

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI FONKSİYONEL GRUPLU POLİMERLERİN BOR GİDERİMİNDE
DEĞERLENDİRİLMESİ**

YASENJIANG KUNAHONG

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ÜLKER BEKER
YRD. DOÇ. DR. ESRA BİLGİN ŞİMŞEK**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI FONKSİYONEL GRUPLU POLİMERLERİN BOR GİDERİMİNDE
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Yasenjiang KUNAHONG tarafından hazırlanan tez çalışması 29.01.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

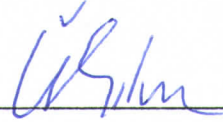
Prof. Dr. Ülker BEKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

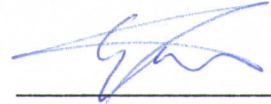
Yrd. Doç. Dr. Esra BİLGİN ŞİMŞEK
Yalova Üniversitesi

Jüri Üyeleri


Prof. Dr. Ülker BEKER
Yıldız Teknik Üniversitesi



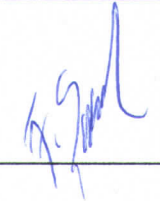
Yrd. Doç. Dr. Esra BİLGİN ŞİMŞEK
Yalova Üniversitesi



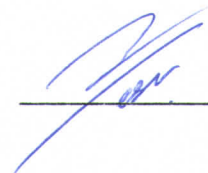
Prof. Dr. Belma ÖZBEK
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Yeşim Hepuzer GÜRSEL
İstanbul Teknik Üniversitesi



Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2014-07-01-YL03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tüm yüksek Lisans süresince maddi ve manevi yönden bana yardım eden ve tez çalışması, yazılması süresince her konudan bana yol gösteren hocam Sayın Prof. Dr. Ülker BEKER'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tezin başından sonuna kadar bilimsel katkıda bulunan ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Esra BİLGİN ŞİMŞEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans ve bilimsel hazırlık süresince ders vermiş olan öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitim süresince yabancı öğrencilere burs imkânı sağlayan Türkiye'nin idare organlarına teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca yanımda olmasada maddi manevi desteğini ve fedakârlığını esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak yoğun laboratuvar çalışması ve tez yazılım süresince yanımda olan ve sıkıntıda kaldığımda bana mutluluk veren oğlum Yusuf'a, kızım Gülperi'ye ve eşime teşekkürlerimi sunarım.

Ocak, 2015

Yasenjiang KUNAHONG

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|---|-------|
| SİMGE LİSTESİ..... | viii |
| KISALTMA LİSTESİ..... | ix |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | x |
| ÇİZELGE LİSTESİ | xi |
| ÖZET | xii |
| ABSTRACT..... | xiv |
| BÖLÜM 1 | |
| GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Literatür Özeti | 1 |
| 1.2 Tezin Amacı | 3 |
| 1.3 Hipotez | 3 |
| BÖLÜM 2 | |
| BOR ELEMENTİ VE BİLEŞİKLERİ | 4 |
| 2.1 Bor Elementi ve Tarihçesi..... | 4 |
| 2.2 Bor Bileşikleri ve Özellikleri | 5 |
| 2.3 Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları | 7 |
| 2.4 Sularda Bor Kirliliği ve Çevreye Etkisi | 8 |
| 2.5 Bor Giderim Yöntemleri | 11 |
| 2.5.1 Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon..... | 13 |
| 2.5.2 Solvent Ekstraksiyon | 13 |
| 2.5.3 Ters Osmoz ve Nanofiltrasyon | 14 |
| 2.5.4 Elektrodializ..... | 15 |
| 2.5.5 Kimyasal Çöktürme | 15 |
| 2.5.6 Adsorpsiyon | 17 |
| 2.5.7 İyon Değişimi..... | 19 |
| 2.5.8 Bor Giderim Yöntemlerinin Değerlendirilmesi | 21 |
| BÖLÜM 3 | |
| ADSORPSİYON VE İYON DEĞİŞİMİ..... | 23 |
| 3.1 Adsorpsiyon İzotermi | 23 |

BÖLÜM 3

| | |
|---|----|
| ADSORPSİYON VE İYON DEĞİŞİMİ..... | 23 |
| 3.1 Adsorpsiyon İzotermi | 23 |
| 3.1.1 Langmuir İzotermi..... | 23 |
| 3.1.2 Freundlich İzotermi..... | 24 |
| 3.1.3 Dubinin Raduskevich İzotermi | 25 |
| 3.1.4 Sips İzotermi..... | 26 |
| 3.1.5 Redlich–Peterson (R–P) İzotermi..... | 26 |
| 3.1.6 Toth İzoterm | 27 |
| 3.2 Adsorpsiyon Termodinamiği | 27 |
| 3.2.1 Gibbs Serbest Enerji, Entalpi ve Entropi Hesaplamaları | 27 |
| 3.2.2 Aktivasyon Enerjisi | 29 |
| 3.3 Adsorpsiyon Kinetiği..... | 29 |
| 3.3.1 Yalancı Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği | 30 |
| 3.3.2 Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği | 30 |
| 3.3.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli (Weber–Morris Modeli) | 31 |
| 3.3.4 Elovich Modeli..... | 31 |
| 3.4 İyon Değişimi..... | 32 |
| 3.4.1 İyon Değiştirici Reçinelerin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri | 32 |
| 3.4.1.1 Bor Seçici Reçinelerin Kimyasal Yapısı | 34 |
| 3.4.2 İyon Değişimi ile İlgili Kapasitesi Kavramları | 38 |
| 3.4.2.1 Anyon Değişim Kapasitesi..... | 39 |
| 3.4.2.2 Bor Kapasitesi | 39 |
| 3.4.3 İyon Değiştirme İşlemlerinde Kolon Operasyonları | 41 |

BÖLÜM 4

| | |
|---|----|
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 43 |
| 4.1 Polimer Adsorbanların Üretimi | 43 |
| 4.1.1 VBC–NMG Polimerinin Üretimi..... | 43 |
| 4.1.1.1 GMA Polimerinin Aşılınması | 43 |
| 4.1.1.2 N–Metil–D–Glukamin ile Modifikasyon | 44 |
| 4.1.2 GMA–PVC Polimerinin Üretimi | 45 |
| 4.1.2.1 GMA Taneciklerinin PVC Yüzeyine Graft Kopolimerizasyonu | 45 |
| 4.1.2.2 GMA–G–PVC Graft Kopolimerinin Etilendiamin ile Modifikasyonu .. | 45 |
| 4.1.2.3 Amin Gruplarının Glisidol ile Modifikasyonu..... | 45 |
| 4.3 FT–IR Spektroskopisi Ölçümleri..... | 46 |
| 4.4 Bor Adsorpsiyon Deneyleri..... | 46 |
| 4.4.1 Adsorpsiyon İzoterm Deneyleri | 47 |
| 4.4.2 Kinetik Çalışmalar..... | 47 |
| 4.4.3 Termodinamik Hesaplamalar..... | 47 |
| 4.4.4 Rejenerasyon Deneyleri..... | 47 |
| 4.4.5 Sürekli Akış Yöntemiyle Bor Sorpsiyon Deneyleri..... | 48 |

BÖLÜM 5

| | |
|--|----|
| DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ | 50 |
| 5.1 FT-IR Analizi | 50 |
| 5.2 Bor Adsorpsiyonunun İzoterm Modellerine Uygulanması | 51 |
| 5.3 Termodinamik Hesaplamalar | 56 |
| 5.4 Bor Adsorpsiyonunun Kinetik Açından İncelenmesi | 58 |
| 5.4.1 Kinetik Deney Sonuçlarının Model Denklemlere Uygulanması | 58 |
| 5.5 Bor Giderim Mekanizmasının İncelenmesi | 62 |
| 5.6 Rejenerasyon Deneyleri | 64 |
| 5.7 Sürekli Sistemde Gerçekleştirilen Bor Sorpsiyon Deneyleri..... | 65 |
| BÖLÜM 6 | |
| SONUÇ VE ÖNERİLER | 70 |
| KAYNAKLAR | 72 |
| ÖZGEÇMİŞ | 79 |

SİMGE LİSTESİ

| | |
|------------------|---|
| α | Başlangıç sorpsiyon hızı (mg/g.dk) |
| A_0 | Reaksiyon için frekans faktörü |
| α_{RP} | Redlich-Peterson (R-P) izoterm parametresi |
| b | Entalpi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti |
| β | Afinite katsayısı (g/mg) |
| β_{RP} | Redlich-Peterson (R-P) İzotermi model parametresi |
| C_e | Denge halinde çözeltideki adsorbat konsantrasyonu (mg/g) |
| C_{Ae} | Denge durumunda birim adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g) |
| E | Adsorpsiyon enerjisi |
| ϵ | Polanyi potansiyeli |
| E_a | Aktivasyon enerjisi (J/mol) |
| h | Başlangıç sorpsiyon hızı (mg/g.dk) |
| k | Adsorpsiyon hız sabiti |
| k_1 | Birinci derece hız sabiti (1/dk) |
| k_2 | İkinci derece hız sabiti (g/mg.dk) |
| K_{RP} | Redlich-Peterson (R-P) izoterm model parametresi |
| K_c | Denge sabiti |
| K_F | Freundlich sabiti |
| K_s | Sips izoterm modeli sabiti (L/g) |
| K_T | Toth denge sabiti |
| m_T | Toth model katsayısı |
| Q | Maksimum kapasite (Langmuir izoterm sabiti) |
| q_e | Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g) |
| q_m | Adsorplanan maksimum madde miktarı (mg/g) |
| q_{ms} | Sips maksimum sorpsiyon kapasitesi (mg/g) |
| q_{mT} | Toth maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) |
| q_t | t zamanında adsorban kapasitesi (mg/g) |
| R | Gaz sabiti (8.314 J/mol.K) |
| R^2 | Korelasyon katsayısı |
| T | Sıcaklık (K) |
| ΔG° | Gibbs serbest enerjisi değişimi (kJ/mol.K) |
| ΔH° | Standart entalpi değişimi (kJ/mol) |
| ΔS° | Standart entropi değişimi (kJ/mol.K) |

KISALTMA LİSTESİ

| | |
|-----------|--|
| AAS | Atomik absorpsiyon spektroskopisi |
| ATRP | Atom transfer radikal polimerizasyonu |
| BV | Yatak hacmi (Bed volume) |
| DMF | Dimetilformamit |
| D-R | Dubinin-Radushkevich |
| EDTA | Etilendiamin tetra asetik asit |
| EGDMA | Etilen glikol dimetil-akrilat |
| FT-IR | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Fourier Transform Infra Red) |
| GMA | Glisidil metakrilat |
| GMA-PVC | Glisidil metakrilat polivinil klorür |
| NMG | N-Metil-D-Glukamin |
| PGMA | Poli glisidil metakrilat |
| PVC | Poli vinil klorür |
| SI-ATRP | Yüzeyde başlatılan ATRP (Surface-initiated ATRP) |
| VBC | Vinil benzil klorür |
| VBC-NMG | N-Metil-D-Glukamin ile modifiye edilen vinil-benzil-klorür |
| VBC-g-GMA | Vinil benzil klorür glisidil metakrilat polimeri |

ŞEKİL LİSTESİ

| | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 2.1 Borik asit ve borat iyonlarının farklı pH'larda dağılımı [9] | 7 |
| Şekil 2.2 Purolite S108 ve borik asit arasındaki reaksiyon | 20 |
| Şekil 3.1 İyon değişim şeması | 33 |
| Şekil 3.2 NMG tip şelat reçinesi ile bor bağlanma mekanizması | 36 |
| Şekil 3.3 0,1 M NMG çözeltisinin 0,1 M HCl ile nötralizasyon eğrisi | 37 |
| Şekil 3.4 Klorhidrat formundaki reçinenin 0,1 M NaOH ile titrasyonu | 37 |
| Şekil 3.5 Borik asidin polialkoller ile kompleks oluşturmaya reaksiyonu | 40 |
| Şekil 3.6 Borik asidin reçine ile 1:1 kompleksinin oluşumu | 40 |
| Şekil 3.7 Kolon sisteminde iyon değişimi | 41 |
| Şekil 3.8 Bir iyon değiştirici için tipik kırılma eğrisi | 42 |
| Şekil 4.1 VBC-NMG adsorban üretim şeması | 44 |
| Şekil 4.2 VBC-NMG numunesinin aşılama etkinliği | 44 |
| Şekil 4.3 GMA-PVC adsorban üretim şeması | 46 |
| Şekil 5.1 Bor adsorpsiyon öncesi ve sonrası numunelere ait FT-IR grafiği | 51 |
| Şekil 5.2 GMA-PVC numunesine ait izoterm modelleri | 52 |
| Şekil 5.3 VBC-NMG numunesine ait izoterm modelleri | 53 |
| Şekil 5.4 Sıcaklığın bor adsorpsiyonuna etkisi | 57 |
| Şekil 5.5 Bor adsorpsiyonun zamanla değişimi | 58 |
| Şekil 5.6 Bor adsorpsiyonun kinetik modellere uygulanması | 61 |
| Şekil 5.7 Bor seçici glukamin-reçinelerinin borik asit şelat mekanizması | 63 |
| Şekil 5.8 Bor seçici glukamin-reçinelerinin borat şelat mekanizması | 63 |
| Şekil 5.9 Nötral cis-diol monoborat ester şematik gösterimi | 64 |
| Şekil 5.10 Borik asit-borat dengesi ve diol fonksiyonel polimer ile tepkimesi | 64 |
| Şekil 5.11 Numunelerin rejenerasyon yüzdeleri | 64 |
| Şekil 5.12 Rejenerasyon sonucu numunelerin kapasite değişimleri | 65 |
| Şekil 5.13 0,3 mL/dak akış hızında numunelerin dönüm noktası eğrileri | 66 |
| Şekil 5.14 0,5 mL/dak akış hızında numunelerin dönüm noktası eğrileri | 66 |
| Şekil 5.15 0,7 mL/dak akış hızında numunelerin dönüm noktası eğrileri | 67 |
| Şekil 5.16 GMA-PVC numunesi dönüm noktası eğrileri | 68 |
| Şekil 5.17 VBC-NMG numunesi dönüm noktası eğrileri | 68 |

