ve uçucu organikler de bu prosesle uzaklaştırılabilir.

Adsorpsiyon gücünü kaybeden aktif kömürü tekrar aktif hale getirmek mümkündür. Bunun için aktif kömür önce HCl ile sonra kaynar durumda NaOH çözeltisi ile yıkanır, su ile durulanır, su buharına tutulur, kurutulduktan sonra havasız bir kapta kızıl dereceye kadar ısıtılır (Bektaş, 2000).

4.3.2 Aktif kömürün kullanım alanları

Aktif kömür, sıvıların ve gazların saflaştırılması, karışımların ayrılması gibi modern bilimin ve teknolojinin pek çok alanında önemli bir rol oynamaktadır. Aktif kömür, yüksek özgül yüzey alanı ve sorpsiyon kapasitesi ile kendini gösterir (Kruk etal., 1997)

Aktif kömür toz, granül veya tablet halinde adsorban olarak kullanılır. 500 ton suya 5-10 kg ilave etmek suretiyle içme sularındaki koku ve rengin adsorpsiyonu; pancar şekeri, kamış şekeri, glikoz ve diğer şurupların temizlenmesi, bitkisel ve hayvansal yağların temizlenmesi; besin maddelerinden safsızlıkların giderilmesi; çözeltiden metallerin giderilmesi, hidrojen, azot, helyum, asetilen, amonyak, karbondioksit ve karbonmonoksit gibi gazlardan safsızlıkların giderilmesi; havadaki kokuların giderilmesi vs. gibi pek çok kullanım alanları vardır (Bektaş, 2000).

4.4. 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 ($Al_2O_3.H_2O$), böhmit ($Al_2O_3H_2O$), hidrarjilit ($Al(OH)_3$) ve alümojel ($Al_2O_3H_2O$) 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,1992).

Alümina üretimi günümüzde, asidik, elektrotermik ve bazik yöntemlerle yapılmaktadır. Asidik yöntemde, cevher asitte (H_2SO_4 veya HCl) çözülmekte ve elde edilen alüminyum tuzları çözeltiden alüminyum hidroksit olarak çöktürülmekte 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 prosesler 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 proseslerdir. 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.

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

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.

Aktif alümina ise mono ve trihidrat alüminanın 400°C'nin üzerine ısıtılmasıyla üretilir ve gözenekli yapıda olduğu için adsorban olarak kullanılır (Mc Kay, 1995).

5. DENEY TASARIMI VE ÇÖZÜMLENMESİ

Deney tasarımı, ürünün ilgilenilen kalite karakteristiğine etki eden kontrol edilebilir değişkenlerin değerlerini sistematik olarak değiştirerek ürün performansını etkileyecek değişken değerlerini belirlemede kullanılan bir yöntemdir (Ünal, 1998).

Deney tasarımının amacı; önemli faktörlerin etkisinden önemsiz olan diğerlerinin ayrılması ve önemli parametrelerden optimum değerleri elde etmektir (Krottmaier, 1994).

Deney tasarımı, tasarımcıya oldukça büyük yarar ve kolaylıklar sağlayabilir ve aşağıda sayılan çok farklı alanlarda kullanılabilir:

1. **Genel:**
   - -Aynı anda birçok faktörün etkisinin görülmesinde,
   - -Faktörler arasındaki etkilerin araştırılmasında,
   - -Kaliteyi, güvenirliği etkileyen faktörlerin araştırılmasında,
   - -Deneylerden elde edilen bilgilerin arttırılmasında,
   - -Yap ya da satın al türündeki kararların alınmasında,
   - -Ürünün fonksiyonu ya da prosesin işleyişini gösterecek hipotetik model kurulmasında,
2. **Ürün/Proses tasarımı:**
   - -Maliyet yönüyle etkin ürün ya da prosesin tasarımında,
   - -En iyi (robust) ürün ve süreç tasarımında,
   - -Temel kalite karakteristiklerindeki değişkenliğin azaltılması iyileştirilmesinde,
   - -Mühendislik, prototiplerin testi, en iyi tasarım parametrelerinin bulunması için gerekli geliştirme zamanının azaltılmasında,
3. **İmalat:**
   - -Ürün ve süreç kalitesinin iyileştirilmesinde,
   - -Problem kaynaklarının belirlenmesinde,
   - -Makine, imalat sistemi ve prosedürlerin belirlenmesinde,
   - -Spesifikasyonların belirlenmesinde,
   - -Çıktının iyileştirilmesinde,

4. Test ve ölçüm:

-Ölçüm ekipmanlarının, laboratuvar kabiliyetlerinin ve prosedürlerin karşılaştırılmasında,

-Ölçüm hatasının belirlenmesinde,

-Kalibrasyon çalışmalarında,

-Değişkenlik kaynaklarının belirlenmesinde,

-Test sonuçlarını etkileyen kontrol edilebilir faktörlerin belirlenmesinde,

5. Servis:

-Alternatif metodların (pazarlama planı, fatura vb. formlar, yerleşim) karşılaştırılmasında,

-Tedarikçi seçiminde,

-Yeni bir ekipmanın değerlendirilmesinde,

-Karmaşık bilgisayar model ve sistemlerinin işleyişinin anlaşılmasında.

Deney tasarımında kullanılabilecek deney stratejileri, tasarıma bağlı olarak değişkenlik göstermekle birlikte genellikle;

a)Tek faktörlü deney

b)Çok faktörlü deney

c) Tam faktöriyel deney

d) Kesirli faktöriyel deney

tasarımları kullanılmaktadır (Ünal, 1998).

5.1 Tek Faktörlü Deney

Bu deney türünde her defasında yalnızca bir faktör alınır ve bu faktörün ürün performansında etkisi araştırılır. Seçilen faktörün performansa etkisinin olmadığı belirlenirse, başka bir faktör seçilerek denemelere devam edilir. Yapılan bu deneylerde ürün performansını etkileyebilen birden fazla faktör olabilirse de, seçilen faktör dışında kalan etkilerin olmadığı kabul edilir. Bu deney stratejisinde, herhangi iki faktörün arasında olabilen etkileşimi ortaya çıkarmak mümkün değildir.

Her bir faktörün ürün performansına olan etkisi araştırıldığından deney sayısı artacak ve dolayısıyla maliyetlerde bir yükselme söz konusu olacaktır.

5.2. Çok Faktörlü Deney

Bu deney stratejisinde, ürün performansını etkileyen faktörlerin her defasında bir tanesinin düzeylerinde değişiklik yapılarak diğer faktörlerin sabit tutulması veya faktörlerin hepsinin düzeylerinin aynı anda değiştirilmesi olmak üzere iki yaklaşım söz konusudur. Birinci yaklaşımda iki faktör arasındaki etkileşimi araştırmak mümkün değildir. İkinci yaklaşımda ise, ürün performansına etki edebilir faktörlerin tek başına etkisi olup olmadığı söylenemez. Bütün faktörlerin düşük düzeyleri ile yüksek düzeyleri karşılaştırıldığından faktörlerin birleştirilmiş etkilerinden söz edilebilir.

5.3. Tam Faktöriyel Deney

Performansa etki eden faktör sayısının 1-5 olduğu durumlarda kullanılan bir deney stratejisidir. Tam faktöriyel bir deneyde faktörlerin tek başına ve birlikte ürün performansına olan etkilerini belirlemek için gerekli deney sayısı a^k' dır.

a: Faktörün düzey sayısı (a=2,3,4...)

k: İlgilenilen faktör sayısı

Düzey sayısının belirlenmesinde yaklaşımlar aşağıdaki şekilde olabilir

1. Ürün hakkında sahip olunan bilgi ve/veya tecrübeye bağlı olarak performansa etkisi muhtemel düzeyler seçilerek deneyler yapılır.
2. Düzeyler rassal olarak seçilir.
3. Sabit ve rassal etkiler birlikte göze alınır.

5.4. Kesirli Faktöriyel Deneyler

Ürün performansına etki eden faktör sayısının 5'den çok olduğu durumlarda kesirli faktöriyel tasarım kullanılır. Zaman, hammadde, iş gücünden kaynaklanan yüksek maliyet nedeni ile faktör sayısının çok olduğu durumlarda tam faktöriyel deney ekonomik ve etkin olmayabilir. Bu durumda, faktörlerin ürün performansına etkilerini belirlemek amacıyla daha az deneyin yapıldığı deney stratejileri kullanılır. Bu tür deneylere kesirli faktöriyel deney denir ve gerekli deney sayısı,

a: Faktör düzey sayısı

k: İlgilenilen faktör sayısı

olmak üzere; a^{k-p} olarak belirlenir. p=1 için ½ kesirli faktöriyel tasarım, p=2 için ¼ faktöriyel tasarım, p=3 için 1/8 kesirli faktöriyel tasarım olarak isimlendirilir.

5.5. Deney Tasarımının Adımları

Bir deney tasarımı, ürün ya da süreç performansında ya da ürünün bazı temel karakteristiklerinde beklenenden farklı bir şekilde değişkenliğin olması durumunda söz konusu problemin tanımlanması ile başlayıp, problemin çözümlenip çözümlenmediğinin ortaya çıkarılması ile son bulan aşağıda verilen bir dizi adımda gerçekleştirilir.

1) Poblemin tanımlanması: Performans iyileştirilmesi yapılacak olan süreç ya da ürünün problemi tespit edilir.

2) Amacın belirlenmesi: Yapılacak tasarım sonucunda ürün ya da süreçte ulaşılmak istenen performans verimi belirlenir.

3) Performans karakteristiğinin seçimi: Ürün ya da süreçteki performans göstergesi parametresi seçilir ve çalışmalarda bu temel karakteristik üzerine yoğunlaşılır.

4) Performans karakteristiğini etkileyen faktörlerin seçilmesi: Bağımsız değişkenler olarak ta ifade edilen performans karakteristiğini etkileyen faktörlerin seçilmesi deney tasarımının en önemli aşamalarından birisidir. Son kullanıcı, tercih ettiği ürünün, belli bir düzeyde ve süreklilik arz edecek şekilde fonksiyonu yerine getirmesini bekler. Aksi durum, ürün iyileştirilmesi gerekliliğini ortaya koyar. Bu nedenle performans karakteristiğini etkileyen faktörler başlangıç aşamasında titizlikle belirlenmelidir. Söz konusu faktörlerin seçilmesinde beyin fırtınası, süreç akış şeması, sebep sonuç diyagramı gibi yöntemler kullanılır.

Beyin fırtınası, problem ile ilgili bir grup personelin/uzmanın bir araya gelerek ürün performansındaki değişkenliğin azaltılması amacıyla yürüttükleri tüm önerilerin ortaya çıkmasını amaçlayan kapsamlı bir faaliyettir.

Süreç akış şeması, ürünün ilgili performans karakteristiği için yapılan bütün işlemleri içermekte ve dolayısıyla önemli faktörler üzerine yoğunlaşmayı kolaylaştırmaktadır.

Sebep sonuç diyagramı ise, makine, malzeme, metot, ölçüm ve insan temelinde ilgilenilen performans karakteristiğine etkisi olan faktörlerin belirlenmesinde kullanılır ve çoğu zaman beyin fırtınasını gerekli kılar.

5) Faktörlerin düzeylerinin seçilmesi: İncelenen performans karakteristiğine etki eden faktörler belirlendikten sonra, faktör düzeyleri seçilir. Bazı faktörler için iki alternatif durum (var-yok, düşük-yüksek gibi) olmakla birlikte, bazıları için ikiden fazla alternatif (50,68,74°C gibi) durum söz konusu olabilmektedir. Faktörler için seçilen düzey sayısı da, yapılacak deney tasarımını ve dolayısıyla tasarımdaki her bir deney için gerekli gözlem sayısını etkilemekte ve tasarımda sabit, rassal ve/veya karışık etkilerin oluşmasına neden olmaktadır.

6) Deney tasarımının seçilmesi: İncelenen süreç veya ürün için en etkin (süre, maliyet ve deney sayısı açısından) deney tasarım şekli seçilir.

Bazı deney tasarım şekillerini şöyle sıralayabiliriz:

a) Aşamalı bölümlendirme
b) İki yönlü bölümlendirme
c) Rastgele bölükler tasarımı
d) Latin karesi tasarımı
e) İki düzeyli çok etmenli deneyler
f) Üç düzeyli deneyler
g) Değiştirmeli tasarımlar
h) Rastgele bölüntüler tasarımı.

7) Verilerin toplanması: İlgilenilen performans karakteristiğine etkisi olan faktörler ve uygun tasarım belirlendikten sonra, analiz için verilerin toplanması gerekir. Bu amaca yönelik olarak deney tasarımına göre yapılacak deney sayısı ve her bir deney için gerekli gözlem sayısı formül ve tablolar yardımıyla belirlenir.

8) Verilerin analiz edilmesi: Seçilen tasarıma dayalı olarak yapılan deneylerden toplanan verilerin analizinde farklı yaklaşımlar söz konusudur. Verilerin analizinde, ilgilenilen performans karakteristiğine beklenen yönde etkisi olan faktör ve/veya etkileşimler belirlenir. Bu amaçla, normal-olasılık grafiği ve varyans analizi kullanılır.

Varyans analizinde, incelenen faktörlerin etkili olup olmamasına ilişkin hipotez test edilir. Normal-olasılık grafiği ise, performans karakteristiğine etkisi olan

ve olmayan faktör ve/veya etkileşimlerin ortalama etkilerine karşı gelen olasılıkları temelinde ölçekli bir grafik kağıdı üzerinde gösterilmesidir.