ÇİZELGE LİSTESİ

| | Sayfa |
|---|-------|
| Çizelge 2.1 Büyük ölçüde tüketilen temel bor bileşikleri..... | 6 |
| Çizelge 2.2 Sulama Sularının Bor Konsantrasyonuna Göre Sınıflandırılması | 10 |
| Çizelge 2.3 Sulardan bor giderme yöntemleri ve verimleri | 12 |
| Çizelge 3.1 Bor gideriminde kullanılan ticari reçineler | 35 |
| Çizelge 5.1 GMA-PVC numunesine ait izoterm model sabitleri | 54 |
| Çizelge 5.2 VBC-NMG numunesine ait izoterm model sabitleri | 55 |
| Çizelge 5.3 Bor adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler..... | 56 |
| Çizelge 5.4 GMA-PVC adsorbanı için farklı sıcaklıklarda kinetik model sabitleri..... | 59 |
| Çizelge 5.5 VBC-NMG adsorbanı için farklı sıcaklıklarda kinetik model sabitleri | 60 |

FARKLI FONKSİYONEL GRUPLU POLİMERLERİN BOR GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Yasenjiang KUNAHONG

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ülker BEKER

Eş Danışman: Yrd. Doç. Dr. Esra BİLGİN ŞİMŞEK

Günümüzde temiz içme suyunun hızla kirlenmesinden dolayı dünya ciddi bir içme suyu krizi ile karşı karşıyadır. Endüstri kollarının hızla gelişmesi ile birlikte bu endüstrilerden çıkan atık sular yer altı ve yer üstü sularını hızla kirletmektedir. Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu meydana gelen endüstri atık suları ve tarımda kullanılan değişik kimyasal ürünler bor içermektedir.

Bor bileşikleri gelişen teknolojiyle birlikte endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Borun başlıca kullanım alanları cam, seramik, temizleme ve beyazlatma, tarım, metalurji, tekstil ve nükleer endüstri, yanmaz eşya yapımı, kâğıt endüstri ürünleri, yapıştırıcılar ve çeşitli ilaçların yapımıdır. Dünya Sağlık Örgütü'nün önerdiği bor derişimi içme suyu için 0,3 mg/L, sulama suyu için ise 0,5 mg/L'dir. Bitkiler için oldukça gerekli bir besin maddesi olan bor elementinin yüksek konsantrasyonlarda bulunması toksik etkiye neden olmaktadır. Bunun yanı sıra, insanlara ve çevreye olan etkileri de göz önünde bulundurulduğunda sulardan ve atık sulardan bor gideriminin büyük önem taşıdığı görülmektedir.

Atık sulardan bor giderimini gerçekleştirebilmek için birçok yöntem denenmiştir. Bunlardan adsorpsiyon, elektrodiyaliz, koagülasyon, kimyasal çöktürme, ters osmoz ve

nanofiltrasyon, organik çözücülerle ekstraksiyon ve termal yöntemler gibi yöntemler atık sulardan bor gidermek amacıyla kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, bor seçici reçineler ile bor adsorpsiyon potansiyelinin değerlendirilmesi, proses parametrelerinin etkisinin incelenmesi, kesikli ve sürekli sistemde izoterm, kinetik ve kolon çalışmaları ve reçinelerin rejenerasyonu incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor, adsorpsiyon, iyon değişimi, polimer adsorban, izoterm, kinetik

**EVALUATION OF DIFFERENT FUNCTIONALIZED POLYMERS IN BORON
REMOVAL**

Yasenjiang KUNAHONG

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Ülker BEKER

Co-Supervisor: Asst. Prof. Dr. Esra BİLGİN ŞİMŞEK

Nowadays, the world is facing drinking water crisis due to rapid contamination of drinking water. With the fast development of various industries, a huge quantity of wastewater has been produced from industrial processes and was discharged into water systems. Boron is found with widespread amount on above ground, especially in soil, rocks and water. Chemical products which are used in agricultural and industrial wastewater which is composed from processing activities in factories are especially rich in borat.

At the present days, borate compounds are widely used in industry with developing technology. Main using areas of boron compounds are glass and ceramic industry, cleaning and whitening industry, farming, metallurgy, textile, nuclear, fireproof materials and paper industry, adhesive and drug production. World Health Organization limited the boron concentration as 0.3 mg/L in drinking water and 0.5 mg/L in irrigation water. Boron is an important nutritional element for plants but higher concentrations of boron has toxic effects. Furthermore, boron removal from wastewater is extremely important when we consider its effects on human and environment.

There are a lot of techniques reported for removal of boron from wastewater. Adsorption, electro dialysis, coagulation, chemical precipitation, reverse osmosis and nanofiltration, extraction with organic solvents and thermal methods are some of the experiments which are used for removal of boron from waste water.

In this study, evaluation of boron adsorption potential of boron selective resins, the influence of process parameters, isotherm, kinetic and column modelling in batch and continuous system and regeneration of resins was examined.

Keywords: Boron, adsorption, ion exchange, polymeric adsorbent, isotherm, kinetic

1.1 Literatür Özeti

Dünya ticari bor rezervleri dört bölgede toplanmakta olup Türkiye'nin ekonomik olarak işletilebilecek bor madeni rezervlerinin yaklaşık %73'üne ve dünya bor üretiminin %42'sine sahiptir. Türkiye'deki bor rezervinin %74'ünü Kolemanit cevheri (2,257 milyar ton), %24'ini Tinkal cevheri (739 milyon ton) ve %2'sini Üleksit cevheri (47 milyon ton) oluşturmaktadır ve bu bor rezervi Eti Maden'e bağlı Emet, Bigadiç, Kırka ve kestelek Bor işletmeleri tarafından gerçekleştirilmektedir. 2000 yılının öncesinde ucuz olan konsantre bor üretimini esas kılan Türkiye, Eti Maden işletmeciliğinin araştırma ve modernizasyon neticesinde katma değeri yüksek olan bor kimyasallarını temel politika kılarak 2000 yılındaki %53 katma değeri yüksek bor kimyasalları üretimi, 2012 yılında %95'e kadar yükselmiştir. Türkiye bor rezerv ve üretim konusunda dünya lideri olarak bor ürünlerinin %90'dan fazlasını yurtdışına ihracat etmektedir.

Bor mineralinin yaklaşık %10 konsantre bor şeklinde tüketilirken kalan %90'nı bor kimyasallarını elde etmek için kullanılır. Dünyada tüketilen borun %82'si cam, seramik, tarım ve deterjan sektörlerinde kullanılmaktadır. Bunun dışında bor birçok alanlarda kullanılmakta ve gittikçe diğer alanlarda kullanımı çoğalmaktadır. İleri teknolojilerde, nükleer endüstrisinde, uzay teknolojilerinde, enerji sektörlerinde ve ilaç sanayinde kullanımı borun gelecekte sanayinin beyaz petrolü olmasına yol açmaktadır.

Bor insan, hayvan ve bitkiler için az miktarda bulunması gerekli iken yüksek konsantrasyondaki bor kimyasalları canlılara ve çevreye zararlıdır. Toprakta özellikle borik asit (H_3BO_3) veya borat olarak bulunur, yüksek bor'lu topraklar 15-75 ppm bor içermekte olup bitkiler için tehlikelidir. İçme sularında ve tarımsal sularda yüksek

konsantrasyonlarda borun bulunması insanlar, hayvanlar ve bitkiler için zararlıdır. Dünya sağlık örgütü insan sağlığı yönünde içme sularında borun konsantrasyonunun 0,3 mg/L altında olması güvenilir bir sınır olduğuna karar verilmiştir. Sulama suyunda ise; bitkiler için gerekli olan 1 mg/L'den fazla bor içeriğine sahip suların kullanılması bitkilerde ve topraklarda sorun teşkil etmektedir.

Türkiye'deki Afyon, Aksaray, Bigadiç, Burdur, Konya-Ereğli, Eskişehir, Germencik Ömerbeyli, Iğdır, Karasaz, Kayseri, Yüksekova ve Salihli yörelerindeki topraklarda yüksek düzeyde bor kirliliği görülmektedir. Bu nedenlerle borun insan, bitki ve çevreye olan olumsuz etkilerinin önlenmesi, suların zirai amaçlı kullanılabilmesi, kimyasal proseslerde bor varlığının olumsuz etkilerinin giderilmesi amacıyla araştırma yapılmakta olan birçok bor giderim yöntemleri vardır. Bunlardan önemli olanları; adsorpsiyon, kimyasal koagülasyon, elektrokoagülasyon, ters osmoz ve nanofiltrasyon, organik çözücülerle ekstraksiyon, kimyasal çöktürme, hidrotermal mineralizasyon ve termal yöntemlerdir.

Ancak yeryüzünde bor ile kirlenmiş su veya yer altı sularında bulunan borun en yüksek konsantrasyonunun 100 ppm olduğu bilinmekte olan çevremizi referans aldığımızda düşük konsantrasyonlardaki (<100 ppm) sulardan bor giderimi istenmektedir. Kimyasal koagülasyon, elektrokoagülasyon, organik çözücülerle ekstraksiyon, kimyasal çöktürme gibi yöntemler düşük konsantrasyonlarda kirlenmiş (<100 ppm) sulardan bor giderimi için uygun değildir. Adsorpsiyon yönteminde birçok seçenekler mevcuttur ve bunlardan özel iyon değiştirici adsorbanlar çevredeki bor kirliliği için en ideal adsorban olarak seçilebilir ve iyon değişimi adsorpsiyon yöntemi sanayide kullanılabilmesi ön görülmektedir.

Borun atık sulardan arıtımı amacıyla iyon değiştirici olarak inorganik ve organik reçineler kullanılmaktadır. Bu nedenle iyon değiştirici reçinelerin önce kimyasal yapısı ve minerolojik yapıları iyi bilinmeli ve fonksiyonel gruplar iyi tespit edilmelidir. Özellikle polimer esaslı sorbitol, mannitol, veya N-metil-D-glukamin grupları takılı polimerik adsorbanların bor giderim kapasiteleri oldukça yüksek bulunmuştur. Bunun yanı sıra diol grupları ile fonksiyonel hale getirilen polimerlerin bor gideriminde etkin oldukları bilinmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Borun jeotermal atıksu ve bor türevleri üretim tesislerinden deşarj edildiği bölgelerde neden olduğu kirlilik çevre ve insan sağlığı açısından büyük öneme sahiptir. Bu nedenle, çalışmada polimer esaslı boron seçici reçineler üretilecek ve bor giderim kapasiteleri incelenecektir. Bu amaçla çalışmanın ilk aşaması polimer esaslı reçine üretimidir. Sentezlenen ve farklı fonksiyonel gruplar bağlı reçineler karakterize edilerek sulardan bor giderimi kesikli ve sürekli sistemde detaylı olarak incelenecektir. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine temas süresi, adsorban miktarı ve sıcaklığın etkisi araştırılacak; bor giderim mekanizması izoterm ve kinetik modelleri ile aydınlatılmaya çalışılacaktır. Ayrıca, sürekli akış sisteminde kolon uygulamaları ve modellemeleri yapılarak endüstriyel boyutta bor arıtım işlemlerine yeni bir yaklaşım getirilmiş olunacaktır.

1.3 Hipotez

Son yıllarda yapılan araştırmalarda bor seçici iyon değiştirici reçinelerin bor sorpsiyon etkinliklerinin yüksek olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada; glisidil-metakrilat (GMA) ile vinil-benzil-klorür (VBC) polimeri N-metil-D-glukamin ile modifiye edilerek VBC-NMG reçinesi; polivinil klorür glisidil metakrilat polimerinin glisidol ile modifikasyonu ile GMA-PVC reçinesi elde edilmiş ve bor adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır.

BOR ELEMENTİ VE BİLEŞİKLERİ

2.1 Bor Elementi ve Tarihçesi

Bor (B); periyodik sistemde III. gurubun başında bulunan, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 ve metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir [1]. Doğada sırasıyla %19,10-%20,31 ve %79,69-%80,90 arasında bulunan ¹⁰B ve ¹¹B olmak üzere iki dengeli izotopu vardır [2]. Özgül ağırlığı 2,34 g/cm³ olan borun ergime noktası 2076-2300 °C arasında, kaynama noktası ise 2550-3927 °C arasındadır [3], [4].