Varyans analizinde genellikle F testi uygulanmaktadır. F testinde; belirli güven aralığında, her bir faktör için serbestlik derecesi ve toplam serbestlik derecesi kullanılarak F dağılım tablosu yardımıyla kritik F değeri bulunur. Hesapları incelemede kullanılmak üzere R.A.Fisher tarafından F tablosu düzenlenmiştir (Çizelge A.1).

Deneyler sonucunda elde edilen verilerin varyans analizi ile hesaplanan F değerleri, F tablo değeri ile karşılaştırılır. Hesaplanan F değeri tablo değerinden küçük olduğunda muamelelerin anlamlı bir etkisi olmadığına hükmedilir. F değeri tablo değerinden büyük çıktığı an muamelelerin etkili olduğuna hükmedilir. Başka bir deyişle varyans analizindeki F değeri F kritikten büyük olan faktörlerin veri üzerindeki etkisi büyüktür.

9) Sonuçların yorumlanması: İlgilenilen ürün performansına etkisi olan faktörler ve en uygun düzeyleri belirlendikten sonra, sadece kritik olan faktör ve/veya etkileşimler yer alacak şekilde bir model oluşturulur ve analizi yapılır. Böylesi bir analiz, yapılan çalışma duyarlılığı açısından gereklidir. Analizde kurulan model temelinde deney için elde edilmiş verilere ilişkin bazı grafikler oluşturulur. Sapmalarla tahmin değerlerinin de karşılaştırıldığı analizde, verilerin bir tür kontrol grafiği formatında dağılımına, sapmalar için modelin normal dağılımını temsil edip etmediğini belirtecek şekilde histograma ve sapmalar için normal olasılık grafiğine yer verilmektedir. Seçilen kritik faktörler temelinde oluşturulan modelin doğruluğu sınanır.

10) Doğrulama deneylerinin yapılması: Yapılan deney tasarımı sonucunda belirlenen kritik faktör ve/veya etkileşimlerin ürün performansını gerçekten istenilen yönde etkileyip etkilemediğinin testinin yapıldığı bu adımda, faktörler uygun düzeylerine getirilir ve gerektiği kadar ek deneyler yapılır. Kritik olarak belirlenen faktörler temelinde kurulan modelin sınanmasından elde edilen sonuçlara bağlı olarak böylesi bir adıma gerek kalmayabilir ancak uygulamada genellikle tavsiye edilmektedir (Halaç ve Önal, 1998).

6. BOR GİDERİMİ VE ADSORPSİYON ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Simav çayının bor kirliliği yönünden incelenmesi ve kirliliğe neden olan atıksuların adsorpsiyon ile arıtılma yöntemlerinin araştırılması üzerine yapılan çalışmada (Balkı, 1982) Simav Çayı'ndaki bor kirliliğinin ölçülmesi ve bu kirliliğin giderilmesi denemeleri yapılmıştır. Bigadiç'in 17 km kuzeydoğusunda Simav Çayı boyunca sıralanmış bor işletmeleri bulunmaktadır. Çaydaki bor kirliliğine bu işletmelerin sebep olduğu anlaşılmıştır. Bunun için işletmelerden önce (Bigadiç Köprüsü) ve işletmelerden sonra (cevher sahası çıkışında), çaydaki bor derişimi bir yıl süre ile aylık periyotlarla ölçülmüştür. Bu ölçümlerden; yıllık ortalama bor derişimi, Bigadiç Köprü'sünde 0,28 mg/lt , cevher sahası çıkışında ise 7,19 mg/lt olarak bulunmuştur.

Yapılan denemeler sonunda çaya 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 5mg/lt'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/lt 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).

Sulu ortamdan bor'un giderilmesinde daha çok adsorpsiyon yöntemi uygulanmıştır (Balkı, 1982).

Kunin ve Meyers (1947) bu amaçla kuvvetli bazik anyon değiştirici (Amberlite XE 243) kullanmışlardır (Balkı,1982).

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 Rasching halkaları bulunan bir kolondan geçirilmesi ile bor derişiminin önemli ölçüde düşürülebileceğini belirtmiştir (Balkı,1982).

P.S Liss ve M.J Pointon (1972)'de nehir ağızlarında, nehir ve deniz sularının karışması sonucu ortamda bulunan bor ve silikon derişimlerinin belirli ölçüde azaldığını, yaptıkları gözlemler sonunda tespit etmişlerdir (Balkı,1982).

Rainer Kluge ve Karlheinz Beer (1978)'de alüminyum hidroksit jeli ve killer (bentonit, sodyum bentonit ve kaolinit) ya da 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).

Bu çalışmalardan, sulu ortamdaki bor'un giderilmesi için adsorpsiyon metodunun etkili olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle Simav çayındaki bor kirliliğinin giderilmesi için de adsorpsiyon metodu seçilmiştir.

Denemeler sonunda belirli miktarlarda bor adsorplayan adsorbanlar, borsuz su kullanılması ve pH değişimi ile rejenere edilebilmekte, bu suretle yeniden adsorpsiyonda kullanılabilmektedir. Ayrıca bazı adsorbanlar (lületaşı ve alümina) adsorpladıkları bor ile birlikte çimentoya katılabilmekte, böylece de rejenere edilmeyen kullanılmış adsorbanların yeni bir bor kirliliği oluşturması önlenmektedir (Balkı, 1982).

Türkiye'nin bor mineralleri kaynağı Bigadiç'in drenaj sularından bor giderimi için çeşitli metodların araştırılması için yapılan çalışmada (Okay, Güçlü and Balkaş, 1985) adsorban olarak α-selüloz, magnezyum oksit ve bor spesifik reçinesi Amberlite IRA-743 seçildi. Deneysel sonuçlar göstermiştir ki magnezyum oksit kullanarak adsorpsiyon metodu ve iyon değişimi işlemlerinin her ikisi de drenaj sularından bor gideriminde etkilidir.α-selüloz minumum etkili adsorban olmakla birlikte, magnezyum oksit %85 giderim etkisi ile etkin olarak kullanılabilir, ama

giderim sisteminde MgO'in yılda 18,100 ton tüketimi ekonomik değildir. Bor spesifik reçinesi Amberlite IRA 743'ün amin bulunmayan formu pahalı rejenerasyon basamakları dolayısıyla ekonomik değildir. Tuz formunda reçinenin kapasitesi 1,5 mg bor /ml ve akış hızı 16 $lh^{-1}l^{-1}$ olarak bulunmuştur (Okay et al., 1985).

Sami Şahin tarafından incelenen iyon değiştirme çalışmasında 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 konsantrasyonunun 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 (Şahin, 1987).

Hatcher and Bower tarafından yapılan çalışmada topraktan adsorplanan ve desorplanan bor arasındaki dengenin yaklaşık olarak Langmuir'in adsorpsiyon eşitliğiyle verilebileceğini bulmuşlardır. Thomas, Hiester ve Vermeulen kolondaki adsorpsiyon ve desorpsiyon dinamiğini tanımlamak için Langmuir'in eşitliğini kullanmışlardır. Sonuç olarak üç toprak ve iki bor derişimi çalışılmış; teorik ve deneysel çalışmalar arasında başarılı bir uzlaşmaya varılmıştır (Hatcher and Bower, 1958).

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.

Yasuda (1987); Amberlite IRA 743 ve diğer ticari reçineler vasıtasıyla bor giderimini incelemiş ve sonuçta bu reçinelerin adsorpsiyon kapasitelerinin pH 8-10 arasında başarılı olduğunu göstermiştir.

Bor bileşikleri üretim tesisleri atıksularının Su Kirliliği Kotrolü yönetmeliği'ne (SKKY) göre incelenmesi ve atık miktarı ve yükünün kaynakta azaltılması olanaklarının araştırılması ve nihai atıksuya uygulanacak arıtım prosesinin belirlenebilmesi amacıyla yapılan çalışmada tabii sular ve atıksulardan bor, arsenik, ve sülfat giderme yöntemleri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır

a) Her türlü atıksuya uygulanabilecek tek bir bor giderme yöntemi henüz bulunamamıştır. Atıksuyun yapısına ve son kullanım veya deşarj yerine bağlı olarak, adsorpsiyon, çöktürme ve iyon değiştirici reçineler en çok uygulanan yöntemlerdir.

b) Arsenik gidermede çöktürme çok etkin bir yöntemdir ve deşarj edilebilir kalitede arıtıma olanak sağlamaktadır. Ayrıca iyon değiştirici reçineler de kullanılmaktadır.

c) Sülfat gidermede, nihai suda istenilen derişime bağlı olarak seçilen bir reaktifle çöktürme en yaygın olarak uygulanan yöntemdir.

Literatür ve teorik bilgilerin ışığında bor, sülfat ve arsenik kirliliklerinin bir arada olduğu durumlarda uygun koagülasyon-çöktürme maddeleri kalsiyum (CaO, $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$), baryum ($BaCl_2$, $Ba(OH)_2$), veya alüminyum (Al_2O_3, $Al_2(SO_4)_3$) bileşikleri olabilir. Bu maddelerle tek kademede tek madde ($Ca(OH)_2$ vb.) veya ikisi birlikte ($Ca(OH)_2$) ve $Al_2(SO_4)_3$ vb.) çöktürme yapılabileceği gibi birden çok kademede de çöktürme yapılabilir (Kalafatoğlu vd., 1998).

Simav çayı'nda bor kirliliği ve Balıkesir bölgesinin tarımsal ürünleri ve toprak üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada, Simav çayı'ndaki bor kirliliğinin önlenmesi için iki önemli alternatif bulunmuştur. Bunlardan birincisi 11 ay için bor mineralleri içeren atıksuların toplanması ve sonra nehrin akış hızının maksimum olduğu bir ayda nehre boşaltılmasıdır. Bu yöntemin dezavantajı ise bütün bir yıl için yaklaşık 1000 ton borun birikmesi ve bunun da Marmara denizinin ekolojik dengesini bozmasıdır.

İkinci yöntem ise uygun adsorbanlar veya bor spesifik reçinesi kullanarak borun sulama sularından giderimidir (Şener ve Özkara, 1988).

Yapılan başka bir çalışmada ise bakır, nikel ve kobalt iyonlarının oda şartlarında hazırlanmış sepiolit üzerinde adsorpsiyonları nötral ortamda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, bakır ve nikel iyonlarının sepiolit üzerinde iyon değişim yöntemi ile

fiziksel olarak adsorplandığını, adsorpsiyon verilerinin Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğunu ve bakırın nikelden daha fazla adsorplandığını göstermiştir. Kobalt iyonunun sepiolit üzerinde hem fiziksel hem de kimyasal olarak adsorplandığını, adsorpsiyon verilerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Kimyasal olarak adsorplanan kobaltın, sepiolitin yapısındaki magnezyum ile sınırlı olarak yer değiştirdiği belirlenmiştir. Sonuç olarak düşük metal katyonlu çözeltilerde, kobaltın sepiolit tarafından adsorpsiyonunun hem fiziksel hem de kimyasal olarak gerçekleştiği, fiziksel adsorpsiyonun daha etkili olduğu, yüksek derişimli çözeltilerde ise kimyasal adsorpsiyon ile adsorplandığı, adsorpsiyon bulgularının Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur (Çetişli, 1989).

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde adsorpsiyonla bor giderimi için deney tasarım uygulaması ve adsorpsiyon izotermlerinin elde edilişi hakkında bilgi verilecektir.

7.1 Deney Tasarım Uygulaması

Adsorpsiyonla bor giderimi amacıyla yapılan bu çalışmada adsorban olarak bitkisel kökenli toz aktif kömür, Eskişehir yöresinden temin edilen α sepiolit, β sepiolit, HCl ile aktifleştirilen sepiolitler (α ve β) ve alümina kullanıldı. Deneylerde sıcaklığı sabit tutmak için Nüve marka termostatlı su banyosu ve çalkalayıcı kullanıldı.

Deneylerde kullanılan aktif sepiolitler, ham sepiolitlerin belirli miktarlarının 400 ml 0,75 M HCl ile geri soğutucu altında 75°C'de 4 saat süren reaksiyonu sonucunda elde edildi. Aktif kömür ve sepiolitler 0,071-0,080 mm (200-170 mesh) tanecik aralığı boyutunda kullanıldı.

Deney tasarım uygulamasında ise; performansı etkileyen 3 parametrenin 2 düzeyinin ele alındığı " 2^3 tam faktöriyel " bir deney tasarımı seçildi. Düşük düzey ve yüksek düzey olmak üzere iki düzeyli tasarıma karar verildi. Seçilen parametreler;

1) Adsorban türü
2) pH
3) Sıcaklık (T)'tır.

7.2. Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde edilmesi

Deneylere başlamadan önce tüm adsorbanlar 1,5-2 saat 105°C'deki etüvde kurutuldu ve porselen kapsüllerde saklandı. Borik asit'ten 600 mg/l bor içeren çözelti hazırlandı ve 0,1 - 0,6 g arasındaki miktarlarda adsorban içeren balon jojelere 50'şer ml ilave edildi. Balon jojeler su banyosuna yerleştirildi ve maksimum çalkalama hızında (150 rpm) 48 saat süreyle çalkalandı. Bu süre sonunda çözeltiler santrifüjlendi ve berrak kısım alınarak seyreltme yapıldı ve bor derişimi Hach DR-2000 spektrofotometresi kullanılarak belirlendi. Adsorplanan madde miktarı x, ilk

derişimden son derişimin çıkarılıp 50 ml çözelti ile çalışıldığından 20 ile bölünerek elde edildi. Geride kalan bor derişimlerine (c) karşılık c/x/m doğrusal olarak grafiğe geçirilerek Langmuir izotermleri ve c'ye karşılık x/m logaritmik olarak grafiğe geçirilerek Freundlich izotermleri elde edildi. İzoterm denklemleri ve regresyon katsayıları belirlendi. Tüm adsorbanlar için adsorpsiyon izotermleri benzer şekilde elde edildi.

8. DENEYSEL BULGULAR

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

8.1. Deney Tasarım Bulguları

Derişimi 600 mg/l olan bor çözeltisinin 50 ml'si ile normal α ve β sepiolitler, aktifleştirilmiş α ve β sepiolitler, alümina ve aktif kömür için farklı pH'larda (orijinal ve 10), ve sıcaklıklarda (20°ve 40°C) çalışıldı.

8.1.1. β (Beta) ve α (Alfa) sepiolitler için deney tasarım bulguları

β sepiolit- aktifleştirilmiş β sepiolit ve α sepiolit- aktifleştirilmiş α sepiolit için adsorpsiyon ve deney tasarım bulguları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 8.1. 20°C için adsorpsiyon deney sonuçları

Sepiolit	pH	Kalan bor miktarı (mg/l)	Adsorplanan bor miktarı (g/l)
Normal β	Orijinal (5,75)	500	0,1
	10	500	0,1
Aktifleştirilmiş β	Orijinal (5,75)	200	0,4
	10	0,0	0,6
Normal α	Orijinal (5,75)	400	0,2
	10	0,0	0,6
Aktifleştirilmiş α	Orijinal (5,75)	200	0,4
	10	0,0	0,6

Çizelge 8.2. 40°C için adsorpsiyon deney sonuçları

Sepiolit	pH	Kalan bor miktarı (mg/l)	Adsorplanan bor miktarı(g/l)
Normal β	Orijinal (5,75)	480	0,12
	10	410	0,19
Aktifleştirilmiş β	Orijinal (5,75)	430	0,17
	10	330	0,27
Normal α	Orijinal (5,75)	450	0,15
	10	350	0,25
Aktifleştirilmiş α	Orijinal (5,75)	490	0,11
	10	430	0,17

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Çizelge 8.3. Deney tasarımı için seçilen faktörler

	Düşük Düzey (-1)	Yüksek Düzey (+1)
Adsorban türü	Aktifleştirilmiş sepiolit	Normal sepiolit
pH	Orijinal	10
T (sıcaklık °C)	20	40

Çizelge 8.4. Uygulanan deney tasarım matrisi

Deney no	İşleyimler	Adsorban türü a	pH b	Sıcaklık c(°C)	Etkiler
1	$a_0b_0c_0$	Aktifleştirilmiş sepiolit	Orijinal	20	Ortalama
2(a)	$a_1b_0c_0$	Normal sepiolit	Orijinal	20	Türün etkisi
3(b)	$a_0b_1c_0$	Aktifleştirilmiş sepiolit	10	20	pH'ın etkisi
4(ab)	$a_1b_1c_0$	Normal sepiolit	10	20	Tür-pH ikili etkisi
5(c)	$a_0b_0c_1$	Aktifleştirilmiş sepiolit	Orijinal	40	Sıcaklık etkisi
6(ac)	$a_1b_0c_1$	Normal sepiolit	Orijinal	40	Tür-sıcaklık ikili etkisi
7(bc)	$a_0b_1c_1$	Aktifleştirilmiş sepiolit	10	40	pH-sıcaklık ikili etkisi
8(abc)	$a_1b_1c_1$	Normal sepiolit	10	40	Tür-sıcaklık-pH üçlü etkisi

Çizelge 8.5. β sepiolit ve aktifleştirilmiş β sepiolit için adsorplanan bor miktarı

pH		Aktifleştirilmiş sepiolit(g/l)		Normal sepiolit(g/l)	
		20°C	40°C	20°C	40°C
Orijinal(5,75)	(1)	0,4	0,17	0,1	0,12
	(2)	0,35	0,17	0,1	0,12
10	(1)	0,6	0,27	0,1	0,19
	(2)	0,6	0,24	0,15	0,15

Çizelge 8.6. β sepiolit için deney bulguları

	1	a	b	ab	c	ac	bc	abc
1	0,4	0,1	0,6	0,1	0,17	0,12	0,27	0,19
2	0,35	0,1	0,6	0,15	0,17	0,12	0,24	0,15
Toplam	0,75	0,2	1,2	0,25	0,34	0,24	0,51	0,34

$$A = \sum_i \sum_\alpha y_{i\alpha}{}^2 = 0{,}4^2 + 0{,}1^2 + 0{,}6^2 + \ldots\ldots\ldots\ldots + 0{,}35^2 + 0{,}1^2 + \ldots\ldots\ldots = 1{,}33070$$

$$T = 1/n \sum_i y_i{}^2 = = \tfrac{1}{2}(0{,}75^2 + 0{,}2^2 + \ldots\ldots\ldots\ldots + 0{,}51^2 + 0{,}34^2) = 1{,}32695$$

C= $Y^2/N = (3{,}8300)^2/16 = 0{,}91680$ *

T-C=0,410144

A-T=0,003750

A-C= 0,41390

*Y Çizelge 8.7'de üçüncü ikili grup toplam ve farkları oluşturularak elde edilen 3,83 değeridir.

*N yapılan deney sayısını göstermektedir. (2 paralel 8 deney olmak üzere toplam 16)

Çizelge 8.7. (2^3) deney için ana etkiler ile etkileşimlerin ve bunların kareler toplamlarının hesabı

İşleyişin Tanımı		İkili Grup Toplam ve Farkları				Z^2	D*r	Z^2/D*r
		İlk	İkinci	Üçüncü				
1	0,7500	0,9500	2,4000	3,8300	Y			
a	0,2000	1,4500	1,4300	-1,7700	A	3,13290	16	0,19581
b	1,2000	0,5800	-1,5000	0,7700	B	0,59290	16	0,03706
ab	0,2500	0,8500	-0,2700	-0,4700	AB	0,2209	16	0,01381
c	0,3400	-0,5500	0,5000	-0,9700	C	0,94090	16	0,05881
ac	0,2400	-0,9500	0,2700	1,2300	AC	1,51290	16	0,09456
bc	0,5100	-0,1000	-0,4000	-0,2300	BC	0,05290	16	0,00331
abc	0,3400	-0,1700	-0,0700	0,3300	ABC	0,10890	16	0,00681
Toplam		2,0600		2,7200				0,41014

Çizelge 8.8. Verilerin değişke çözümlenmesi

Değişim Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Alt Bölümleme	s.d.	Kareler Ortalaması	F (Kareler ortalaması/ SE^2)
			A	1	0,19581	417,72
		(T-C)	B	1	0,03706	79,05
İşleyimler	t-1=7	0,410144	AB	1	0,01381	29,45
			C	1	0,05881	125,45
			AC	1	0,09456	201,72
		(A-T)	BC	1	0,00331	7,05
Yanılgı	N-t=8	0,003750	ABC	1	0,00681	14,52
Genel	(N-1) 16-1=15			SE^2=(A-T) / 8 SE^2=0,000469		

Genel $F = ST^2/SE^2$ $(ST^2=(T-C)/t-1$'dir.)

$F = (0,410144/7)/ (0,003750/8) = 124,9963$ (serbestlik dereceleri 7 ve 8)

%5 düzeyinde aynı serbestlik dereceleri için F değeri 3,5 olduğundan (Çizelge A.1.) işleyimlerin etki farkları %5 düzeyinde anlamlıdır. %95 güven aralığında (γ= 0,05, her bir faktör için serbestlik derecesi 1 ve toplam serbestlik derecesi 8 alınarak Çizelge Ek A F dağılım çizelgesi yardımı ile kritik F değeri bulunur.) F değerleri tablosuna göre; γ= 0,05, V_1=1, V_2=8 için $F_{KRİTİK}$=5,32'dir. Çizelge 8.8'deki değerler $F_{KRİTİK}$ değerleri ile karşılaştırıldığında sonuç olarak;

1. Adsorban türünün adsorpsiyona etkisi(A); F_A= 417,72 ve $F_A > F_{KRİTİK}$ olduğu için adsorban türü adsorpsiyonu oldukça etkilemektedir.

2. pH'ın adsorpsiyona etkisi (B); F_B=79,05 ve $F_B > F_{KRİTİK}$ olduğu için pH adsorpsiyonu etkilemektedir.

3. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi (C); F_C= 125,45 ve $F_C > F_{KRİTİK}$ olduğu için sıcaklık adsorpsiyonu etkilemektedir.

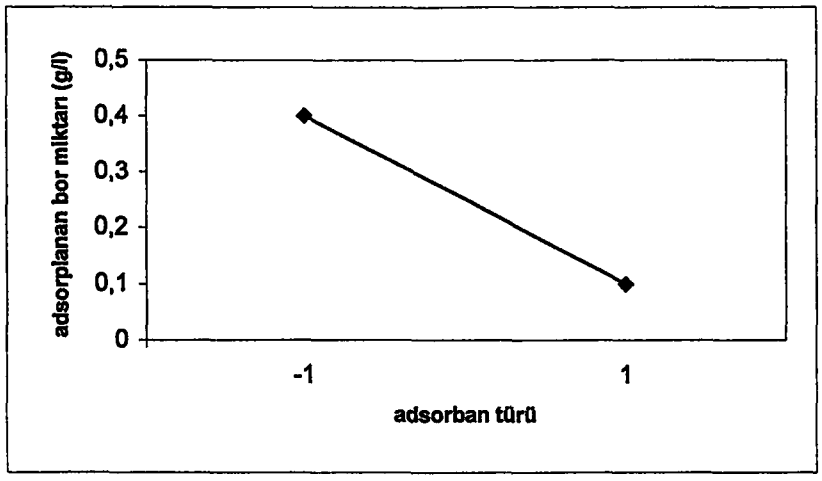
4. Adsorban türü ve pH'ın adsorpsiyona ikili etkisi (AB); F_{AB}=29,45 ve $F_{AB} > F_{KRİTİK}$ olduğu için adsorban türü ve pH'ın adsorpsiyona ikili bir etkisi vardır.

5. Adsorban türü ve sıcaklığın adsorpsiyona ikili etkisi (AC); F_{AC}=201,72 ve $F_{AC} > F_{KRİTİK}$ olduğu için adsorban türü ve sıcaklığın adsorpsiyona ikili bir etkisi vardır.

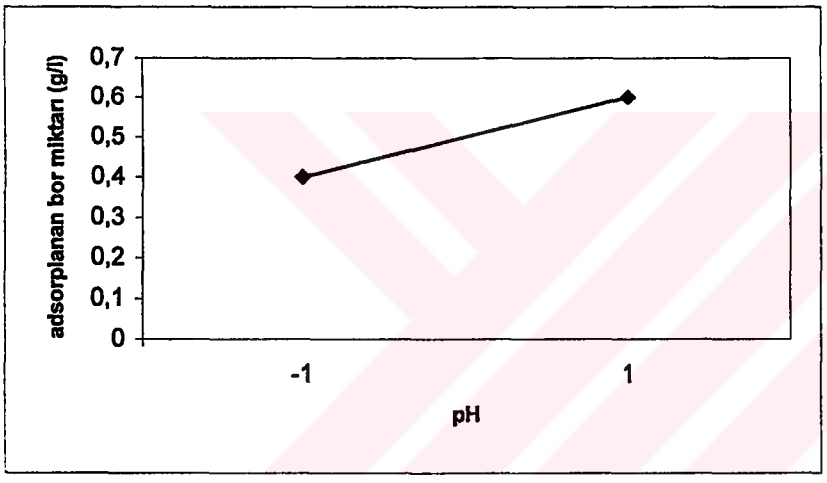
6. pH ve sıcaklığın adsorpsiyona ikili etkisi (BC); F_{BC}=7,053 ve $F_{BC} > F_{KRİTİK}$ olduğu için pH ve sıcaklığın adsorpsiyona ikili bir etkisi vardır.

7. Adsorban türü, pH ve sıcaklığın adsorpsiyona üçlü etkisi (ABC); F_{ABC}=14,52 ve $F_{ABC} > F_{KRİTİK}$ olduğu için adsorban türü, pH ve sıcaklığın adsorpsiyona üçlü bir etkisi vardır.