Saf bor amorf veya kristal formdadır. Amorf bor siyah ve kahve renkli toz şeklinde olup kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girer, kristal yapılı bor ise siyah, sert (Mohs 9,3) ve kırılğan parçalar halinde bulunur ve kolayca reaksiyona girmez [5]. Bor normal sıcaklıkta elektriği iyi iletmez iken sıcaklık yükselmesine göre iletkenliği artar. Tabiatta toprakta, suda ve kayalarda bulunan yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır. Topraktaki borun konsantrasyonu genelde 10-20 ppm, deniz suyunda ise 0,5-9,6 ppm ve tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm olarak bilinmektedir [6]. Yüksek konsantrasyonlarda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, daha çok Türkiye ve A.B.D'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde yer almaktadır.

Tarihte ilk olarak bor elementi 4000 yıl öncesinde Babiller döneminde altın işletmeciliğinde lehim elemanı olarak kullanılmıştır. Eski uygarlıkların boru mumyalarda, tıpta, metalürjide, seramik ve cam üretiminde kullandığı bilinmektedir [3], [4]. Modern bor endüstrisi ise Marco Polo tarafından 13. Yüzyılda boraksın Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. Borik asit ilk olarak 1772 yılında İtalya'da Scany bölgesindeki sıcak su kaynaklarında bulunmuştur. Bor elementi ise ilk defa Fransa'da Gay-Lussac ile

Baron Louis Thenard ve İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından 1808'de bulunmuştur. Türkiye'de ise ilk bor madenciliği 1865 yılında Balıkesir iline bağlı Susurluk beldesinde başlamıştır. 1861 yılında çıkartılan "Maadin Nizamnamesi" uyarınca Türkiye'de ilk olarak 1865 yılında Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle ticari faaliyeti olduğu bilinmektedir. Osmanlıda "ALÇITAŞI" olarak adlandırılan bor 1935 yılına kadar yabancı şirketler tarafından işletilmekte olup günümüzde Maden Teknik Arama Enstitüsü (MTA) tarafından Etibank kurulmasıyla ilgili bakanlık kararıyla Etibank işletimi başlamıştır [7]. 1978; 1983 ve 2004 yıllarındaki yasal düzenlemeler ile bor madenlerinin devlet eliyle aranması ve işletilmesi Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından devam etmektedir [3].

2.2 Bor Bileşikleri ve Özellikleri

Bor, tabiatta sodyum ve kalsiyumla oluşturduğu tuz bileşiklerihisinde bulunur. 230'den fazla türe sahip olan bor bileşiklerinden çoğu az miktarda bulunmaktadır. Bor bileşiklerinin en önemli özelliği çok sert olması, yüksek ısılara direnç göstermesi ve yakıt olarak kullanıldığında yüksek miktarda enerji üretmesidir.

Borun 230'dan fazla sayıda bileşikleri vardır. Özel bor bileşikleri dışında sanayide kullanmak veya laboratuvar araştırmaları için bor minerallerinden üretilen bor kimyasalları ise genelde bu yedi ana bileşiklerden üretilir [5].

- Borik asit (H_3BO_3)
- Boraks dekahidrat (Tinkal) ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)
- Boraks pentahidrat (Tinkal konit) ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$)
- Susuz boraks ($Na_2B_4O_7$)
- Bor oksit (Bor trioksit) (B_2O_3)
- Sodyum perborat tetrahidrat* ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$)
- Sodyum perborat monohidrat* ($NaBO_3 \cdot H_2O$)

*Bazı makalelerde Sodyum perboratlar bunların dışında olarak kabul edilerek bu yedi ana bileşikleri beş olarak sayılmaktadır. Çizelge 2.1'de büyük ölçüde tüketilen temel bor bileşikleri listelenmiştir.

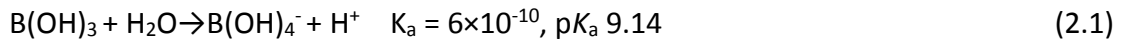
Tabiatta bulunan önemli bor minerallerinden ticari olarak kullanılan çeşitleri; sodyum bazlı tinkal, kalsiyum bazlı kolemanit ve sodyum+kalsiyum bazlı üleksit şeklinde sıralanabilir. Bor mineralleri fiziksel işletmeyle zenginleştirilip rafine edilerek çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülür [8], [2].

Çizelge 2.1 Büyük ölçüde tüketilen temel bor bileşikleri

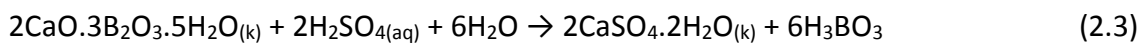
| Adı | B ₂ O ₃ % | Kimyasal formülleri |
|--------------------------|---------------------------------|---|
| Borik asit | 56,3 | H ₃ BO ₃ |
| Bor trioksit | 100 | B ₂ O ₃ |
| Rafineboraks dekahidrat | 36,5 | Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O |
| Rafineboraks pentahidrat | 47,8 | Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O |
| Rafinesusuz boraks | 69,2 | Na ₂ B ₄ O ₇ |

Borik Asit (H₃BO₃):

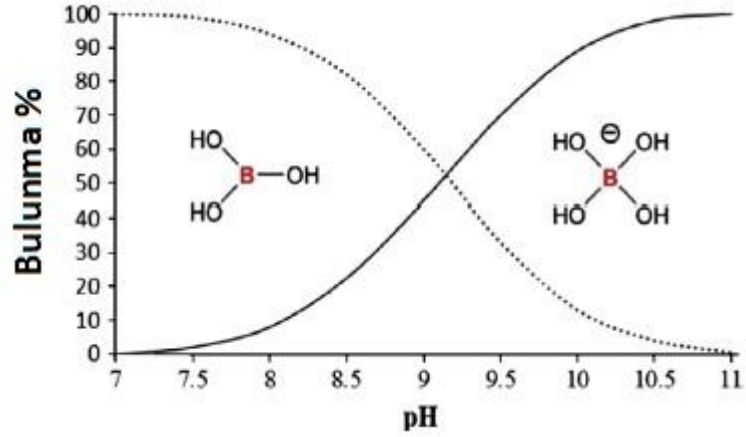
Borik asit (H₃BO₃) monobazik bir zayıf asittir. Suda beyaz, parlak, altıgen pulcuklar şeklinde kristalleşir. Çözünürlüğü 0 °C'de 19,5 g/L; 20 °C'de 49 g/L; 100 °C'de 379 g/L olarak sıcaklığın yükselmesiyle çözünürlüğü artar. Sulu çözeltilerinde B₃O₃(OH)₄⁻, B₅O₆(OH)₄⁻, B₂O₃(OH)₆²⁻ ve B₄O₅(OH)₄²⁻ gibi polianiyonik türler bulunur. Farklı pH'larda borik asit ve borat iyonlarının dağılımı Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Sulu çözeltilesindeki reaksiyon aşağıdaki gibidir [6]:



Borik asit (H₃BO₃) borakstan, kernitten, kolemanitten, üleksitten, borasitten çeşitli metotlarda üretilir. Kolemanitten borik asit üretimi:



Reaksiyon sonunda borik asit (H₃BO₃) kristalleştirilerek ayrılabilir [3].



Şekil 2.1 Borik asit ve borat iyonlarının farklı pH'larda dağılımı [9]

Bor oksit (B_2O_3):

Bor oksidin diğer adı susuz borik asit olup beyaz renkli toz şeklindedir. Ergime noktası 450 °C, kaynama noktası 2250 °C'dir. Borik asit kristalin suyunun uzaklaştırılması ile üretilir. Bor oksit bor bileşiklerinde bor yüzdesi en fazla olan bileşiktir. Genelde birçok özel bor kimyasallarının üretiminde borik asit (H_3BO_3) yerine bor oksit (B_2O_3) kullanılır [10].

Bor oksit (B_2O_3) tan sodyum bor hidrür üretimi:



Bor oksit (B_2O_3) tan saf bor üretimi:



2.3 Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Dünyada tüketilen borun %82'si cam, seramik, tarım ve deterjan sektörlerinde kullanılmaktadır. Bor mineralinin yaklaşık %10'u konsantre bor şeklinde tüketilirken kalan %90'ı bor kimyasallarını elde etmek için kullanılır [5]. Bor ürünleri çoğunlukla bor kimyasalları veya doğrudan bor konsantresi olarak cam ve cam elyafı sanayi, seramik sanayi, emaye ve polimerik malzemeler, kimya ve deterjan sektörü, tarım, tekstil sanayi, metalürji ve inşaat, nanoteknoloji, otomotiv ve enerji sektörü, nükleer uygulamaları, elektronik ve iletişim sektörü, ilaç ve kozmetik, askeri araçlar, yakıtlar ve yanmayı

önleyici maddeler, uzay ve hava araçları gibi pek çok alanda kullanılır [2]. Bor mineralleri ve ürünlerinin çokça kullanıldığı alanları aşağıdaki gruplarda toplamak mümkündür:

- Cam ve cam elyafı sanayi
- Seramik ve emaye sanayi
- Temizleme ve beyazlatma sanayi
- Tarım
- Yanmayı önleyici maddeler
- Tekstil sanayi
- Metalürji sanayi
- Nükleer sanayi

2.4 Sularda Bor Kirliliği ve Çevreye Etkisi

Bor insan, hayvan ve bitkiler için az miktarda bulunması gerekli iken yüksek konsantrasyondaki bor kimyasalları canlılara ve çevreye zararlıdır. İçme sularında ve tarımsal sularında yüksek konsantrasyonlarda borun bulunması insanlar, hayvanlar ve bitkiler için zararlıdır. Dünya sağlık örgütü insan sağlığı yönünde 0,3 mg/L'nin güvenilir bir sınır olduğuna karar verilmiştir. Türkiye'de ise içme suyunda bulunabilen en yüksek bor konsantrasyonu 1 mg/L olarak belirlenmiştir. Sulama suyunda ise bitkiler için gerekli olan 1 mg/L'den fazla bor içeriğine sahip suların kullanılması bitkilerde ve topraklarda sorun yaratabilmektedir. Deniz suyundaki bor konsantrasyonu ortalama 0,5-9,6 mg/L, tatlı sularda ise 0,01-1,5 mg/L aralığındadır. Bütün dünyada yer altı sularında ise 0,3-100 mg/L arasında değişmektedir [11].

Endüstride etkisi

Bor, endüstrinin de bazı alanlarında problem teşkil etmektedir. Refrakter malzeme olarak kullanılan magnezyum oksit (MgO) veya magnezyum metalinin üretiminde kullanılan magnezyum klorürün (MgCl₂) bor içeriği düşük olmalıdır. Deniz suyundan magnezyum bileşiklerinin kazanılması ve bu bileşiklerden Magnezyum metalinin üretiminde kalsiyum ve bor gibi safsızlıkların varlığı üretimde güçlüğü neden olmaktadır.

Elektrolitik metal indirgeme hücresi işleminin verimi bu safsızlıkların giderilmesine bağlıdır [12].

Canlılara etkisi

1980'lere kadar sadece bitkiler için gerekli olduğu bilinen borun, son 20 yıllardaki araştırmalar sonucunda; enzimatik hücre reaksiyonlarında, hücre zarının sağlıklı işleminde, steroid hormonların düzenlenmesi, beyinsel ve zihinsel fonksiyonların desteklenmesi gibi alanlarda hayatı öneme sahip olduğu bildirilmiştir. Bunun yanı sıra; günlük olarak çocuklarda 1,5 mg, 11-18 yaş arası erkeklerde 2 mg, yetişkin erkeklerde 2 mg, kadınlarda 2 mg, menopoz öncesi kadınlarda 3 mg, hamilelerde 2,5 mg emziren annelerde ise 2,5 mg bor alınması doktorlar tarafından tavsiye edilmektedir [4]. Fakat belirtilen dozlar üzerinde insan vücuduna yiyecek ve içeceklerle, deri ve solunum yolu gibi farklı yollarla alınan borun %90-95 kadarı ilk 24 saatte değişikliğe uğramadan idrarla atılırken, çok az bir kısmı kemik, tırnak, saç, dişler, kıllar, karaciğer ve dalak gibi organlarda birikir [1]. Bor zehirlenmesi durumunda kusma, ishal, baş dönmesi, titreme gibi belirtileri gözlenebilir.

Hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalarda; içme sularında 2500 mg/L borik asit bulunmasının büyümeyi engellediği tespit edilmiştir. Fareler üzerinde yapılan çalışmalarda içme suyuna katılan 0,84 mg/kg miktardaki borun zararı gözlenmezken; miktarın artması durumunda başta üreme organları olmak üzere, çeşitli sistemlerin olumsuz etkilendiği gözlenmiştir [1], [4]. Hayvanlar için öldürücü dozun; hayvan türüne ve vücut ağırlığına göre 1,2-3,45 g arasında değiştiği bildirilmiştir. Deniz balıklarının ise 19-19,5 g/L bor ile teması öldürücü doz olarak bilinmektedir. Bir süt ineğine 40 gün boyunca 16-20 g/gün borik asit verilmesi durumunda herhangi bir etki gözlenmemiştir. Alabalık ve zebra balığında 10 mg/L'de akut zehirlenmesi görülmüştür [4].