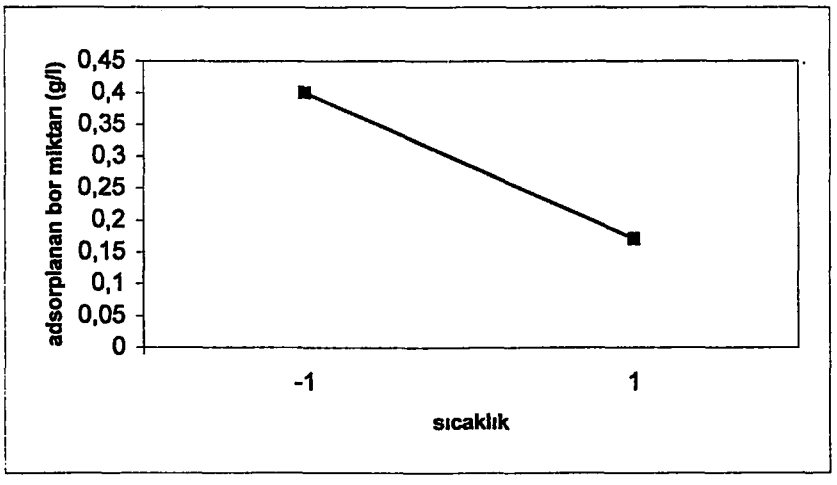
Grafiksel yöntem kullanılarak parametrelerin adsorpsiyon üzerine tekli ve ikili etkileri Şekil 8.1-8.6 'da verilmiştir.



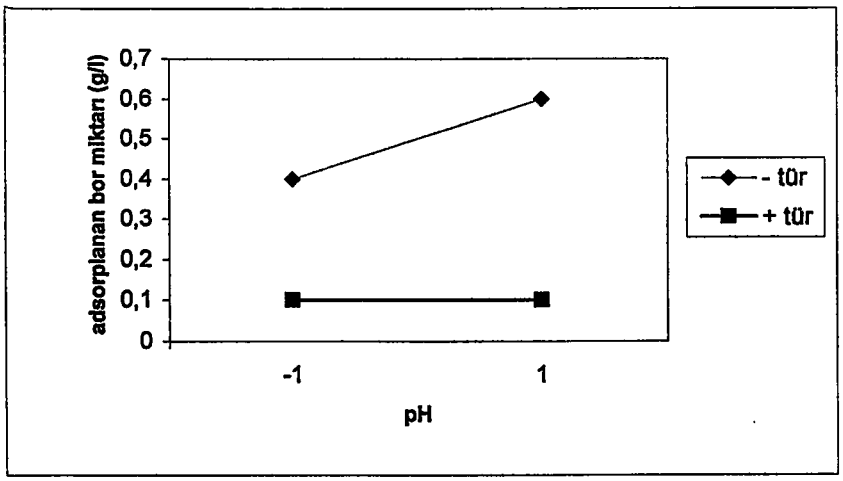
Şekil 8.1. 20°C ve orijinal pH'ta adsorban türünün adsorpsiyona etkisi



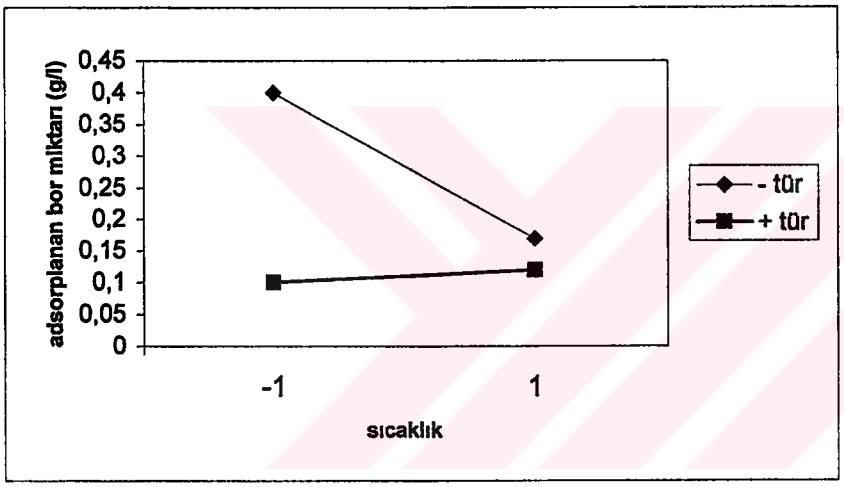
Şekil 8.2. 20°C'de aktif β sepiolit için pH'ın adsorpsiyona etkisi



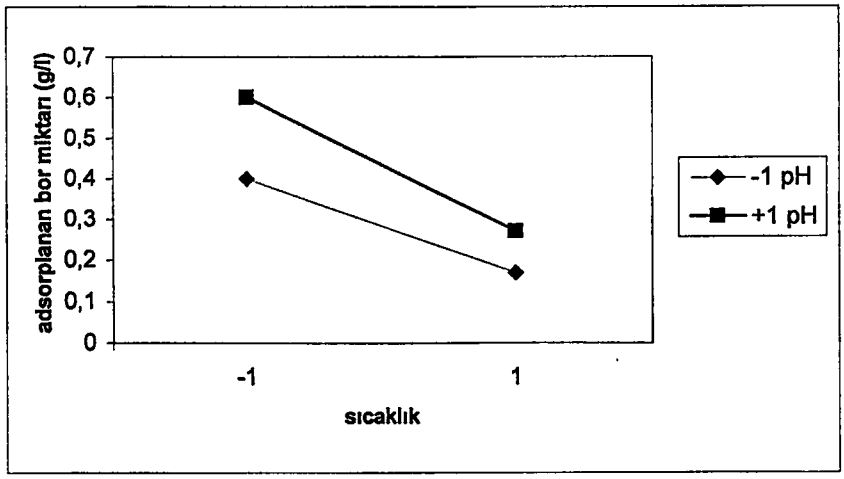
Şekil 8.3. Aktif β sepiolit için orijinal pH'ta sıcaklığın adsorpsiyona etkisi



Şekil 8.4. 20°C'de adsorban türü ve pH'ın ikili etkisi



Şekil 8.5. Orijinal pH'ta adsorban türü ve sıcaklığın ikili etkisi



Şekil 8.6. Aktif β sepiolit için pH ve sıcaklığın ikili etkisi

α sepiolit ve aktifleştirilmiş α sepiolit için adsorpsiyon ve deney tasarım bulguları Çizelge 8.1- 8.4 ve 8.9- 8.12 'de verilmiştir.

Çizelge 8.9. α sepiolit için adsorplanan bor miktarı

pH		Aktifleştirilmiş sepiolit(g/l) 20°C	40°C	Normal sepiolit(g/l) 20°C	40°C
Orijinal(5,75)	(1)	0,4	0,11	0,2	0,15
	(2)	0,42	0,17	0,2	0,15
10	(1)	0,6	0,17	0,6	0,25
	(2)	0,6	0,17	0,6	0,25

Çizelge 8.10. Deney bulguları

	1	a	b	ab	c	ac	bc	abc
1	0,4	0,2	0,6	0,6	0,11	0,15	0,17	0,25
2	0,42	0,2	0,6	0,6	0,17	0,15	0,17	0,25
Toplam	0,82	0,4	1,2	1,2	0,28	0,30	0,34	0,50

$$A = \sum_i \sum_\alpha y_{i\alpha}{}^2 = 0{,}4^2 + 0{,}2^2 + 0{,}6^2 + \ldots\ldots\ldots\ldots + 0{,}42^2 + 0{,}2^2 + \ldots\ldots + 0{,}25^2 = 2{,}1252$$

$$T = 1/n \sum_i y_i^2 = = \tfrac{1}{2}(0{,}82^2 + 0{,}4^2 + \ldots\ldots\ldots + 0{,}34^2 + 0{,}50^2) = 2{,}1232$$

$C = Y^2/N = (5{,}0400)^2/16 = 1{,}5876$

T-C= 0,5356

A-T=0,0020

A-C= 0,5376

Çizelge 8.11. (2^3) deney için ana etkiler ile etkileşimlerin ve bunların kareler toplamlarının hesabı

İşleyişin Tanımı		İkili Grup Toplam ve Farkları				Z^2	D*r	Toplam Z^2/D*r
		İlk	İkinci	Üçüncü				
1	0,8200	1,2200	3,6200	5,0400	Y			
a	0,4000	2,4000	1,4200	-0,2400	A	0,05760	16	0,00360
b	1,2000	0,5800	-0,4200	1,4400	B	2,07360	16	0,12960
ab	1,2000	0,8400	0,1800	0,5600	AB	0,3136	16	0,01960
c	0,2800	-0,4200	1,1800	-2,2000	C	4,84000	16	0,30250
ac	0,3000	0,0000	0,2600	0,6000	AC	0,36000	16	0,02250
bc	0,3400	0,0200	0,4200	-0,9200	BC	0,84640	16	0,05290
abc	0,5000	0,1600	0,1400	-0,2800	ABC	0,07840	16	0,00490
Toplam		4,8000		4,0000				0,53560

Çizelge 8.12. Verilerin değişke çözümlenmesi

Değişim Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Alt Bölümleme	s.d.	Kareler Ortalaması	F (Kareler ortalaması/ SE^2)
			A	1	0,00360	14,4
		(T-C)	B	1	0,12960	518,4
İşleyimler	t-1=7	0,5356	AB	1	0,01960	78,4
			C	1	0,30250	1210
			AC	1	0,02250	90
		(A-T)	BC	1	0,05290	211,6
Yanılgı	N-t=8	0,002000	ABC	1	0,00490	19,6
Genel	(N-1) 16-1=15			SE^2=(A-T) / 8 SE^2=0,0002500		

Genel $F=ST^2/SE^2$

F= (0,5356/7)/ (0,002/8) = 306,0571 (serbestlik dereceleri 7 ve 8)

%5 düzeyinde aynı serbestlik dereceleri için F değeri 3,5 olduğundan işleyimlerin etki farkları %5 düzeyinde anlamlıdır. %95 güven aralığında F değeri tablosuna göre $\gamma = 0,05$, $V_1=1$, $V_2=8$ için $F_{KRİTİK}=5,32$'dir.

Çizelge 8.12'deki F değerlerinden yararlanılarak;

1. Adsorban türünün adsorpsiyona etkisi (A); $F_A=14,4$ ve $F_A>F_{KRİTİK}$ olduğu için adsorban türü adsorpsiyonu etkilemektedir.

2. pH'ın adsorpsiyona etkisi (B); $F_B=518,4$ ve $F_B>F_{KRİTİK}$ olduğu için pH adsorpsiyonu oldukça etkilemektedir.

3. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi (C); $F_C=1210$ ve $F_C>F_{KRİTİK}$ olduğu için sıcaklık adsorpsiyonu büyük bir etki ile etkilemektedir.

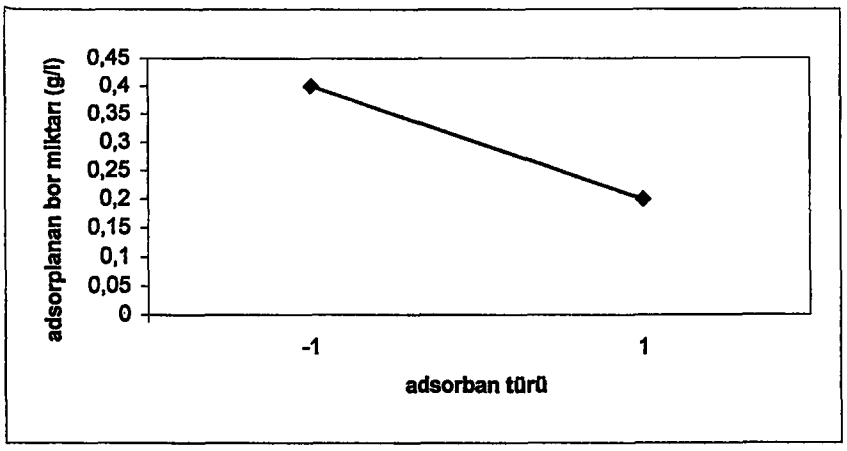
4. Adsorban türü ve pH'ın adsorpsiyona ikili etkisi (AB); $F_{AB}=78,4$ ve $F_{AB}>F_{KRİTİK}$ olduğu için adsorban türü ve pH'ın adsorpsiyona ikili bir etkisi vardır.

5. Adsorban türü ve sıcaklığın adsorpsiyona ikili etkisi (AC); $F_{AC}=90$ $F_{AC}>F_{KRİTİK}$ olduğu için adsorban türü ve sıcaklığın adsorpsiyona ikili bir etkisi vardır.

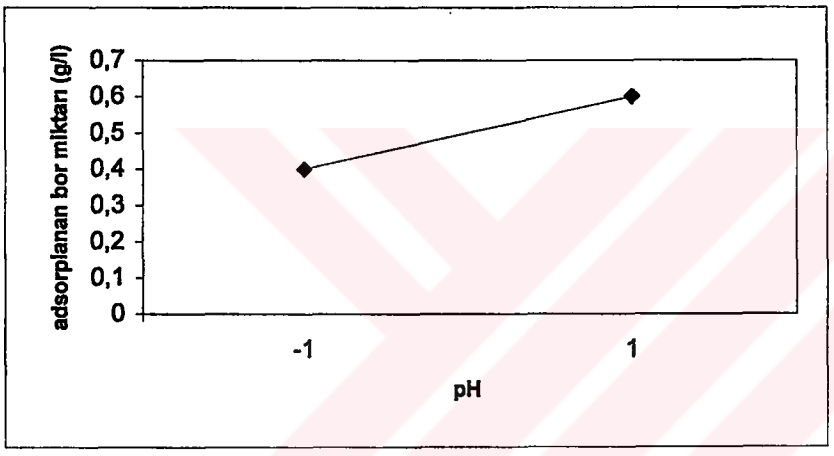
6. pH ve sıcaklığın adsorpsiyona ikili etkisi (BC); $F_{BC}=211,6$ ve $F_{BC}>F_{KRİTİK}$ olduğu için pH ve sıcaklığın adsorpsiyona ikili bir etkisi vardır.