Bitkilere etkisi

Bitki büyüme ve gelişimi için 16 temel bitki mineralinden birisidir olan bor toprağın üst tabakalarındaki çürümüş bitki dokularından alınmaktadır. Bor bitkilerde fotosentez miktarını, köklerin büyümesini ve havadan emilen karbondioksit miktarını arttırmakla birlikte hücre çeperinin sağlam yapıda bulunmasında temel rol oynar. Ancak çok yüksek miktarda bulunması bitki için zehirli ve öldürücü etki de yapabilmektedir [1].

Sulama sularında yüksek miktarda bor bulunması bitki büyümesini durdurmakta, bitki yaprağında sararma, yanma ve yarılmalar, olgunlaşmamış yapraklarda dökülme ve büyüme hızının yavaşlaması ile bitki veriminin azaldığı gözlenmektedir. Topraktaki borun büyük bir kısmı bitki tarafından kullanılmaz bitkiler toprak bor miktarının %5'inden daha az bir kısmından yararlanabilir. Bitkilere zarar verecek bor miktarı bitki çeşitlerine göre 0,5–4 mg/L arasında değişmektedir. Bora karşı hassas bitkilerde 0,5–1,0 mg/L'de zararlı olabilmekte bora dayanıklı bitkiler için ise 4 mg/L'nin üstü zararlıdır. Bitkilerin bordan zarar gördüğü, yapraklarının kenarından ortaya doğru kıvrılması ile gözlenir. Bora dayanıklılık derecelerine göre bitkiler üç sınıfa toplanabilir.

- Bora dayanıklı (4 ppm): kuşkonmaz, şeker pancarı, yonca, bakla, fasulye, soğan, şalgam, lahana, havuç.
- Bora yarı dayanıklı (2 ppm): Ayçiçeği, patates, pamuk, domates, bezelye, zeytin, buğday, mısır.
- Bora hassas (1 ppm): Ceviz, erik, elma, üzüm, incir, kiraz şeftali, portakal, greycourt, limon [12].

Bor kimyasalları bitkileri geliştirmek amacıyla kullanıldığı gibi yabancı ot kontrolünde ve toprak sterilizasyonunda bitki gelişimini önlemek için de kullanılabilir [4]. Bitkilere olan zararı göz önüne alınarak sulama sularının bor konsantrasyonuna göre sınıflandırılması Çizelge 2.2'da verilmiştir.

Çizelge 2.2 Sulama Sularının Bor Konsantrasyonuna Göre Sınıflandırılması [13]

| Suyun sınıfı | Bor konsantrasyonu (mg/L) | | |
|--------------|---------------------------|-----------------------|--------------------|
| | Duyarlı bitkiler | Yarı duyarlı bitkiler | Dayanıklı bitkiler |
| Çok iyi | < 0,33 | < 0,67 | <1,0 |
| İyi | 0,33–0,67 | 0,67–1,33 | 1,0–2,0 |
| Kullanabilir | 0,67–1,0 | 1,33–2,0 | 2,0–3,0 |
| Şüpheli | 1,0–1,25 | 2,0–2,5 | 3,0–3,75 |
| Uygun değil | >1,0 | >2,5 | >3,75 |

2.5 Bor Giderim Yöntemleri

Türkiye’de katma değeri yüksek olan bor kimyasallarının üretimi Türkiye ekonomisine katkıda bulunurken aynı zamanda üretim sırasında çevreye yüksek konsantrasyonlardaki bor atıklarına neden olmaktadır. Canlılara ve çevreye zarar vermesi nedeniyle sulama sularını en çok kirleten zehirli elementlerin başında bor gelmektedir.

Türkiye’deki Afyon, Aksaray, Bigadiç, Burdur, Konya–Ereğli, Eskişehir, Germencik Ömerbeyli, Iğdır, Karasaz, Kayseri, Yüksekova ve Salihli yörelerindeki topraklarda yüksek düzeyde bor kirliliği görülmektedir [11]. Bu nedenlerle borun insan, bitki ve çevreye olan olumsuz etkilerinin önlenmesi, suların zirai amaçlı kullanılabilmesi, kimyasal proseslerde bor varlığının olumsuz etkilerinin giderilmesi amacıyla araştırma yapılmakta olan birçok bor giderim yöntemleri vardır. Bunlardan önemli olanları; adsorpsiyon, iyon değişimi, kimyasal koagülasyon, elektrokoagülasyon, ters osmoz ve nanofiltrasyon, ekstraksiyon, kimyasal çöktürme ve termal yöntemlerdir [1]. Bu yöntemden bazılarını kullanarak atık sulardan bor giderme yöntemleri ve verimleri Çizelge 2.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Sulardan bor giderme yöntemleri ve verimleri [11]

| Yöntem | İşletme şartları | Verim/Kapasite |
|----------------------|--|--|
| Adsorpsiyon | Adsorban madde ve miktarı: uçucu kül (UK), 100 g/L; zeolit (Z), 50 g/L, demineralize linyit (DL), 50 g/L Optimum pH = 10, B = 10 ppm, Denge zamanı = 24 saat, Sıcaklık = 25°C | UK ile >%90 Z ile <%20 DL ile <%20 |
| Adsorpsiyon | Adsorban madde ve miktarı: nötralize edilmiş kırmızı çamur, 6 g/L Denge zamanı = 20 dak, B = 12–200 mg/L, Optimum pH = 7, sıcaklık = 25°C | >%90 |
| Adsorpsiyon | Adsorban madde: atık lüle taşı (LT) ve modifiye edilmiş atık lüle taşı (MLT) Denge zamanı = 48 saat, optimum pH = 10, Sıcaklık = 20 °C, B = 600 mg/L | LT 96,15 mg/g MLT 178,57 mg/g |
| İyon Değişimi | Reçine türü: Dowex 2x8 anyon değiştirici reçine Optimum pH = 9, Sıcaklık = 25 °C, B = 600 mg/L, Temas süresi = 150 dak | %88–93 |
| Elektrokoagülasyon | Elektrot türü: Alüminyum, Kullanılan elektrolit: CaCl ₂ B = 100–1000 mg/L, optimum pH = 8, Sıcaklık = 25 °C Uygulanan elektrik akımı = 1,2–6,0 mA/cm ² | %97 |
| Kimyasal Koagülasyon | Elektrot türü: Alüminyum, Koagülant türü: Alüminyum klorür B = 500–1000 mg/L, optimum pH = 8 | %24 |
| Ters Osmoz | Kullanılan membran: SWHR, basınç = 40 bar Optimum pH = 11, sıcaklık = 34 °C, B = 24,8 ve 9,4 mg/L | %99 |
| Ters Osmoz | B = 5 mg/L, sıcaklık = 21,9°C, optimum pH = 9 | %69 |

2.5.1 Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon

Koagülasyon atık sulardan askıda katı madde, organik ve inorganik partiküller gibi çeşitli kirleticilerin giderimi için kullanılan önemli bir proses olup elektro–koagülasyon ve

kimyasal koagülasyon olarak iki çeşide ayrılmaktadır. Kimyasal koagülasyonda inorganik alüminyum tuzları küçük partikülleri daha büyük yumaklara dönüştürmede en yaygın kullanılan koagülantlardır [14]. Kimyasal koagülasyonla bor gideriminde iyon konsantrasyonun çok büyük olması istenmektedir, düşük konsantrasyona sahip borlu çözeltilerde yaklaşık hiç etkisi yoktur. Elektrokoagülasyon ise çoğunlukla alüminyum elektrodu ve elektrolit olarak CaCl_2 , NaCl , Na_2SO_4 , KCl çözeltileri kullanılır. Elektrokoagülasyonun bor giderim yüzdesi kimyasal koagülasyona göre daha yüksektir, fakat büyük miktarda enerji tükettiği için çok tercih edilmez.

Karakaş vd. [14]; kimyasal koagülasyon yöntemi ile koagülant olarak alüminyum sülfat kullanılarak bor giderimini incelemiştir. Çalışma; 250, 500 ve 1000 mg/L’lerde hazırlanmış sodyum tetraborat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) çözeltilerinin pH 7–12 arasındaki değerlerine ayarlanarak ve farklı karıştırma hızlarında 60; 90; 120 ve 150 rpm’lerde gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak tüm denemeler sonucunda alüminyum sülfat için maksimum gideri pH 12’de en yüksek veriminin %35 olduğu ve bor gideriminde etkin olmadığı bahsedilmiştir.

Yılmaz vd. [15]; elektrokoagülasyon yöntemi ile alüminyum elektrodu kullanılarak sulu çözeltiden bor giderimini incelemişlerdir. Çalışma farklı sıcaklık (10–40 °C), pH (4,0–9,0) ve farklı karıştırma hızlarında (50; 150; 250; 450 devir/dak) sürdürülmüştür ve elektrolit olarak CaCl_2 , NaCl , Na_2SO_4 , KCl çözeltileri kullanılmıştır. Bor analizi için Carmin, Azometin–H ve Kurkumin yöntemler kullanılmıştır. Sonuç olarak bor giderimi 20 °C sıcaklığında, pH=8, 150 devir/dak karıştırma hızında ve CaCl_2 çözeltisi elektrolit olarak kullandığında elde edilmiş en yüksek borun giderim veriminin %99 olduğu saptanmıştır.

2.5.2 Solvent Ekstraksiyon

Yöntemin temel prensibi diollerin 1,2 veya 1,3 mevkilerinde bor ile dayanıklı asidik kompleksler yapabilmesine dayanmaktadır.

Sacit Başol [16]; 2-etilhekazn-1,3-diol, 2,2,4-trimetil pentan-1,3 diol, 2,3-naftalin diol, 2-klor-(1,1,3,3,-tetrametil butil)-6-metilol fenol (KTMF) gibi OH gruplarını 1,3 ve 1,2 mevkiinde taşıyan diolleri kullanarak boraks ve borik asit şamlarındaki bor’un geri kazanılmasını araştırmıştır.

Grinstead [17]; Magnezyum Klorür çözeltilerinden bor giderilmesinde 4-t-butil kateşol ile ekstraksiyonu denemiştir. Çalışmasında solvent olarak kerosin, 2-oktanol, amil asetat, 2-oktanol-CHCl₃ çözeltileri kullanılmıştır. Bu yöntem yüksek pH'lerde kateşolün oksidasyonu önlenmesi için azot atmosferinde çalışma zorunluluğunun olması nedeniyle oldukça zahmetlidir.

Borun solvent ekstraksiyonu yöntemi ile giderilmesi üzerindeki çalışmalar, genellikle MgCl₂ çözeltilerinden temizlenmesi amacına yöneliktir. Bu yüzden sulama sularında istenilen vasıflara uygunluğu uygun olmayabilir.

2.5.3 Ters Osmoz ve Nanofiltrasyon

Geffen vd. [18]; mannitol ile bor kompleksleşme mekanizmasını ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemi ile incelemişlerdir. Mannitol fazlası kullanıldığında pH'a bağlı olarak 2,2-di-borat esterleri ve bazı monoborat esterleri oluşmuş ve bu da pH 9'da nanofiltrasyon yoluyla bor giderim verimini %90'a yükseltmiştir. Daha yüksek bazal giderme kabiliyetine sahip deniz suyu-ters osmoz membranları pH 9'da mannitolle kompleks oluşturmuş ve borun yaklaşık %97'si giderilmiştir. Mannitolün seçilme sebebi, yüksek denge sabitine sahip olması ve içme suyuna uyumluluğudur. Kompleksin ayrıştırılması için nanofiltrasyonun kullanılma sebebi ise, ayrıştırma yöntemine bağlı olarak değişen, giderilen bor içerikli maddelerin molekül ağırlığı ve elektrik yükü gibi özelliklerinin kolayca incelenebilmesidir.

Meng vd. [19]; membran prosesiyle bor giderimini incelemişlerdir. Çalışmada yeni bir kompleks membran glycopolymer (PGAMA) membranı kullanılmıştır. Çalışma 30 °C sıcaklıkta ve başlangıç bor konsantrasyonu 5–300 mg/L aralığında olmak üzere farklıkoşullarda gerçekleştirilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich modelleri uygulanarak adsorpsiyon eğrileri çizilmiş ve sonuç olarak pH9,0'da bor giderim kapasitesinin 6 mg/cm³ olduğu tespit edilmiştir.

Dydo vd. [20]; BW–30, TW–30, NF–90 ve NF–45 membranları kullanarak bor giderimi incelenmiştir. Çalışmada 25,5 ppm bor içeren çözeltisi kullanılmıştır. pH ve membran yapısının bor giderimine oldukça yüksek etkiye sahip olduğu bulunmuştur. BW–30 membranı ile en yüksek giderimi elde etmiş (%99) ve iki ya da üç kademeli ters osmoz

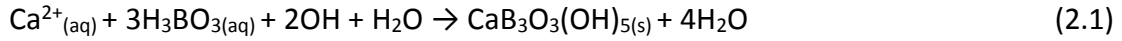
ve nanofiltrasyon sistemiyle pH 11'de yüksek bor giderimi gerçekleştirebileceği bulunmuştur.