7. Adsorban türü, pH ve sıcaklığın adsorpsiyona üçlü etkisi (ABC); $F_{ABC}=19,6$ ve $F_{ABC}>F_{KRİTİK}$ olduğu için adsorban türü, pH ve sıcaklığın adsorpsiyona üçlü bir etkisi vardır.

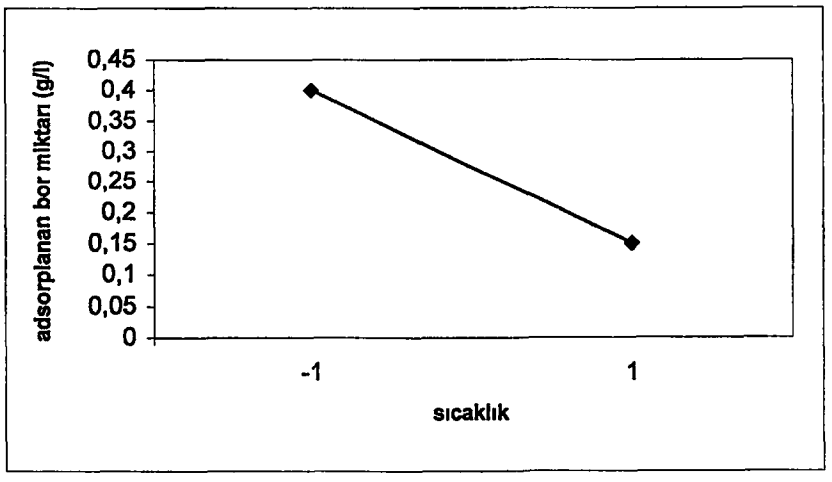
Grafiksel yöntem kullanılarak parametrelerin adsorpsiyon üzerine tekli ve ikili etkileri Şekil 8.7-8.12'de gösterilmiştir.



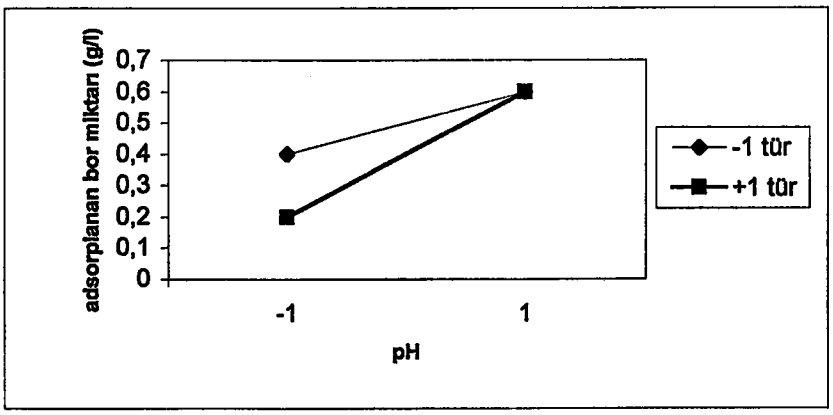
Şekil 8.7. 20°C ve orijinal pH'ta adsorban türünün adsorpsiyona etkisi



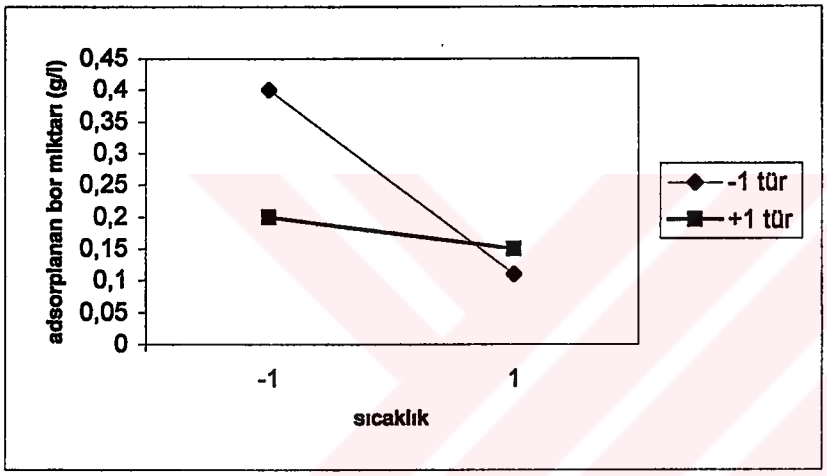
Şekil 8.8. 20°C'de aktif α sepiolit için pH'ın adsorpsiyona etkisi



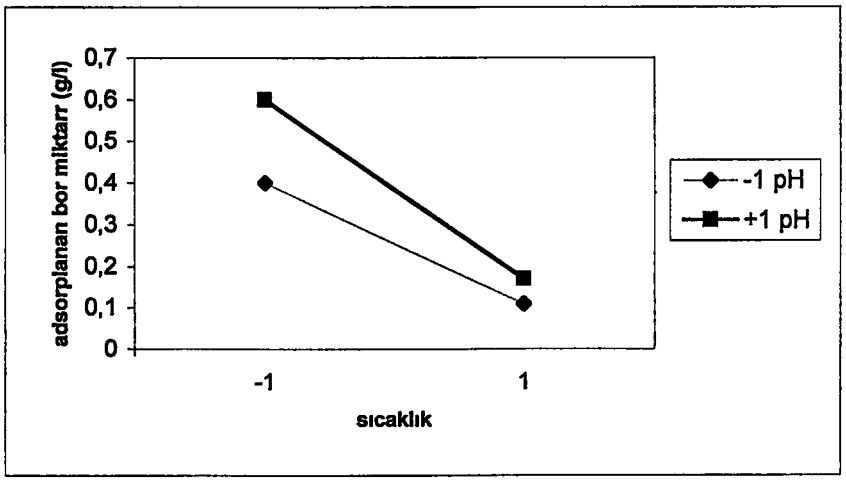
Şekil 8.9. Aktif α sepiolit için orijinal pH'ta sıcaklığın adsorpsiyona etkisi



Şekil 8.10. 20°C'de adsorban türü ve pH'ın ikili etkisi



Şekil 8.11. Orijinal pH'ta adsorban türü ve sıcaklığın ikili etkisi



Şekil 8.12. Aktif α sepiolit için pH ve sıcaklığın ikili etkisi

8.1.2. Alümina ve aktif karbon için deney tasarım bulguları

Alümina ve aktif karbon için adsorpsiyon ve deney tasarım bulguları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 8.13. 20°C için adsorpsiyon deney sonuçları

Tür	pH	Kalan bor miktarı (mg/l)	Adsorplanan bor miktarı (g/l)
Alümina	Orijinal (5,75)	90	0,51
	10	40	0,56
Aktif karbon	Orijinal (5,75)	20	0,58
	10	0,0	0,6

Çizelge 8.14. 40°C için adsorpsiyon deney sonuçları

Tür	pH	Kalan bor miktarı (mg/l)	Adsorplanan bor miktarı (g/l)
Alümina	Orijinal (5,75)	130	0,47
	10	70	0,53
Aktif karbon	Orijinal (5,75)	40	0,56
	10	60	0,54

Çizelge 8.15. Deney tasarımı için seçilen faktörler

	Düşük Düzey (-1)	Yüksek Düzey (+1)
Adsorban türü	Alümina	Aktif karbon
pH	Orijinal	10
T (sıcaklık °C)	20	40

Çizelge 8.16. Uygulanan deney tasarım matrisi

Deney no	İşleyimler	Adsorban türü a	pH b	Sıcaklık c(°C)	Etkiler
1	$a_ob_oc_o$	Alümina	Orijinal	20	Ortalama
2(a)	$a_1b_oc_o$	Aktif karbon	Orijinal	20	Türün etkisi
3(b)	$a_ob_1c_o$	Alümina	10	20	pH'ın etkisi
4(ab)	$a_1b_1c_o$	Aktif karbon	10	20	Tür-pH ikili etkisi
5(c)	$a_ob_oc_1$	Alümina	Orijinal	40	Sıcaklık etkisi
6(ac)	$a_1b_oc_1$	Aktif karbon	Orijinal	40	Tür-sıcaklık ikili etkisi
7(bc)	$a_ob_1c_1$	Alümina	10	40	pH-sıcaklık ikili etkisi
8(abc)	$a_1b_1c_1$	Aktif karbon	10	40	Tür-sıcaklık-pH üçlü etkisi

Çizelge 8.17. Alümina ve aktif karbon için adsorplanan bor miktarı

pH		Alümina(g/lt)		Aktif Karbon (g/lt)	
		20°C	40°C	20°C	40°C
Orijinal	(1)	0,51	0,47	0,58	0,56
(5,75)	(2)	0,5115	0,475	0,58	0,56
10	(1)	0,56	0,53	0,6	0,54
	(2)	0,56	0,527	0,6	0,538

Çizelge 8.18. Deney Bulguları

	1	a	b	ab	c	ac	bc	abc
1	0,5100	0,5800	0,5600	0,6000	0,4700	0,5600	0,5300	0,5400
2	0,5115	0,5800	0,5600	0,6000	0,4750	0,5600	0,5270	0,5380
Toplam	1,0215	1,1600	1,1200	1,2000	0,9450	1,1200	1,0570	1,0780

$$A = \sum_{i} \sum_{\alpha} y_{i\alpha}{}^{2} = 0{,}51^2 + 0{,}58^2 + 0{,}56^2 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 0{,}5115^2 + 0{,}58^2 + \ldots\ldots = 4{,}7551303$$

$$T = 1/n \sum_{i} y_i^2 = = ½(1{,}0215^2 + 1{,}16^2 + \ldots\ldots\ldots + 1{,}057^2 + 1{,}078^2) = 4{,}7551101$$

$C=Y^2/N = 8{,}7015^2/16 = 4{,}7322564$

T-C = 0,0228537

A-T = 0,0000201

A-C = 0,0228739

Çizelge 8.19. (2^3) deney için ana etkiler ile etkileşimlerin ve bunların kareler toplamlarının hesabı

İşleyişin Tanımı		İkili Grup Toplam ve Farkları				Z^2	D*r	Toplam Z^2/D*r
		İlk	İkinci	Üçüncü				
1	1,0215	2,1815	4,5015	8,7015	Y			
a	1,1600	2,3200	4,2000	0,4145	A	0,17181	16	0,01074
b	1,1200	2,0650	0,2185	0,2085	B	0,04347	16	0,00272
ab	1,2000	2,1350	0,1960	-0,2125	AB	0,0452	16	0,00282
c	0,9450	0,1385	0,1385	-0,3015	C	0,09090	16	0,00568
ac	1,1200	0,0800	0,0700	-0,0225	AC	0,00051	16	0,00003
bc	1,0570	0,1750	-0,0585	-0,0685	BC	0,00469	16	0,00029
abc	1,0780	0,0210	-0,1540	-0,0955	ABC	0,00912	16	0,00057
Toplam		9,1160		8,6240				0,02285

Çizelge 8.20. Verilerin değişke Çözümlenmesi

Değişim Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Alt Bölümleme	s.d.	Kareler Ortalaması	F (Kareler ortalaması/ SE^2
			A	1	0,01074	4268,58
		(T-C)	B	1	0,00272	1080,06
İşleyimler	t-1=7	0,0228537	AB	1	0,00282	1121,89
			C	1	0,00568	2258,44
			AC	1	0,00003	12,58
		(A-T)	BC	1	0,00029	116,58
Yanılgı	N-t=8	0,000020	ABC	1	0,00057	226,59
Genel	(N-1) 16-1=15			(A-T) / 8 0,0000025		

Genel $F= ST^2/SE^2$

F= (0,022853734/7) (0,000020/8) =1305,9276 (serbestlik dereceleri 7 ve 8)

%5 düzeyinde aynı serbestlik dereceleri için F değeri 3,5 olduğundan işleyimlerin etki farkları %5 düzeyinde anlamlıdır. %95 güven aralığında (γ =0,05, her bir faktör için serbestlik derecesi 1 ve toplam serbestlik derecesi 8 alınarak F dağılım çizelgesi yardımı ile kritik F değeri bulunur. F değerleri tablosuna göre; γ =0,05, V_1=1, V_2=8 için $F_{KRİTİK}$= 5,32'dir. Çizelge 8.20'deki F değerleri $F_{KRİTİK}$ ile karşılaştırıldığında;

1) Adsorban türünün adsorpsiyona etkisi (A); F_A= 4268,58 ve $F_A > F_{KRİTİK}$ olduğu için adsorban türü adsorpsiyonu oldukça etkilemektedir.

2) pH'ın adsorpsiyona etkisi (B); F_B = 1080,06 ve $F_B > F_{KRİTİK}$ olduğu için pH adsorpsiyonu etkilemektedir.

3) Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi (C); F_C =1121,89 ve $F_C > F_{KRİTİK}$ olduğu için sıcaklık adsorpsiyonu etkilemektedir.

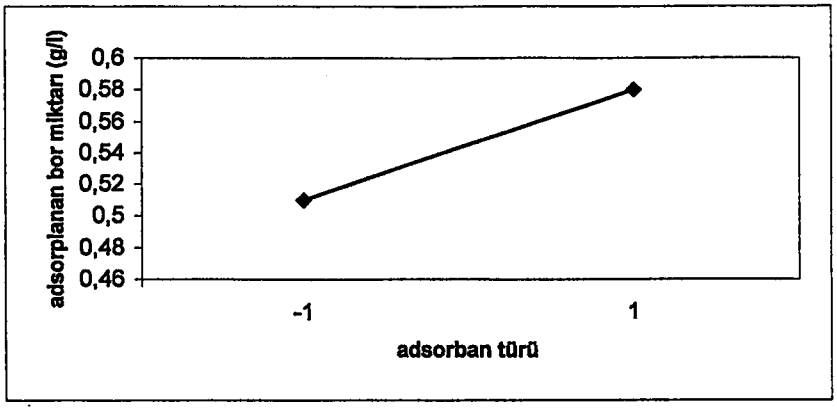
4) Adsorban türü ve pH'ın adsorpsiyona ikili etkisi (AB); F_{AB} =2258,44 ve $F_{AB}>F_{KRİTİK}$ olduğu için adsorban türü ve pH'ın adsorpsiyona oldukça büyük bir ikili etkisi vardır.

5) Adsorban türü ve sıcaklığın adsorpsiyona ikili etkisi (AC); F_{AC} = 12,58 ve $F_{AC}> F_{KRİTİK}$ olduğu için adsorban türü ve sıcaklığın adsorpsiyona ikili bir etkisi vardır.

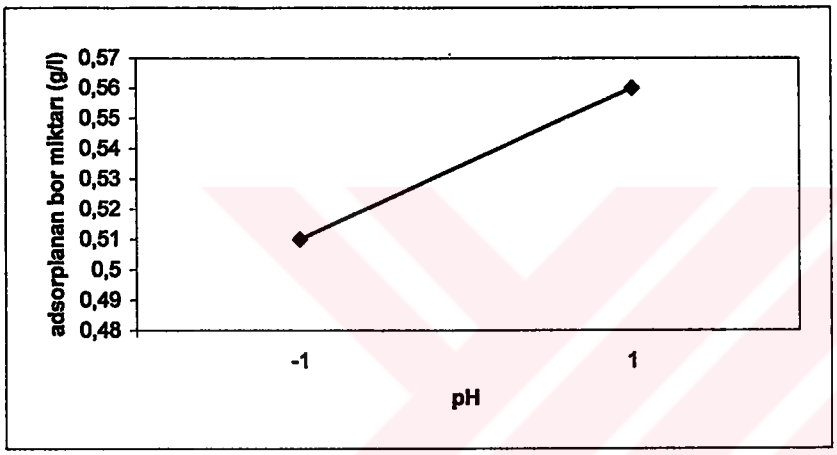
6) pH ve sıcaklığın adsorpsiyona ikili etkisi (BC); F_{BC} =116,58 ve $F_{BC} >F_{KRİTİK}$ olduğu için pH ve sıcaklığın adsorpsiyona ikili bir etkisi vardır.

7) Adsorban türü, pH ve sıcaklığın adsorpsiyona üçlü etkisi (ABC); F_{ABC}=226,59 ve $F_{ABC}>F_{KRİTİK}$ olduğu için adsorban türü, pH ve sıcaklığın adsorpsiyona üçlü bir etkisi vardır.

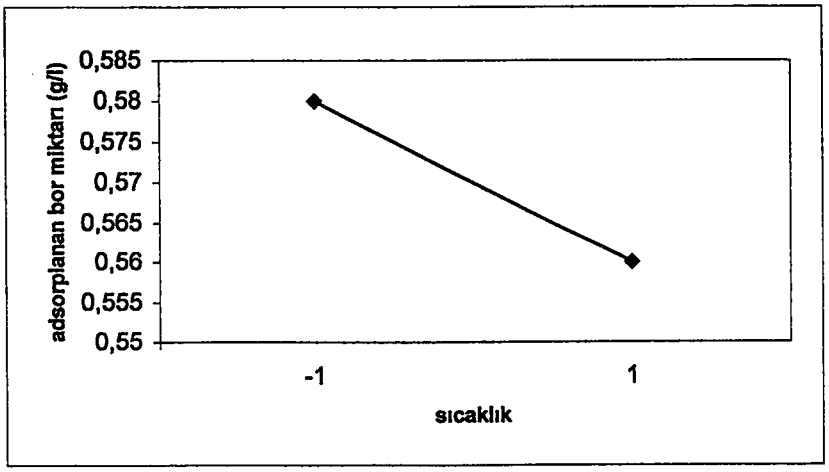
Grafiksel yöntem kulanılarak parametrelerin adsorpsiyon üzerine tekli ve ikili etkileri Şekil 8.13-8.18' de gösterilmiştir.



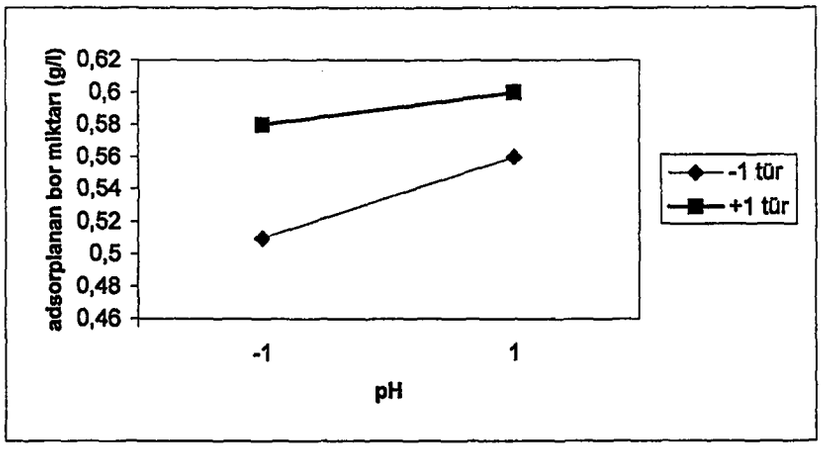
Şekil 8.13. 20°C ve orijinal pH'ta adsorban türünün adsorpsiyona etkisi



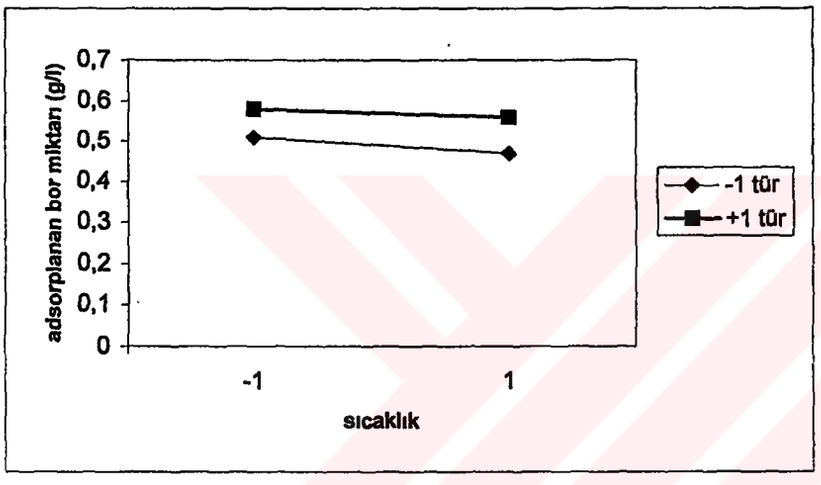
Şekil 8.14. 20°C'de alümina için pH'ın adsorpsiyona etkisi



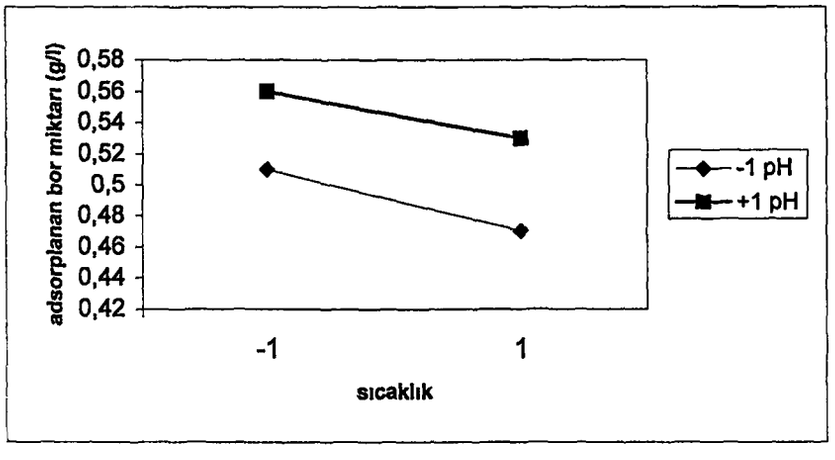
Şekil 8.15. Alümina için orijinal pH'ta sıcaklığın adsorpsiyona etkisi



Şekil 8.16. 20°C'de adsorban türü ve pH'ın ikili etkisi



Şekil 8.17. Orijinal pH'ta adsorban türü ve sıcaklığın ikili etkisi



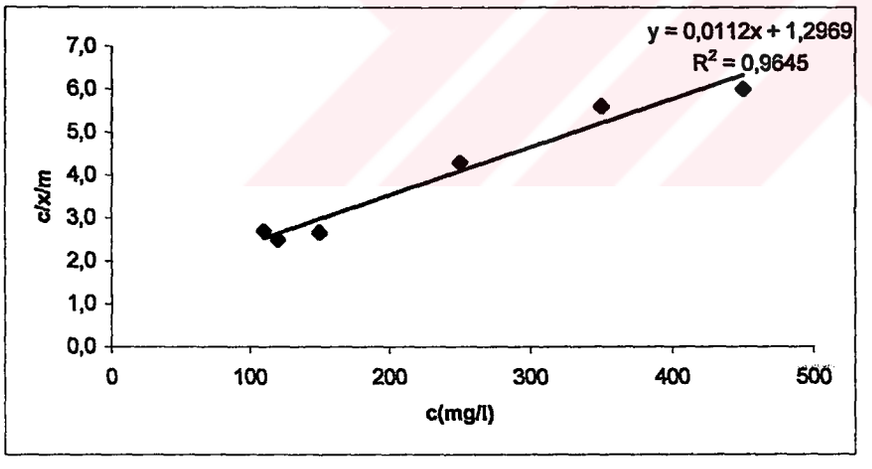
Şekil 8.18. Alümina için pH ve sıcaklığın ikili etkisi

8.2. Adsorpsiyon İzotermi Bulguları

Deneylerde kullanılan adsorbanlar ile bor giderimi için elde edilen Langmuir izotermleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 8.21. Normal β sepiolit ile 20°C'de bor giderimi için elde edilen sonuçlar

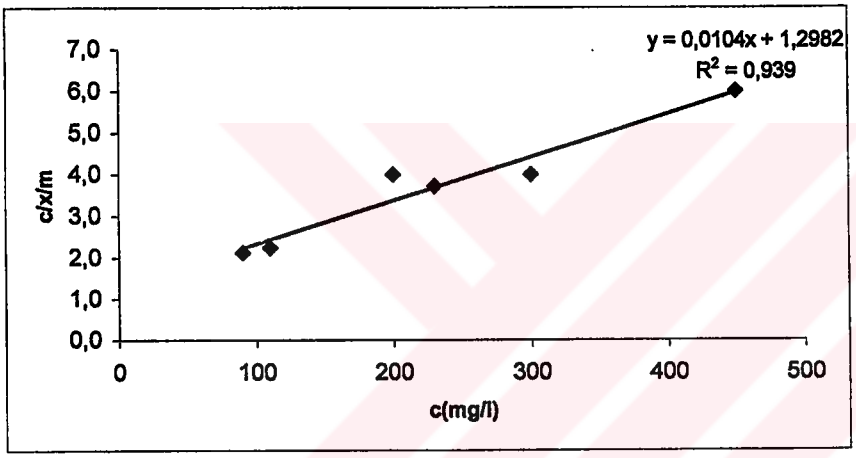
c(mg/l)	m (g)	x(mg)	x/m	1/c	1/x/m	c/x/m
450	0,1	7,5	75,000	0,002	0,013	6,000
350	0,2	12,5	62,500	0,003	0,016	5,600
250	0,3	17,5	58,333	0,004	0,017	4,286
150	0,4	22,5	56,250	0,007	0,018	2,667
120	0,5	24	48,000	0,008	0,021	2,500
110	0,6	24,5	40,833	0,009	0,024	2,694



Şekil 8.19. Normal β sepiolit ile 20°C'de bor giderimi için çizilen izoterm

Çizelge 8.22. Normal α sepiolit ile 20°C'de bor giderimi için elde edilen sonuçlar

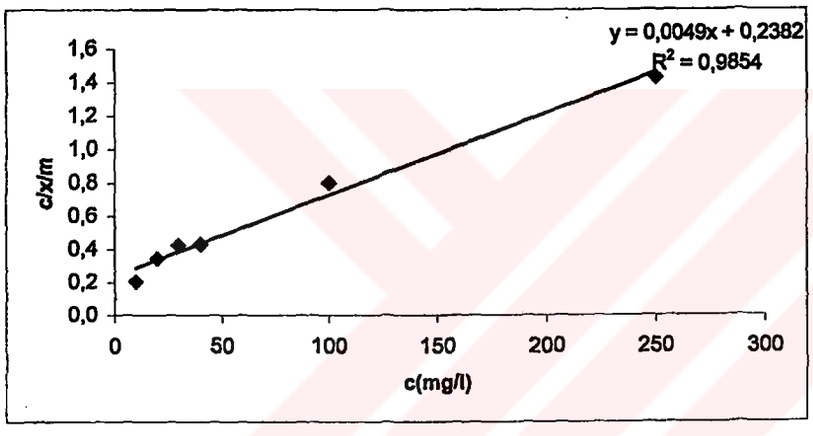
c(mg/l)	m(g)	x(mg)	x/m	1/c	1/x/m	c/x/m
450	0,1	7,5	75,000	0,002	0,013	6,000
300	0,2	15	75,000	0,003	0,013	4,000
230	0,3	18,5	61,667	0,004	0,016	3,730
200	0,4	20	50,000	0,005	0,020	4,000
110	0,5	24,5	49,000	0,009	0,020	2,245
90	0,6	25,5	42,500	0,011	0,024	2,118