2.5.4 Elektrodiyaliz

Oren vd. [21]; modifiye anyon değiştirici membran kullanarak tuzu giderilmiş deniz suyundan bor giderimini incelemiş ve elektrodiyaliz hücrelerini daha verimli şekilde çalıştırmayı hedeflemişlerdir. Katyon ve anyon değişimi boşluklarıyla dolu bir elektrodiyaliz hücresi kullanılarak, katyonik ve anyonik boşlukların yerleşimi değiştirilerek farklı bor giderme verimleri gözlemlenmiştir. Katyonik ve anyonik boşlukları sırasıyla katyon ve anyon değişimi membranlarıyla sıkı temasta bulunacak şekilde yapılan ayırma işleminde yaklaşık %60 bor giderme verimi elde edilirken, katyonik ve anyonik boşluklar yer değiştirilerek yapılan ayırma işleminde %80 bor giderme verimine ulaşılmıştır. Bunun nedeni, borik asidin borat iyonuna dönüşmesi için gerekli olan yüksek pH değerlerine ancak bu değişim sayesinde ulaşabilmesi şeklinde bildirilmiştir. Fakat yöntemde, yüksek bor giderme verimi elektrodiyalizin toplam veriminde düşüşe neden olmaktadır. Sonuç olarak araştırmacılar; yüksek bor giderim veriminin sağlanması için tuz seviyesinin oldukça düşük değerlere indirilmesi gerektiğinin ve bu durumun yüksek enerji tüketimine neden olacağını gözlemlenmişlerdir.

2.5.5 Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme atıksulardan kirleticilerin giderimi için yaygın kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, atık sularda bulunan metal iyonları, çözeltiye kalsiyum, magnezyum, sodyum ve amonyum karbonatlar; sodyum bikarbonat veya sodyum hidroksit gibi çöktürücülerin uygun pH'da eklenmesiyle çözünmeyen karbonatları ve hidroksitleri haline dönüştürülürler. Bu tip çöktürücülerin kullanımı durumunda giderim maliyetleri çok ucuz olmaktadır. Bu şekilde elde edilen metal karbonat ve metal hidroksit çökelekleri dekantasyon veya filtrasyonla sulu ortamdan uzaklaştırılabilir veya deşiştirilebilirler [22]. Eşitlik (2.1)'de gösterildiği gibi kalsiyum hidroksit kullanılarak borik asit kalsiyum–borat oluşturarak çöktürülmekte ve yüksek giderim verimi ile bor çözeltiden uzaklaştırılmaktadır.



Tadenuma vd. [23]; magnezyum içeren atık çözeltilerin aktive edilmiş alüminyum oksit (Al_2O_3) ile muamele edilmesini önermektedirler. 17 °C'de yapılan deneylerine göre, adsorblanan bor miktarı, bor konsantrasyonunun 1,3 üssüne göre değişmektedir. Sıcaklık adsorbsiyon etkisini zayıflatmaktadır. Aynı sıcaklıkta 340 ppm bor içeren bir çözeltiden %91 verimle bor giderildiği de belirtilmektedir [24].

Sugasaka, Fujii ve Nimiya [25]; aktif karbon üzerine çöktürülmüş Demir (Fe), Alüminyum (Al), Crom (Cr), Magan (Mn), Bakır (Cu) gibi metal hidroksitlerinin ve oksitlerinin, çözeltilerinden metal iyonlarını adsorbladığını tespit etmişlerdir. Örneğin Krom hidroksit ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) çökeltisi Vanadyum (V), Nikel (Ni), Kalay (Sn); aynı şekilde $\text{Fe}(\text{OH})_x$ ise Vanadyum (V), Berilyum (Br), Stronsiyum (Sr) yanında bor da adsorblayabilmektedir.

Efendiv ve Rzazade [26]; magnezyum oksidin (MgO) Bor için etkin bir adsorban olduğu, litresinde 7 gram bor içeren bir çözeltiden % 18 B_2O_3 içeren bir çözelti elde edilebileceği tespit etmişlerdir.

Shoiketh, Sdogubenka ve Karasit [27]; 1,15:1 mol oranında hazırlanmış ve 450 °C de kavrulmuş bir magnezit–kalsiyum hidroksit karışımının litresinde 1,2 gram bor içeren çözeltilerden 50 °C de ve %60 oranında bor çektiğini belirtmektedirler. Süspansiyon sıvı/katı oranı 2 iken karbonatlanması ile litrede 1,1–1,3 gram bor içeren çözeltilerin elde edildiği de ayrıca bildirilmektedir.

Sheremetowa'a [28] göre; 2–2,5 ppm bor içeren Karadeniz sularında $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ile pH 4–9,5 arasında %50–62 verimle bor çekme imkanı vardır. Bor konsantrasyonunun iki katına çıkması bu oranı bütün pH aralığında % 15 arttırmaktadır. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ miktarının artırılması da çekilen bor miktarını yükseltmekle birlikte, çekilebilen bor yüzdeleri gittikçe düşmektedir. %99'lük giderim altı kez muamele edilmesiyle elde edilebilmektedir.

Rybinin vd. [29]; Karadeniz sularını $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ile muamele ederek silis ve bor giderilmesini incelemişlerdir. Sonuçlarına göre pH=7 de silis litrede 400 mikrogramdan 20–60 mikrograma düşmektedir. Aynı zamanda 1 gram ZrO_2 başına 8 mg B_2O_3 de beraberce adsorblanmaktadır.

Bor'ca fakir kil türleri üzerinde yapılan araştırmaya göre [30]; illit ve klorit tipi killer zaman sıcaklık, pH ve konsantrasyona bağlı olarak bor tutmaktadır. Tutulma tersinir değildir. pH'nın etkisi fazla olmamakla beraber asidik pH daha avantajlıdır ve 80 °C'de adsorblanan miktar 4–5 kat yükselmektedir.

Çalışmalardan anlaşıldığı gibi birlikte çöktürme yöntemine dayanan işlemler genelde yüksek konsantrasyonlu sulara tatbik edilebilmektedir ve giderilen bor miktarı da yüksek değildir ve ikincil bir arıtma işlemine tabi tutulmalıdır.

2.5.6 Adsorpsiyon

Bahsedilen yöntemler içinde etkili, ekonomik açıdan uygun ve uygulanması kolay olan yöntem adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir veya birden fazla iyon ya da moleküllerin birikmesi ve konsantrasyonlarının artması olarak tanımlanır. Bu ara yüzey ve temas yüzeyleri; sıvı–sıvı, sıvı–katı, sıvı–gaz ve katı–gaz şeklinde olabilmektedir [31], [32]. Sorpsiyon terimi; adsorpsiyon ve absorpsiyonun aynı anda meydana geldiği ya da birbirlerinden ayırt edilemediği durumlarda kullanılmaktadır [33].

Adsorpsiyon; atom, iyon veya molekül şeklindeki adsorbatlar ile adsorban arasındaki çekim kuvvetlerinden meydana gelmekte olup fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki çeşide ayrılmaktadır. Bu çekim kuvvetleri fiziksel adsorpsiyonda uzun mesafeli fakat zayıf Van der Waals bağları şeklindeyken kimyasal adsorpsiyonlarda ise adsorbat ile adsorban arasında kimyasal reaksiyon oluşması, elektron alış verişi olması sonucunda meydana gelir [34].

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır ve termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon); adsorban ile adsorbatın reaktivitesine göre değişmekte ve adsorbe edilen moleküller adsorban yüzeyindeki aktif bölgelere bağlanmaktadır [31]. Kemisorpsiyon belirli bir aktivasyon enerjisi gerektiren yavaş bir prosestir [35]. Fiziksel adsorpsiyona kıyasla kimyasal adsorpsiyonun rejenerasyonu (desorbsiyonu) oldukça güç ve tersinmez olarak bilinmektedir.

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı (monomoleküler) iken fiziksel adsorpsiyon yüksek relatif basınçlarda çok tabakalı (multimoleküler) olabilir [31], [35]. Kimyasal adsorpsiyon moleküllerin katı yüzeye tutunmasında elektron değişimi ve paylaşımı, radikal oluşumu ya da kompleks oluşumu gibi kuvvetler etkili olduğunda gerçekleşir. Yüzey kompleksleri iki farklı konfigürasyonda meydana gelebilir. Sulu çözeltilerde dış-küre yüzey kompleks oluşumu; su molekülünün adsorbat ile adsorban yüzeyi arasındaki bağ yapısına katılmasıyla gerçekleşen hızlı bir süreçtir. Dış-küre kompleks oluşumu, elektrostatik etkileşimler nedeniyle, iyonik veya kovalent bağ içeren iç-küre yüzey komplekslerine göre daha zayıftır [36].

Recepoğlu ve Beker [37] tarafından Kızıldere jeotermal atık sularından bor giderimi çalışılmış ve bor seçici reçinesi Amberlite IRA 743 kullanılmıştır. Reçine amin içermeyen formunda kullanılmış ve yüksek HCO_3^- içeriği ve yüksek pH (8,9)'ün giderim için optimum koşullar olduğu belirlenmiştir.

Ay vd. [38]; hidrotalsit benzeri bileşikler ($\text{Mg-Al-NO}_3\text{-HT}$) sentezleyerek yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip malzeme elde ederek sulu çözeltilerden anyonik kirleticilerin giderilmesinde %95'in üzerinde verim elde edilmiştir. 400 °C'de kalsinasyon bor giderme veriminde önemli bir değişikliğe yol açmamıştır. Optimum adsorban miktarı (6 g) ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi (20 mg/g), kalsine edilmiş ve edilmemiş örneklerde hemen hemen aynı bulunmuştur.

Seki vd. [39]; Al_2O_3 esaslı malzemeler (Sira 30 ve Pural) kullanarak bor giderimi incelemişlerdir. Çalışma 25, 40 °C sıcaklıklarda, 5,7 ve 9,5 pH'larda sıcaklığın ve pH'in etkileri incelenmiş ve bor analizi Azometin-H yöntemi ile yapılmış ve Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleri uygulanarak adsorpsiyon eğrileri çizilmiştir. Adsorpsiyon 200 rpm hızında 3 saat olarak gerçekleşmiştir. Sonuç olarak bor çözeltilerinde adsorbe miktarının düşük olduğu bulunmuştur ve sıcaklık 40 °C, pH ise 9,5 olduğunda adsorbe daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Öztürk ve Kavak [40]; sepiolit ve aktif sepiolit kullanılarak sulu çözeltilerden kesikli ve sürekli adsorpsiyon yöntemi araştırılmıştır. Bor giderimini etkileyen çeşitli parametrelerin etkileri ise deney tasarımı kullanılarak belirlenmiştir. Maksimum bor giderimi her iki adsorbanla da pH 10 ve 20 °C'de elde edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon

kapasiteleri sepiolit ve aktif sepiolit için sırasıyla 96,15 ve 178,57 mg/g olarak bulunmuştur. Kolonun karakteristik parametrelerini belirlemek için deneysel verilere Thomas ve Yoon–Nelson modelleri uygulanmıştır

Çengelolu vd. [41]; kızıl çamur kullanarak sulu çözeltilerden bor giderimi incelemişlerdir. Kesikli sistemde yapılan çalışmada başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı, temas süresi ve pH gibi deneysel parametrelerin bor giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Deneyler sonucunda, sistemin dengeye ulaşma süresinin 20 dakika olduğu, ilk 20 dakikada bor gideriminin zamanla artıp daha sonra sabitlendiği, bor gideriminin pH 2 ile 7 arasında çok az değişiklik gösterdiği ve adsorban miktarı arttıkça adsorplanan bor miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

Soto vd. [42]; magnezyum oksit kullanılarak bor giderimi araştırmışlardır. Çalışma 20; 30; 50; 70 °C sıcaklıklarda, pH ise 5,5; 7,5; 9,5; 10,5'lerde gerçekleştirilmiş ve bor konsantrasyonu Azometin–H yöntemi ile tayin edilmiştir. Çalışmada 50; 500 mg/L'lerde hazırlanmış olan H₃BO₃ çözeltileri 200 devir/dak hızında 24 saat çalkalanmıştır. Sonuç olarak en yüksek bor giderimi 25 °C sıcaklığında ve 9,5; 10,5 pH'lerinde %98,94 borun giderildiği saptanmıştır.

2.5.7 İyon Değişimi

İyon değişimi adsorpsiyonunda ise; çözülmüş madde ile yüzey arasındaki elektriksel çekim meydana gelmektedir. İyon değişimi bu sınıfa dâhil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan çözülmüş madde ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. İyon değişimi yöntemi ise özel hazırlanmış reçinelerle çalışılan adsorpsiyon yöntemidir. Günümüzde farklı elementlerin adsorbe edilmesi için özel reçine üreterek daha yüksek kapasite elde edilmesi çokça çalışılmakta olan araştırma konusudur.

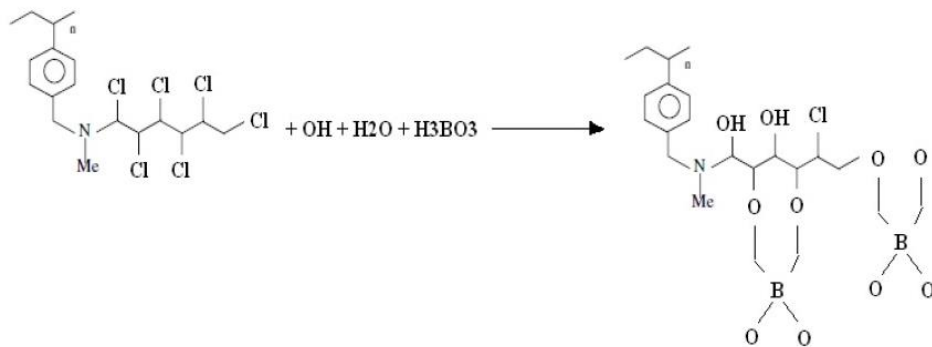
İyon değişimi adsorpsiyonu ile bor giderimi literatürde oldukça incelenmiş ve bor gideriminde etkin bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır [9]. Bor için özel iyon değiştirici olarak bilenen Amberlite IRA 743 kullanılarak yapılan; Beker [12], Boncukçuoğlu vd. [43], Hwang vd. [44] çalışmalarda ortak olarak pH, sıcaklık ve bor konsantrasyon etkileri incelenmiştir.

Yılmaz vd. [45]; Amberlite IRA-743 bor seçici reçine kullanarak yaptıkları sürekli sistem çalışmalarında, bor giderme veriminin reçine miktarı arttıkça arttığı, çözeltinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça azaldığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışıyla bor sorpsiyon kinetiğinin hızlandığı ve atık sudan %99 verimle bor gideriminin elde edildiği bildirilmiştir.

Kabay ve arkadaşları [46]; Diaion CRB 02 ticari bor reçinesi ile Kızıldere Jeotermal Güç İstasyonu atık suyundan bor giderimini incelemiş ve reçinenin 10 kez kullanımla performansı ölçülmüştür. Kolon reaktörde reçine kapasitesi 20 mg-bor/L konsantrasyonuna sahip atık su için 2,91-1,86 mg-bor/g-reçine aralığında değişmiştir. Kolon kullanım verimi %63,1-64,3 aralığında hesaplanmıştır.

Köse vd. [47]; kuvvetli bazik reçine (Dowex 2x8) ile bor giderimini incelemişler ve reçinenin maksimum kolon kapasitesini 13,94 mg-bor/g-reçine olarak hesaplamışlardır. Ayrıca reçinenin kolon kullanım verimi %88-93 aralığında ve rejenerasyon verimi %97-71 aralığında hesaplanmıştır.

Kabay vd. [48]; Diaion CRB 02 ve Purolite S 108 isimli reçineler ile jeotermal sudan bor giderimini araştırmışlardır. İyon şiddetinin reçinelerin bor giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Diaion CRB 02 isimli reçinenin bor giderimi CaCl₂ konsantrasyonu ile azalırken Purolite S 108 isimli reçinenin bor giderimi artmıştır ve her iki reçinesinde bor giderimi NaCl konsantrasyonu ile azalmıştır. Reçinelerin her ikisi içinde pH 3'ten sonra giderim verimi pH 7'ye kadar sabit iken 7'den sonra Diaion CRB 02 isimli reçinenin kapasitesi düşmüştür. Her iki reçine içinde optimum giderim zamanı 6 saat olarak bulunmuştur. Şekil 2.2'de Purolite S 108 ve borik asit arasındaki reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Purolite S108 ve borik asit arasındaki reaksiyon

Şahin [49]; bor endüstrisi atık suyundan bor giderimini ve modellenmesini Amberlite XE 243 isimli reçine ile incelemiştir. Sürekli sistemde gerçekleştirilen kolon çalışmasında reçine üzerine bor adsorpsiyonunun üstel bir fonksiyona uyduğu belirtilmiştir.

Boncukçuoğlu vd. [43]; Amberlite IRA 743 isimli bor reçinesi ile atık sudan bor giderimini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada reçine miktarının, bor konsantrasyonunun, karıştırma hızının ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Artan reçine miktarı ile bor giderim verimi artarken artan bor konsantrasyonu ile bor giderim verimi azalmıştır ayrıca karıştırma hızı ve sıcaklığın önemli bir etkisi olmamıştır.

Hwang vd. [44]; Amberlite IRA 743 isimli reçine ile bor adsorpsiyonunu kolon reaktörde reçine miktarı, başlangıç pH, sıcaklık ve bor konsantrasyonunun etkisini incelenmişlerdir. Reçine ile bor giderim verimi artan konsantrasyon ile azalmış ve artan sıcaklık ile arttığı gözlenmiştir. Çalışılan pH değerleri 4; 7; 8,5; 11'dir ve optimum pH değeri 8,5 olarak hesaplanmıştır.

Matejka vd. [50]; Purolite D 4123 isimli bor reçinesi ile ters osmoz süzüntü suyundan bor giderimini incelemişler ve kapasite değerlerinin lifimsi bor adsorplayıcı reçineler ile karşılaştırmışlardır. Lifimsi adsorplayıcıların boru iyon değiştirici reçineden daha hızlı adsorpladığı tespit edilmiştir. DS-247pp, DS-248pp ve DS-248v isimli lifimsi adsorplayıcıların kapasiteleri sırasıyla 1; 1,2; 1,2 mol/kg olarak verilmektedir.

2.5.8 Bor Giderim Yöntemlerinin Değerlendirilmesi

Bor metal ve ametal arasındaki bir özelliğe sahip element olduğu için bor ile kirlenmiş sulardan giderimi oldukça zordur. Bor giderim yöntemleri içinde adsorpsiyon, membran ve elektrokoagülasyon yöntemleri diğer yöntemlere göre daha yüksek giderim yüzdelerine sahiptir. Membran ve elektrokoagülasyon yöntemleri yüksek giderime sahip olmalarına rağmen büyük ölçekli tesislerde ekonomik olmadığından dolayı uygulanması güçtür.

Literatürde; seryum oksit, magnezyum oksit, sepiolit, Alümina, uçucu kül ve cüruf gibi inorganik adsorban ve Amberlite IRA 743, Diaion CRB 02, Amberlite XE 243, Dowex 2×8, Dowex-XUS, Purolite S 108 ve Purolite D 4123 gibi organik iyon değiştiriciler ile bor giderimi incelenmiştir [12], [51]. Karşılaştırma yapıldığında düşük konsantrasyonlarda

(<100 ppm) inorganik adsorbanların bor giderim veriminin özel hazırlanmış organik iyon değiştirici adsorban'a göre düşük olduğu bilinmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda (>500 ppm) ise aktif sepiolit gibi inorganik adsorbanların bor giderim kapasitesi daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ancak yeryüzünde bor ile kirlenmiş su veya yer altı sularının en yüksek bor konsantrasyonunun 100 ppm olduğu bilinmekte olan çevremizi referans aldığımızda düşük konsantrasyonlarda kirlenmiş (<100 ppm) sulardan bor giderimi istenmektedir.

Bundan dolayı özel iyon değiştirici adsorbanlar çevredeki bor kirliliği için en ideal adsorban olarak seçilebilir ve iyon değişimi adsorpsiyon yöntemi sanayide kullanılabilmesi n görülmektedir. Bu çalışmada; vinil–benzil–klorür (VBC) ile glisidil metakrilat (GMA) polimeri N–metil–D–glukamin ile modifiye edilerek VBC–NMG reçinesini; polivinil klorür glisidil metakrilat polimerinin glisidol ile modifikasyonu ile GMA–PVC reçinesi elde edilmiş ve bor adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır.

3.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi; sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıyı ifade eden eğri olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen konsantrasyonuna karşı katı adsorbanın birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir.

3.1.1 Langmuir İzotermi

Irving Langmuir (1881–1957) 1916 yılında aktif karbon ile ilgili çalışmalarında katı yüzeydeki gaz adsorpsiyon fazını tanımlamak üzere ‘Langmuir adsorpsiyon izotermi’ denklemini türetmiştir. Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinde alıcı uçların (aktif merkez) bulunduğunu ve her alıcı ucun sadece bir partikül adsorplayacağı kabulüne dayanır. Böylece oluşan tabaka bir partikül kalınlığındadır ve adsorpsiyon tek bir tabakada gerçekleşmektedir. Bunun yanı sıra adsorban yüzeyindeki tüm bölgeler adsorplanan moleküllere eşit çekim kuvveti uygulamakta ve moleküller arasında etkileşim– rekabet olmamaktadır [52], [53].

Langmuir adsorpsiyon izotermi model denklemi;

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada; Q , maksimum kapasite (Langmuir izoterm sabiti); b , entalpi ile ilgili Langmuir izotermi sabiti; C_e , adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L); q_e , birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

Denklem 3.1'deki eşitlikteki her iki taraf C_e 'ye bölünürse;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{Q} \quad (3.2)$$

elde edilir. Deneysel olarak elde edilmiş $1/C_e$ değerlerine karşı çizilen $1/q_e$ grafiği bir doğru veriyorsa, adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğu söylenebilir. Elde edilen bu doğrunun eğimi ve eksen kesim noktası Langmuir izoterm sabitlerini (Q , b) vermektedir.

Webber ve Chakkravorti [54]; Langmuir izotermde adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz denge sabiti olarak bilinen ayırma faktörünü (R_L) tanımlamışlardır:

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_i) \quad (3.3)$$

Burada; b (L/mg) Langmuir sabitini ve C_i başlangıç adsorbat konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir. R_L değerleri adsorpsiyonun elverişsiz ($R_L > 1$), doğrusal ($R_L = 1$), elverişli ($0 < R_L < 1$) veya tersinmez ($R_L = 0$) olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir.

3.1.2 Freundlich İzotermi

Alman fizikokimyacı Herbert Max Finley Freundlich Langmuir denkleminin dayandığı tek tabaka modelinin aksine çok tabakalı yüzey, homojen olmayan adsorpsiyon ısı ve heterojen yüzey temellerine dayanan model denklem türetmiştir [55]. İzoterm modeli:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

şeklinde dir. K_F ve n sıcaklığa bağlı Freundlich sabitleridir. Eşitlik 3.4 lineerleştirilirse;

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (3.5)$$

elde edilir. Deneysel olarak elde edilmiş $\ln C_e$ değerlerine karşı çizilen $\ln q_e$ grafiği bir doğru veriyorsa, adsorpsiyonun Freundlich modeline uyduğu söylenebilir. Freundlich izoterm sabitleri, K_F ve n değerleri sırasıyla bu doğrunun kesim noktası ve eğiminden hesaplanabilir. Eğimden hesaplanan $1/n$ değerinin 0 ile 1 değerleri arasında olması yüzey heterojenliği hakkında bilgi vermektedir. Bu değer sifıra yaklaştıkça heterojenlik artmaktadır. $(1/n) < 1$ olduğunda kimyasal sorpsiyon ve $(1/n) > 1$ durumu sorpsiyonda adsorbat moleküllerinin birbirleriyle etkileşim içerisinde olduğunu göstermektedir [56].

3.1.3 Dubinin Raduskevich İzotermi

Langmuir ve Freundlich izotermi sorpsiyon mekanizması hakkında bilgi vermezken, Dubinin–Raduskevich (D–R) izotermi Langmuir modelinin analogu olarak türetilmiş; fakat homojen yüzey veya sabit sorpsiyon potansiyelinden ziyade heterojen yüzeyi temel alan daha geniş bir varsayım esas alır [57]. İzoterm eşitliği:

$$q_e = q_m \cdot \exp(-\beta \cdot \varepsilon^2) \quad (3.6)$$

$$\varepsilon = R.T \ln(1 + 1/C_e) \quad (3.7)$$

şeklinde dir. Eşitliklerde (3.6–3.7); q_e , birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarını (mg/g); q_m , adsorplanan maksimum madde miktarını (mg/g); R , gaz sabitini (8,314 J/mol.K); T , mutlak sıcaklığı (K); ε , Polanyi potansiyelini; β , afinite katsayısını (adsorpsiyon enerji sabiti) ifade etmektedir.

D–R izotermi genellikle heterojen yüzeyde Gauss enerji dağılımıyla adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için uygulanmaktadır [58]. Modelde hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), tek bir mol iyonun çözültide katının yüzeyine geçişi sırasındaki serbest enerji değişmesidir. E'nin büyüklüğü, adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal olarak gerçekleştiği hakkında bilgi verir [59].

E değeri 8–16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyonun iyon değişimi ile gerçekleştiği söylenebilir [60]. Ortalama adsorpsiyon enerji değeri;

$$E = \frac{I}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.8)$$

Eşitliğinde (3.8) yer alan β (afinite katsayısı) sabiti ile hesaplanmaktadır.

D–R izotermi, oldukça geniş bir konsantrasyon aralığında deneysel verileri değerlendirmede yeterli tahminlerde bulunması, sıcaklığın etkisini kapsamaması, fiziksel parametrelere dayalı olması gibi bazı avantajlara sahiptir. Fakat düşük basınçlarda Henry kanununa uymamaktadır.