Şekil 8.20. Normal α sepiolit ile 20°C'de bor giderimi için çizilen izoterm

Çizelge 8.23. Aktifleştirilmiş β sepiolit ile 20°C'de bor giderimi için elde edilen sonuçlar

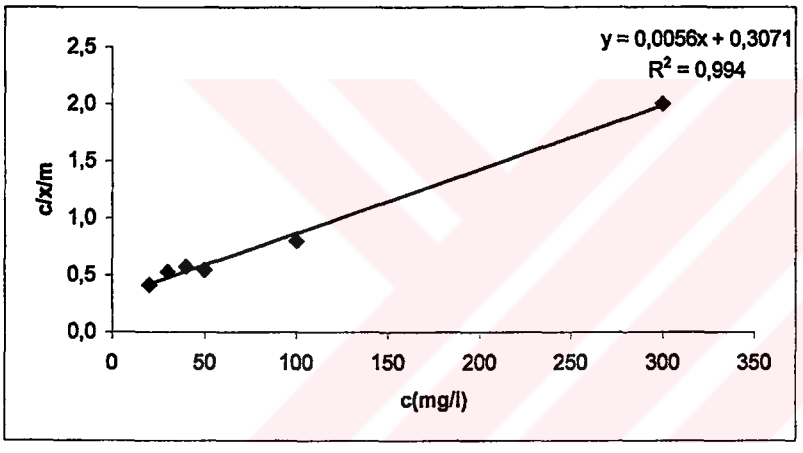
c(mg/l)	m(g)	x(mg)	x/m	1/c	1/x/m	c/x/m
250	0,1	17,5	175,000	0,004	0,006	1,429
100	0,2	25	125,000	0,010	0,008	0,800
40	0,3	28	93,333	0,025	0,011	0,429
30	0,4	28,5	71,250	0,033	0,014	0,421
20	0,5	29	58,000	0,050	0,017	0,345
10	0,6	29,5	49,167	0,100	0,020	0,203



Şekil 8.21. Aktifleştirilmiş β sepiolit ile 20°'de bor giderimi için çizilen izoterm

Çizelge 8.24. Aktifleştirilmiş α sepiolit ile 20°C'de bor giderimi için elde edilen sonuçlar

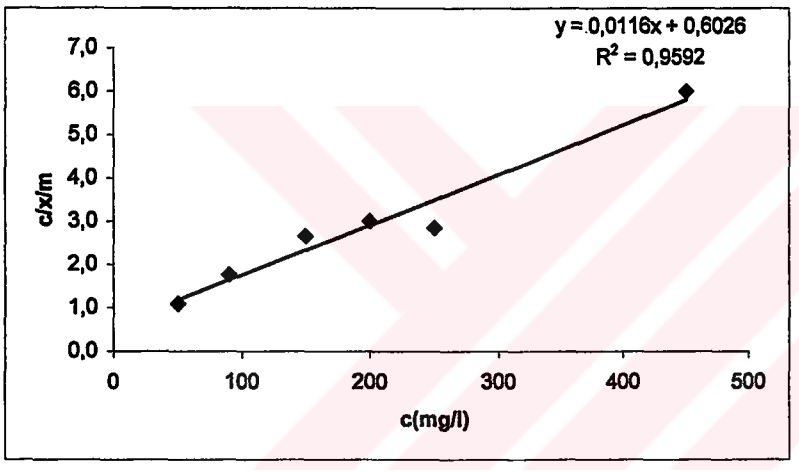
c(mg/lt)	m (g)	x(mg)	x/m	1/c	1/x/m	c/x/m
300	0,1	15,000	150,000	0,003	0,007	2,000
100	0,2	25,000	125,000	0,010	0,008	0,800
50	0,3	27,500	91,667	0,020	0,011	0,545
40	0,4	28,000	70,000	0,025	0,014	0,571
30	0,5	28,500	57,000	0,033	0,018	0,526
20	0,6	29,000	48,333	0,050	0,021	0,414



Şekil 8.22. Aktifleştirilmiş α sepiolitle 20°C'de bor giderimi için çizilen izoterm

Çizelge 8.25 Alümina ile 20°C'de bor giderimi için elde edilen sonuçlar

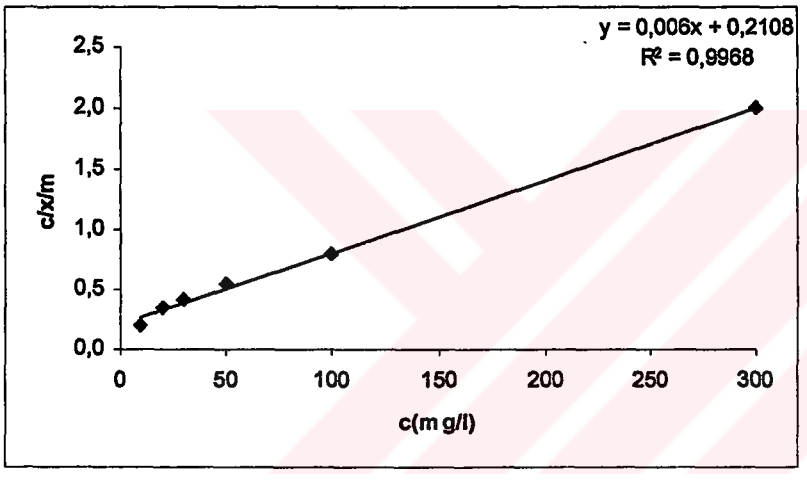
c(mg/l)	m(g)	x(mg)	x/m	1/c	1/x/m	c/x/m
450	0,1	7,5	75,000	0,002	0,013	6,000
250	0,2	17,5	87,500	0,004	0,011	2,857
200	0,3	20	66,667	0,005	0,015	3,000
150	0,4	22,5	56,250	0,007	0,018	2,667
90	0,5	25,5	51,000	0,011	0,020	1,765
50	0,6	27,5	45,833	0,020	0,022	1,091



Şekil 8.23. Alümina ile 20°C'de bor giderimi için çizilen izoterm

Çizelge 8.26. Aktif kömür ile 20°C'de bor giderimi için elde edilen sonuçlar

c(mg/l)	m(g)	x(mg)	x/m	1/c	1/x/m	c/x/m
300	0,1	15	150,000	0,003	0,007	2,000
100	0,2	25	125,000	0,010	0,008	0,800
50	0,3	27,5	91,667	0,020	0,011	0,545
30	0,4	28,5	71,250	0,033	0,014	0,421
20	0,5	29	58,000	0,050	0,017	0,345
10	0,6	29,5	49,167	0,100	0,020	0,203



Şekil 8.24. Aktif kömür ile 20°C'de bor giderimi için çizilen izoterm

9. BULGULARIN TARTIŞILMASI

Adsorpsiyonla bor giderim deneylerinde β sepiolit-aktifleştirilmiş β sepiolit, α sepiolit-aktifleştirilmiş α sepiolit, alümina-aktif karbon çiftleri için adsorpsiyonu etkileyen 3 parametrenin 2 düzeyinin ele alındığı 2^3 tam faktöriyel deney tasarımı uygulanmıştır. Düşük ve yüksek düzey olmak üzere 2 düzeyli tasarıma karar verilmiştir. Seçilen parametreler adsorban türü, pH (5,75 ve 10) ve sıcaklık (20°C ve 40°C)'tır.

Bulgular değerlendirildiğinde üç parametrenin de üç adsorban çifti için etkili olduğu ($F_{GENEL}>F_{KRİTİK}$) gözlenmiştir.

β sepiolit-aktif β sepiolit çifti için adsorpsiyona en etkili parametre adsorban türüdür (bkz. Şekil 8.1). Adsorban kapasitesi adsorbanın yüzey alanına bağlıdır ve adsorbanın aktifleştirilmesi yüzey alanını artırarak adsorpsiyonu artırmıştır. F testi sonuçlarına göre bu çift için adsorpsiyona tür > tür- sıcaklık >sıcaklık>pH >tür-pH >tür-pH-sıcaklık> pH-sıcaklık parametreleri sırası ile etki etmektedir (bkz. Şekil 8.2-8.6).

α sepiolit-aktifleştirilmiş α sepiolit çifti için parametrelerin etki sırası sıcaklık> pH> pH-sıcaklık> tür-sıcaklık> tür-pH> tür-pH-sıcaklık> adsorban türü şeklindedir. (bkz. Şekil 8.7-8.12). Aktifleştirmenin adsorpsiyona etkisi olmakla beraber β sepiolitle karşılaştırılırsa bu etkinin küçük olduğu söylenebilir.

Alümina-aktif karbon çifti için parametrelerin etki sırası adsorban türü > tür-pH> sıcaklık> pH >tür-pH-sıcaklık>pH-sıcaklık>tür-sıcaklık şeklindedir (bkz. Şekil 8.13-8.18).

Tüm adsorbanlarla adsorpsiyon yöntemiyle giderim deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon sonrası kalan bor derişimine (c) karşılık, (c/x/m) doğrusal olarak grafiğe geçirilerek Langmuir izotermi, c'ye karşılık x/m logaritmik olarak grafiğe geçirilerek Freundlich izotermi elde edilmiştir. Regresyon katsayıları hesaplandığında verilerin Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir (bkz. Şekil 8.19-8.24).

10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Eskişehir-Kırka yöresinde Bor türevleri tesisi bulunmaktadır. Bu tesis atıksularını göletlerde depolamaktadır. Bu nedenle çevre kirliliğini önlemek açısından borun giderimi düşünülmesi gereken bir konudur. Bor giderimi için uygulanabilecek yöntemler adsorpsiyon, çöktürme ve iyon değişimidir. Bu nedenle çalışmada adsorpsiyonla bor giderimi incelenmiştir.

Adsorpsiyonda etkin olarak kullanılan aktif karbonun kullanımının ve rejenerasyonunun ekonomik olmaması nedeniyle değişik adsorbanların kullanımına gerek duyulmuştur. Bu amaçla α sepiolit ve β sepiolit adsorban olarak denenmiştir.

β sepiolit için diğer adsorbanlara kıyasla çok fazla bir giderim elde edilmemiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin adsorbanların yüzey alanlarına bağlı olduğu bilindiğinden doğal sepiolitlerin yanısıra aktifleştirilmiş α ve β sepiolitler de kullanılmıştır. Aktifleştirilmiş β sepiolitle 20°C ve pH=10'da maksimum giderim elde edilmiştir. pH=10'da giderimin iyi olmasının nedeni borik asidin Lewis asidi olup, ortamda borat anyonlarının bol bulunmasıdır.

Normal ve aktifleştirilmiş α sepiolitle yine 20°C ve pH=10'da maksimum giderim elde edilmiştir. Aktifleştirmenin adsorpsiyona etkisi β sepiolittekine göre daha az olmuştur. pH=10'da ve 20°C'de α sepioliti aktifleştirmeye gerek yoktur.

Deneylerde adsorban olarak aktif karbon ve alümina da kullanılmıştır. Aktif karbon ve alümina için elde edilen sonuçlara göre maksimum giderim hem aktif karbon hem de alümina için 20°C ve pH=10'da gerçekleşmiştir.

Bor içeren atıksularda sülfat ta bulunabilmektedir. Alümina borun yanısıra sülfat gideriminde de etkin bir madde olduğu için adsorban olarak denenmiştir (Kalafatoğlu, 1998).

Sıcaklık arttıkça tüm adsorbanlarla adsorpsiyonla giderim azalmıştır. Bu sıcaklıkla borik asitin çözünürlüğünün artması ile açıklanabilir. Tüm adsorbanlarla pH=10'da giderimin artması da ortamdaki borik asidin Lewis asidi olup bazik ortamda borat anyonlarının bol miktarda bulunmasıyla açıklanabilir. Sepiolitlerle aktifleştirme sonucunda bor giderimi artışı yüzey alanının artışı nedeniyle olabileceği gibi yüzeydeki Cl^- iyonlarıyla iyon değişiminden de kaynaklanabilir.Maksimum giderim pH=10 ve 20°C'de aktif karbon, aktifleştirilmiş β sepiolit, doğal α sepiolitle gerçekleşmiştir. Aktif karbonla orijinal pH'ta maksimuma yakın giderim elde

edilmiştir. Adsorban seçerken adsorbanların maliyetleri yanında pH ayarlamak için gerekli maddenin maliyeti, aktifleştirilmiş maddeler kullanılırken de aktifleştirme maliyeti göz önüne alınmalıdır.