3.1.4 Sips İzotermi

Freundlich denkleminde; artan basınç ve konsantrasyon ile adsorbe edilen miktarın artması ile ilgili probleminin fark edilmesiyle Sips (1948, 1950) bu artış miktarını sınırlayan Freundlich denklemine benzer bir formül sunmuştur [34].

$$q_e = \frac{q_{ms} \cdot K_s \cdot C_e^{ms}}{(1 + K_s \cdot C_e^{ms})} \quad (3.9)$$

Burada; K_s , Sips izoterm modeli sabitini (L/g); ms , model katsayısını; q_{ms} Sips maksimum sorpsiyon kapasitesini (mg/g); C_e , denge konsantrasyonu (mg/L); q_e , birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

Sips izoterm modeli düşük adsorbat konsantrasyonlarında Freundlich izotermine; yüksek konsantrasyonlarda ise Langmuir izoterm modelinin öngördüğü tek tabaka modeline yaklaşmaktadır [61].

3.1.5 Redlich–Peterson (R–P) İzotermi

Redlich–Peterson (R–P) izotermi; Langmuir ve Freundlich izotermelerinin özelliklerini taşıyan hibrid izoterm tipidir. Üç parametrelidir bu ampirik eşitlik (3.10) [62].

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{(1 + \alpha_{RP} \cdot C_e^{\beta_{RP}})} \quad (3.10)$$

Şeklinde verilir. Burada α_{RP} , K_{RP} ve β_{RP} model parametreleridir.

Modelin konsantrasyon ile payda lineer, paydada üstel fonksiyonel artış/azalma göstermesi homojen veya heterojen sistemlere uygulanabileceğini göstermektedir. Deneysel ve teorik model verileri arasındaki korrelasyon katsayısını maksimize ederek model eşitliğinde minimizasyon yapılabilir. Model denklem; yüksek konsantrasyonlarda ($\beta_{RP} \approx 0$) Freundlich izotermine; düşük konsantrasyonlarda ise ($\beta_{RP} \approx 1$) Langmuir izotermine yaklaşmaktadır.

3.1.6 Toth İzoterm

Toth, deneysel veriler ile denge adsorpsiyon verileri arasındaki hataları indirgemek için Langmuir denklemini modifiye etmiştir. Elde ettiği denklem (3.11) çok katmanlı BET adsorpsiyonuna benzeyen Langmuir izoterm modelini sınırlandıran özel bir eşitliktir.

$$q_e = \frac{q_{mT} \cdot C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^{mT} \right)^{1/mT}} \quad (3.11)$$

Eşitlikte; K_T , Toth denge sabitini; m_T , Toth model katsayısını; q_{mT} , Toth maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g); C_e , denge konsantrasyonunu (mg/L); q_e , birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

3.2 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesindeki en önemli amaç, adsorpsiyon ile ısı etkilerinin analizidir.

3.2.1 Gibbs Serbest Enerji (ΔG°), Entalpi (ΔH°) ve Entropi (ΔS°) Hesaplamaları

Adsorpsiyon entalpisi adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyi arasındaki bağın kuvvetini net bir şekilde açıklar ve adsorpsiyon termodinamiğinde önemli bir parametredir. Sabit basınç altında gerçekleşen bir reaksiyonun entalpi değeri (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyonda giren ve çıkan ürünlerin adsorpladıkları ısıya eşittir. Reaksiyona girenler reaksiyon sırasında ısı adsorpluyorsa ΔH° pozitif ve reaksiyon endotermiktir; ΔH° negatif ise ekzotermiktir [63],[64].

Genel olarak bir sistem en düşük enerji ve en yüksek entropi değerlerine ulaşma eğilimi gösterir. Entropi değişimi (ΔS°) adsorban maddenin adsorbata karşı afinitesi hakkında bilgi vermekte; ΔS° değerinin pozitif olması adsorbanın adsorbata karşı afinitesi olduğunu ve katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını; negatif olması ise yapısal herhangi bir değişikliğin olmadığını gösterir [65], [66].

Gibbs serbest enerjisi reaksiyondaki itici güçtür ve bu enerjideki değişim reaksiyonun kendiliğinden olabilirliğini tespit eder ve ΔG° ile ifade edilir. ΔG° değerleri negatif ise tepkime kendiliğinden gerçekleşir ve reaksiyon ürünlere doğru bir yönelim vardır.

Gibbs serbest enerjisindeki değişimin hesaplanabilmesi için öncelikle dağılım katsayısının hesaplanması gerekir. Adsorpsiyon teorisinde dağılım katsayısı, denge sabiti ile aynı anlama gelmekte ve adsorbatın adsorban-çözelti fazlarındaki denge konsantrasyonları olarak tanımlanmaktadır. Denge sabiti;

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (3.12)$$

eşitliğiyle (3.12) hesaplanır. Burada, C_{Ae} ; denge durumunda birim adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarını (mg/g), C_e ; denge halinde çözültideki adsorbat konsantrasyonunu (mg/g) ifade etmektedir.

Denge sabitinin (K_c) sıcaklıkla değişimi;

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (3.13)$$

Denklemden (3.13); R gaz sabitini (8,314 J/mol.K) ve T , mutlak sıcaklık (K) değerlerini gösterirken, ΔG° (kJ/mol.K) Gibbs serbest enerjisi değişimini ifade eder. Gibbs serbest enerjisi değişimi ile entalpi ve entropi değişimleri arasındaki ilişki ise;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.14)$$

denklemleriyle verilir. Eşitlikteki; ΔH° , standart entalpi (kJ/mol) ve ΔS° ise standart entropi (kJ/mol.K) değişimini gösterir. Eşitlik 3.13 ve 3.14'ün birleştirilmesiyle, Van't Hoff bağıntısı olarak bilinen;

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (3.15)$$

eşitliği (3.15) elde edilir. $1/T$ 'ye karşı çizilen $\ln K_c$ grafiği bir doğru verir ve bu doğrunun eğimi ve kesim noktasından sırasıyla, adsorpsiyon prosesinin entalpi değişimi (ΔH^o) ve entropi değişimi (ΔS^o) değerleri hesaplanabilir.

3.2.2 Aktivasyon Enerjisi

Aktivasyon enerjisi, bir tepkimenin başlayabilmesi için reaksiyona giren bileşenlerin sahip olması gereken minimum enerji miktarı olarak tanımlanır [67]. Arrhenius tarafından geliştirilen sıcaklık ile reaksiyon hız sabiti arasındaki bağıntı:

$$k = A_0 \exp(-E_a / RT) \quad (3.16)$$

şeklinde dir. Burada; k adsorpsiyon hız sabitini, A_0 reaksiyon için frekans faktörünü, E_a aktivasyon enerjisini (J/mol), R ve T değerleri ise sırasıyla gaz sabiti (8,314 J/mol.K) ve sıcaklık (K) değerlerini göstermektedir. Denklemin lineer hali (3.17);

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (3.17)$$

şeklinde yazılır. $1/T$ değerlerine karşı çizilen $\ln k$ değerleri ile elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır. Düşük aktivasyon enerjileri (5–40 kJ/mol) adsorpsiyonun difüzyon kontrollü bir proses olduğunu belirtir.

3.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği adsorbanın fiziksel veya kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişim göstermekte, dolayısıyla adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Bunun için adsorpsiyon mekanizmasında yer alan kütle transferi ve kimyasal reaksiyonlar gibi prosesleri incelemek için üretilen çeşitli kinetik modeller deneysel verilere uygulanmaktadır [68].

3.3.1 Yalancı Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği

Lagergren tarafından 1898 yılında türetilen yalancı (pseudo) birinci dereceden kinetik hız bağıntısı (3.18);

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (3.18)$$

şeklindedir. Eşitlikte q_e ve q_t sırasıyla denge ve t anındaki kapasiteleri (mg/g); k_1 , birinci derece hız sabitini (1/dk) göstermektedir. Eşitliğin (3.18) sınır koşullarda integrasyonu alınırsa denklem (3.19) elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) \cdot t \quad (3.19)$$

Denklem kullanılarak t 'ye karşı çizilen $\log(q_e - q_t)$ grafiğinin eğiminden yalancı birinci derece hız sabiti (k_1) hesaplanır.

3.3.2 Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği

Ho ve McKay tarafından geliştirilen yalancı (pseudo) ikinci dereceden kinetik modeli; adsorbat molekülleri ile adsorban arasında elektron yer değişimi veya paylaşımı ile kimyasal sorpsiyonun gerçekleştiğini kabul eder. Model Denklem 3.20 ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3.20)$$

Burada k_2 ikinci derece hız sabitini (g/mg.dk) göstermektedir. $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre denklem düzenlenirse

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (3.21)$$

bağıntısı elde edilir. Denklem lineer hale getirildiğinde;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.22)$$

şeklinde yazılır. Zamana karşı çizilen t/q_t grafiğinden q_e ve k_2 değerleri hesaplanır. Ho–McKay kinetik modelinden belirlenen hız sabitinden başlangıç sorpsiyon hızı (h , mg/g.dk) değeri Eşitlik 3.23'den hesaplanır:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3.23)$$

3.3.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli (Weber–Morris Modeli)

Adsorpsiyon sırasında gerçekleşen difüzyon prosesinin incelemek amacıyla Weber ve Morris [69] tarafından partikül içi difüzyon modeli ileri sürülmüştür. Bu model hız basamaklarını kontrol etmek için önerilmiştir. Bu mekanizmada partikül içi transfer hızı adsorban dış yüzey bölgelerinde gerçekleşen adsorpsiyondan daha yavaştır. Adsorplanan türlerin miktarı kalma zamanının fonksiyonu ile orantılı olarak değişir.

Weber–Morris partikül içi difüzyon hız sabiti, k_{id} (mg/g.dk^{0.5}) $q_t = f(t^{0.5})$ eşitliğinin lineer hale getirilmesiyle elde edilir (3.24):

$$q_t = k_{id} t^{0.5} \quad (3.24)$$

$t^{0.5}$ 'e karşı çizilen q_t eğrisinin kesim noktası sınır tabaka kalınlığı hakkında bilgi verir. Kesim noktasının büyük olması sınır tabaka difüzyon etkisinin yüksek olduğu anlamına gelir. Elde edilen grafik çoklu lineer korelasyon özellik gösterir. Birinci bölüm (ilk keskin eğri) film difüzyonu ve ikinci bölüm partikül içi difüzyonun prosesini göstermektedir.

3.3.4 Elovich Modeli

Heterojen katı yüzeylerde gazların kimyasal adsorpsiyonunu açıklamak için geliştirilen Elovich kinetik modeli Denklem 3.25 ile ifade edilmektedir:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (3.25)$$

Eşitlikte α ; başlangıç sorpsiyon hızını (mg/g.dk), β ; kimyasal sorpsiyon için gerekli yüzey aktivasyon enerjisini (g/mg) göstermektedir. Denklem $t = 0$ olduğunda $q_t = 0$ ve t zamanında $q_t = q_t$ sınır koşullarına göre düzenlenirse;

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (3.26)$$

bağıntısı elde edilir. $\ln(t)$ değerlerine karşı çizilen q_t doğrusunun eğim ve kesim noktası sırasıyla β ve α sabitlerini verir [70].

3.4 İyon Değişimi

İyon değiştiricilerle bor giderilmesinde çözeltilerdeki borla birlikte bulunan çeşitli konsantrasyonlardaki diğer iyonlar ve pH önemli etkenlerdir. Bor en iyi şekilde kuvvetli bazik anyon değiştiricilerle tutulmaktadır. İyon değiştiricilerle bor giderilmesinde öngörülen kimyasal reaksiyon mekanizması, aynı solvent ekstraksiyonunda da olduğu gibi, bor'un polihidroksi bileşiklerle yaptığı komplekslere dayanmaktadır [71].

İyon değiştiricilerle bor giderilmesi güçlüklerini açıklayabilmek için iyon değiştirme işlemlerinin temel esaslarına girilmesi gerekli gözükmektedir.

3.4.1 İyon Değiştirici Reçinelerin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

İyon değiştiriciler, değiştirilebilir anyon veya katyonlar içeren çözünmez katı maddelerdir. Bu iyonlar iyon değiştirici bir elektrolit çözeltisi ile temasa getirildiğinde aynı işaretli çözelti iyonları ile stokiyometrik olarak ekivalent miktarda yer değiştirebilirler. Değiştirilebilir katyonları içerenler katyon değiştirici, değiştirilebilir anyonları içerenler anyon değiştirici olarak adlandırılırlar. Hem anyon hem de katyon değiştirebilen iyon değiştiricilere ise amfoterik iyon değiştiriciler denir.