İzoterm çalışmaları sonucunda adsorpsiyonla bor giderim verilerinin tüm adsorbanlar için Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Bu çalışmanın devamı niteliğinde başka adsorbanlar denenebilir. Borla beraber bulunabilecek kirleticileri içeren sentetik atıksular hazırlanarak adsorpsiyon deneyleri yapılabilir. Bu veriler de kullanılarak Bor türevleri tesisleri atıksularının arıtımı için uygun adsorban seçilerek adsorpsiyonla giderim deneyleri yapılabilir ve incelemeler sürekli sistemlerde devam edebilir. Bundan başka kesikli ve sürekli iyon değişimi ile bor giderimi incelenerek yöntemlerin verimleri karşılaştırılabilir.

Adsorpsiyonla giderim sonrası bor içeren katı atık oluşumu söz konusu olmaktadır. Bu atığın da seramik ve çimento endüstrisinde kullanımı incelenebilir.

EK AÇIKLAMALAR – A
F DEĞERLERİ

Çizelge A.1 : Deney tasarımı için F değerleri

payda s.d.	Daha büyük F değeri olasılığı	Pay s.d.								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	.100	39.86	49.50	53.59	55.83	57.24	58.20	58.91	59.44	59.86
	.050	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5
	.025	647.8	799.5	864.2	899.6	921.8	937.1	948.2	956.7	963.3
	.010	4052	4999.5	5403	5625	5764	5859	5928	5982	6022
	.005	16211	20000	21615	22500	23056	23437	23715	23925	24091
2	.100	8.53	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38
	.050	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38
	.025	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39
	.010	98.50	99.00	99.17	99.25	99.30	99.33	99.36	99.37	99.39
	.005	198.5	199.0	199.2	199.2	199.3	199.3	199.4	199.4	199.4
3	.100	5.54	5.46	5.39	5.34	5.31	5.28	5.27	5.25	5.24
	.050	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81
	.025	17.44	16.04	15.44	15.10	14.80	14.73	14.62	14.54	14.47
	.010	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67	27.49	27.35
	.005	55.55	49.80	47.47	46.19	45.39	44.84	44.43	44.13	43.88
4	.100	4.54	4.32	4.19	4.11	4.05	4.01	3.98	3.95	3.94
	.050	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00
	.025	12.22	10.65	9.98	9.60	9.36	9.20	9.07	8.98	8.90
	.010	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66
	.005	31.33	26.28	24.26	23.15	22.46	21.97	21.62	21.35	21.14
5	.100	4.06	3.78	3.62	3.52	3.45	3.40	3.37	3.34	3.32
	.050	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77
	.025	10.01	8.43	7.76	7.39	7.15	6.98	6.85	6.76	6.68
	.010	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.46	10.29	10.16
	.005	22.78	18.31	16.53	15.56	14.94	14.51	14.20	13.96	13.77
6	.100	3.78	3.46	3.29	3.18	3.11	3.05	3.01	2.98	2.96
	.050	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10
	.025	8.81	7.26	6.60	6.23	5.99	5.82	5.70	5.60	5.52
	.010	13.75	10.92	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98
	.005	18.63	14.54	12.92	12.03	11.46	11.07	10.79	10.57	10.39
7	.100	3.59	3.26	3.07	2.96	2.88	2.83	2.78	2.75	2.72
	.050	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68
	.025	8.07	6.54	5.89	5.52	5.29	5.12	4.99	4.90	4.82
	.010	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72
	.005	16.24	12.40	10.88	10.05	9.52	9.16	8.89	8.68	8.51
8	.100	3.46	3.11	2.92	2.81	2.73	2.67	2.62	2.59	2.56
	.050	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39
	.025	7.57	6.06	5.42	5.05	4.82	4.65	4.53	4.43	4.36
	.010	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91
	.005	14.69	11.04	9.60	8.81	8.30	7.95	7.69	7.50	7.34
9	.100	3.36	3.01	2.81	2.69	2.61	2.55	2.51	2.47	2.44
	.050	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18
	.025	7.21	5.71	5.08	4.72	4.48	4.32	4.20	4.10	4.03
	.010	10.56	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35
	.005	13.61	10.11	8.72	7.96	7.47	7.13	6.88	6.69	6.54
10	.100	3.29	2.92	2.73	2.61	2.52	2.46	2.41	2.38	2.35
	.050	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02
	.025	6.94	5.46	4.83	4.47	4.24	4.07	3.95	3.85	3.78
	.010	10.04	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94
	.005	12.83	9.43	8.08	7.34	6.87	6.54	6.30	6.12	5.97
11	.100	3.23	2.86	2.66	2.54	2.45	2.39	2.34	2.30	2.27
	.050	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90
	.025	6.72	5.26	4.63	4.28	4.04	3.88	3.76	3.66	3.59
	.010	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63
	.005	12.23	8.91	7.60	6.88	6.42	6.10	5.86	5.68	5.54
12	.100	3.18	2.81	2.61	2.48	2.39	2.33	2.28	2.24	2.21
	.050	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80
	.025	6.55	5.10	4.47	4.12	3.89	3.73	3.61	3.51	3.44
	.010	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39
	.005	11.75	8.51	7.23	6.52	6.07	5.76	5.52	5.35	5.20
13	100	3.14	2.76	2.56	2.43	2.35	2.28	2.23	2.20	2.16
	.050	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71
	.025	6.41	4.97	4.35	4.00	3.77	3.60	3.48	3.39	3.31
	.010	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19
	.005	11.37	8.19	6.93	6.23	5.79	5.48	5.25	5.08	4.94
14	.100	3.10	2.73	2.52	2.39	2.31	2.24	2.19	2.15	2.12
	.050	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65
	.025	6.30	4.86	4.24	3.89	3.66	3.50	3.38	3.29	3.21
	.010	8.86	6.51	5.56	5.04	4.69	4.46	4.28	4.14	4.03
	.005	11.06	7.92	6.68	6.00	5.56	5.26	5.03	4.86	4.72

KAYNAKLAR DİZİNİ

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

Anonim, 1988, Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 4 Eylül 1988, Sayı:19919.

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

Aşkın (Börekçi), A., 1994, Mezogözenekli katılarda boyarmadde adsorpsiyonu, Osmangazi Ü. Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, 104 s.(Yayımlanmamış).

Atalay, E., 1977, Bigadiç boraks yatakları sahasının yeraltı suyu incelemesi, Ankara, Ar. Projesi.

Aucejo, A., Ferrer, J., Gabaldon, C., Marzal, P., and Seco, A., 1996, Diagnosis of boron, fluorine, lead, nickel and zinc toxicity in citrus plantations in villarreal, Water-Air and Soil Pollution., Vol.94, No:3-4, 349-360.

Balkı, N., 1982, Simav Çay'ının bor kirliliği yönünden incelenmesi ve kirliliğe neden olan atıksuların adsorpsiyon ile arıtılma yöntemlerinin araştırılması, Doktora Tezi, Uludağ Ü. Fen Bil. Ens., 61 s.(Yayımlanmamış).

Baysal, O., 1980, Türkiye bor hammadde üretim politikası, Türkiye madencilik ve Teknik Kongresi, 110-116.

Beker, Ü., 1986, Kızıldere jeotermal atıksularında iyon değiştiriciler ile bor giderilmesinde rejenerasyon koşuları, İTÜ Fen Bil. Ens. Yüksek lisans Tezi, 66 s.(Yayımlanmamış).

Bektaş, T.E., 2000, Boyarmadde ve bazı anyonların gideriminde sepiolit ve diğer adsorbanların etkinliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Ü. Fen Bil. Ens., 114 s.(Yayımlanmamış).

Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1984, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1111 s.

Bozkurt, N., 1984, Bor yayınımıyla çeliklerde yüzey sertleştirme, Doktora Tezi, İTÜ Kimya-Metalurji Fak., İstanbul, 104 s.(Yayımlanmamış).

Çetin, F., 1995, Çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle bazı silikatların yüzey alanlarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Ü. Fen Bil. Ens., 94 s.(Yayımlanmamış).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Çetişli, H., 1988, Eskişehir sepiolitinin yüzey asit-baz özelliklerinin geçiş metal katyonlarının adsorplanma kapasitesinin araştırılması, Tübitak Proje No: 704, 78 s.

Çetişli, H., 1989, Bakır, Nikel ve Kobalt iyonlarının sepiolit üzerinde adsorpsiyonu, Anadolu Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi, C.V,S.1, Eskişehir, 23-37.

Çetişli, H. and Gedikbey, T., 1990, Dissolution kinetics of sepiolite from Eskişehir (Turkey) in hydrochlorc and nitric acids, Clay Minerals, 25, 207-215.

Çömlekçi, N., 1988, Deney Tasarımı ve Çözümlenmesi, Anadolu Ü. Basımevi, 292s.

Doğan, A., 1989, Bir pamuklu tekstil fabrikası atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 99s.(Yayımlanmamış).

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

Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982, Adsorption, surface area and porosity, Second edition Academic Press, London, 303 p.

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

Halaç, A., Önal, T., 1998, Şlempe arıtım tesisi atığı kondensatın özütleme yöntemi ile değerlendirilmesi, Bitirme Ödevi, Osmangazi Ü. Müh. Mim. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü, 87 s.(Yayımlanmamış).

Hardalaç. D., Kaya M., Alkan, C., 1995, Bazı ağır metallerin aktifleştirilmiş bentonit tarafından adsorpsiyonu, Boğaziçi Ü. Türk Kimya Dergisi, 36-37.

Hatcher T.J. And Bower C.A., 1958, equilibra and dynamics of boron adsorption by soils, Soil Science Vol. 85, No:6, USA, 319-323.

Hill, C.G.,1977, AN introduction to chemical engineering kinetics and reactor design, John Wiley and Sons. Inc., USA, 594 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

İrkeç, T., 1991, Bolu- Kıbrıscık sepiolitinin minerolojik ve kimyasal özellikleri ve Eskişehir- Sivrihisar Sedimanter sepioliti ile karşılaştırılması, V. Ulusal Kil Sempozyumu, 16-20 Eylül, Anadolu Ü., Eskişehir, 3-17.

İrkeç, T., 1993, Sepiolitin kullanım alanları, MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, 2, 32-37.

İşcan, N., 1999 Beyaz Altın "Lületaşı" İşcan Yayınları, Eskişehir, 25 s.

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

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

Kayıkçı, N., 1989, Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ arıtma kaopasitelerinin belirlenmesi ve boyarmadde adsorpsiyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Ü. Fen Bil. Ens., Eskişehir, 97 s.(Yayımlanmamış).

Kıpçak, İ., 1999, Asidik ortamda sepiolitten magnezyumun çözündürülme reaksiyonunun kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Ü. Fen Bil. Ens., 76 s.(Yayımlanmamış).

Kocasoy, G., 1989, Çevre kirliliğine genel bakış, Atıksu Arıtma Sistemleri, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul Şubesi, 1-9.

Krottmaier, J., 1994, Optimizing Engineering Designs, Mc Graw. Hill Book Company, 196 p.

Krug, M., Jaraniec, M., Gadkoree, P.K., 1997, Nitrojen adsorption studies of novel synthetic active carbons, Journal of Colloid and Interface Science, 192, 250-256.

Mccabe L.W., Smith C.J., Harriott P., 1993, Unitt 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.

Muetterties, E.L., 1967, The Chemistry of boron and its compounds, John Wiley and Sons. Inc., USA, 657 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mutlu, G., 1998, Tekstil fabrikasında kullanılan bir boyarmaddenin adsorpsiyon yöntemiyle gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 144 s.(Yayımlanmamış).

Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1992, Adsorption technology for air and water pollution control, Lewis Publishers, 347 s.

Okay, O., Güçlü, E. and Balkaş, T, 1985, Boron pollution in the Simav River, Turkey and various methods of boron removal, Water Res. Vol.19, no:7 , 857-86p.

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.(Yayımlanmamış).

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

Polat, M., 1987, Türkiye'de ve dünyada bor ve bor teknolojisi uygulamalarının araştırılması, Dokuz Eylül Ü. Fen Bil. Ens., İzmir, 1-6.

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

Recepoğlu, O. And Beker, Ü., 1991, A preliminary study on boron removal from Kızıldere/Turkey Geotermal wastewater, Geothermics, Vol.20, No:112, 83-89.

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

Sarıkaya, Y., Biçer, N., C., Ceylan, H., 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

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, 542p.

Seven, C., 1997., Bazı Silikat minerallerinde organik katyon adsorpsiyonunu etkileyen faktörlerin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Ü. Fen Bil. Ens. 161 s.(Yayımlanmamış).

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

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

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

Standart Methods For The Examination Water and Wastewater, 1967, 12th edition, APHAINC. 1740 Broadway, Newyork N.Y. 10019, 770 p.

Şahin, S., 1987, Borlu atıklarla iyon değiştirme çalışması, Doğa- Türk Kimya Dergisi, 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, Köy Hizmetleri, 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 Vol. 59, 395-404.

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

Ünal, S., 1998, Metal işlem sanayinde atıksu arıtma tesislerinin mevcut performansı ve rehabilitasyon planlaması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Ü. Çevre Müh. Anabilim Dalı, 189 s.(Yayımlanmamış).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Vardar, G., 2000, Aktif Karbon, Bitirme Ödevi, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, 63s.

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

Yeniyol, M., 1992, Yenidoğan (Sivrihisar) sepiolit yatağının jeolisi, minerolojisi ve oluşumu, MTA Dergisi, 114 s.

Yörükoğulları, E., 1997, Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Ü. Yayınları No. 988, Eskişehir, 55 s.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