Katyon değiştiricilerde oluşan olay:



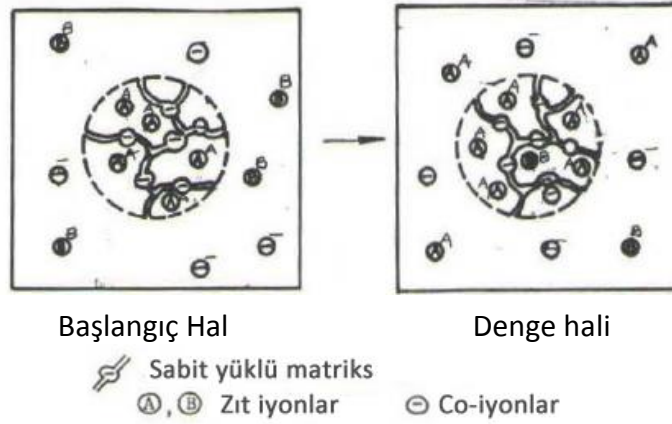
Anyon değiştiricide oluşan olay:



↓
Anyon değiştirici

şeklinde özetlenebilir. Burada X iyon değiştirici reğineyi (matrisi) ifade etmektedir.

Bu açıklamalara göre iyon değiştiriciler için geliştirilen en basit model sünger modelidir. şekil 3.1'e göre A zıt iyonlarını içeren bir iyon değiştirici B zıt iyonlarını içeren bir çözeltiye konulduğunda sistem A ve B iyonları arasındaki değişim ile bir dengeye ulaşır ve iyon değişiminin temel prensibine göre A/B iyon konsantrasyonu oranı reçine ve çözelti fazında eşit değildir.



şekil 3.1 İyon değişim şeması {B: zıt iyonlarını (counter ion) içeren çözelti içine konulmuş A: zıt iyonlarını içeren katyon değiştirici (solda). Zıt iyonlar dengeye ulaşılana kadar difüzyon ile iyon değişimi (sağda)} [12]

Her iyon değiştiricide matrise bağlı iyonik grupların bulunması da gerekmektedir. Bu sabit iyonlara eşit iyon (co-ion) adı verilir. İyon değiştiricilerin sınıflanması sabit iyonun (eşit iyonun) cinsine göre yapılır.

İyon değiştiriciler sabit iyonik gruplar taşıyan üç boyutlu çapraz bağlı bir kafese (matrise) sahiptir. Bu kafes pozitif veya negatif bir elektrik yükü fazlalığı taşır. Elektrik yükü fazlalığı zıt iyon (counter ion) denilen zıt işaretle iyonlar tarafından dengelenir. Zıt iyonlar kafes içinde serbest hareket edebilen aynı işaretleli çözelti iyonları ile değiştirebilirler.

En çok kullanılan kuvvetli asidik katyon değiştiriciler sulfonat grupları ($-\text{HSO}_3^-$) ve zayıf asidik katyon değiştiriciler karboksil grupları ($-\text{COO}^-$) içerirler. Farklı zellikli ve orta asit kuvvetli diğer katyon değiştirici reçineler ile fosforik ($-\text{PO}_3^{2-}$), fosfonik ($-\text{HPO}_2^-$), arsonik ($-\text{AsO}_3^{2-}$), selenonik (SeO_3^-) grupları bağlanarak elde edilebilirler.

Anyon değiştiriciler ilk defa zayıf bazik amino gruplu olarak yapılmıştır:

$-\text{NH}_3^+$, NH_2^+ bu gruplar kuarterinize edilerek kuaterner amonyum gruplu kuvvetli

bazik anyonik gruplar elde edilmiştir. Daha sonra $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ kuvvetli bazik

kuaterner fosfonyum grupları ve tersiyer sülfonyum grupları içeren reçineler de yapılmıştır.

3.4.1.1 Bor Seçici Reçinelerin Kimyasal Yapısı

Borik asit zayıf bir asit olduğundan tuzları ancak kuvvetli bazik ortamda bir ölçüde dissosiyeye olabilmektedir. Bir iyon değişiminin meydana gelebilmesi için gerek çözeltideki maddenin gerek reçinenin fonksiyonel gruplarının dissosiyeye olması gerektir. Zayıf bazik anyon değiştiricilerin kullanılması halinde anyonik grupların dissosiyeye olabilmesi ancak pH'ın yaklaşık 7'nin altında olması halinde mümkündür. Bor tuzlarının dissosiasyonu ise ancak pH 9'un üzerinde iken mümkün olduğundan, birçok avantajlarına rağmen zayıf bazik bir iyon değiştirici reçine ile çözeltilerden bor çekilemez.

Diğer taraftan, kuvvetli bazik reçineler kullanıldığında suyun büyük miktarda anyon içermesi nedeniyle reçine kısa sürede doyacağından rejenerasyon masrafları önemli ölçüde artacaktır.

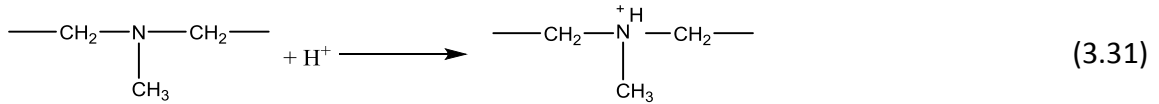
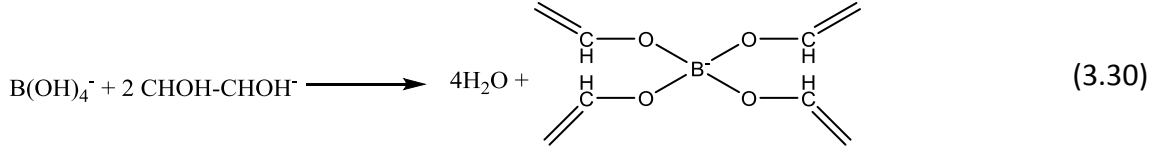
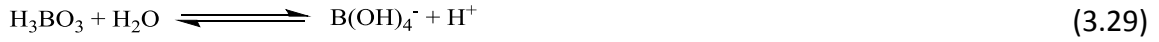
Bu nedenlerle, çözeltilerden bor giderilmesi için bor seçici reçinelerin üretilmesi yoluna gidilmiştir. Son yıllarda yapılmış çalışmalarda bor gideriminde kullanılan iyon değiştirici reçineler; Amberlite IRA 743, Diaion CRB 02, Amberlite XE 243, Dowex 2x8, Dowex-XUS, Purolite S 108 ve Purolite D 4123 olarak sayılabilir. Bor zel iyon değiştirme reçineleri adsorpsiyon olarak veya iyon değiştirici membran olarak kullanılabilir.

Çizelge 3.1 Bor gideriminde kullanılan ticari reçineler [9]

| Ticari reçine | Reçine tipi | Yapısı |
|-------------------|----------------------------------|--------|
| Diaion WA 30 | Zayıf bazik anyon değiştirici | |
| Diaion CRB 02 | şelat reçine | |
| Purolite S 108 | şelat reçine | |
| Amberlite IRA 743 | Kuvvetli bazik anyon değiştirici | |
| Dowex 2x8 | Kuvvetli bazik anyon değiştirici | |
| Dowex XUS | Zayıf bazik anyon değiştirici | |

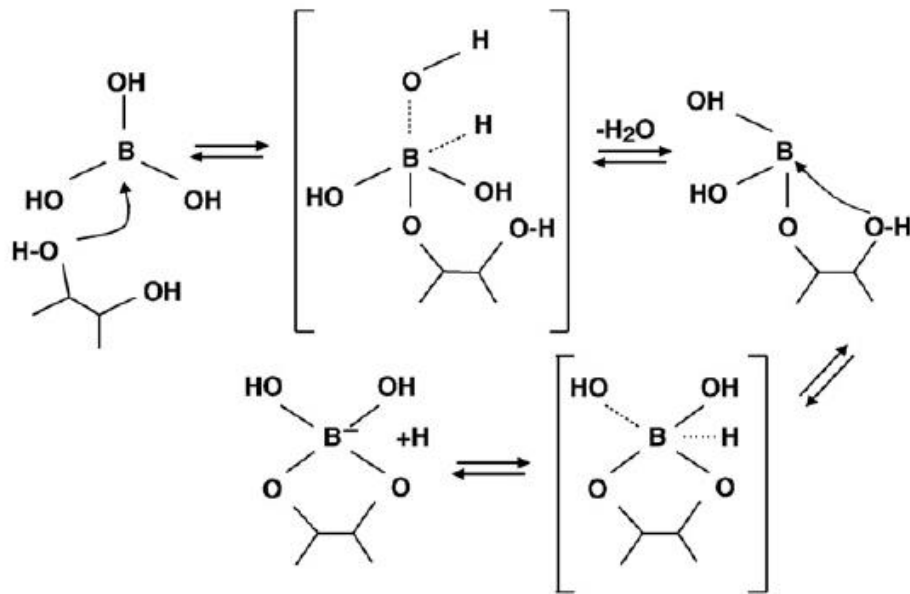
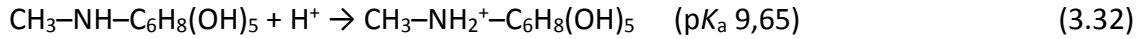
Amberlite IRA-743 klormetillenmiş bir stiren-divinilbenzen kopolimerinin N-metil-D-glukamin türevi olan kuvvetli bazik bir anyon değiştiricidir. Bor seçici reçinenin temelinde boraks iyonlarının 1,2 ve 1,3 diollerle yaptığı kompleks bileşikler yatmaktadır. İlk defa Rohm and Haas firması tarafından üretilen Amberlite IRA-743 reçinesi bu şartları yerine getiren bir iyon değiştiricidir. IRA-743, makraporöz ve kuru halde bile

kanalcıklar içeren bir iyon değiştirici reğinedir ve borik asit ile tepkimesi Eşitlik 3.29-3.31'de verilmiştir.

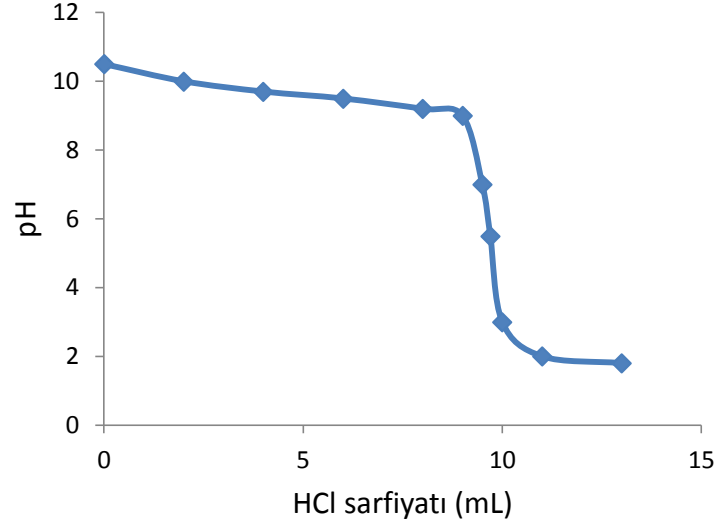


Eşitlik 3.29'de borik asit dissosiyeye olmakta, Eşitlik 3.30'de bor kompleksi oluşmakta ve Eşitlik 3.31'de amin protonlanması geręekleřmektedir [71].

Reçine 100 °C de klorhidrat yapısında birkaç saat ısıtılırsa belirli bir bozulmaya uğramaktadır. Fakat 80 °C'de birkaç gün saklanabilmektedir. Amin tipli reçinelerin genel özelliklerine uygun olarak serbest baz halinde iken termik stabilitesi düşüktür. N-Metil-D-glukamin bor bağlanma mekanizması Şekil 3.2'de gösterilmiş ve zayıf bir sekonder amin olarak aşağıdaki zayıf baz özellikleri göstermekte ve aşağıdaki eşitliğe göre protanlanmakta ayrıca HCl ile nötralizasyon eğrisi Şekil 3.3'te gösterildiği gibidir.

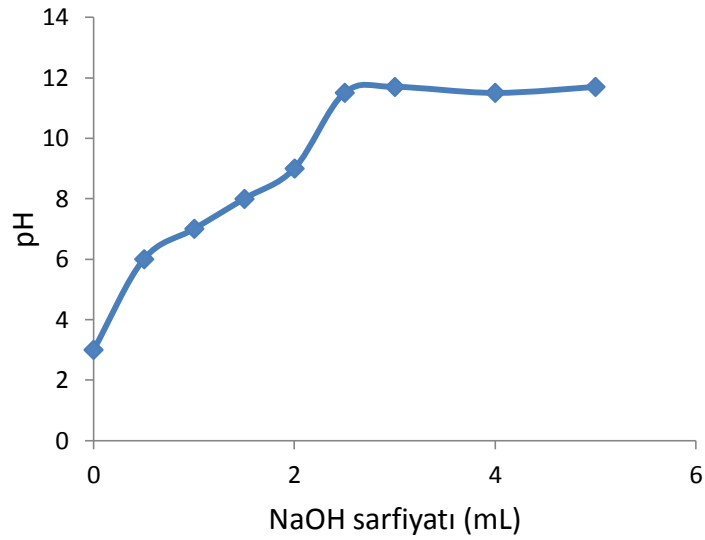


Şekil 3.2 NMG tip Şelat reçinesi ile bor bağlanma mekanizması [72]



Şekil 3.3 0,1 M NMG çözeltisinin 0,1 M HCl ile nötralizasyon eğrisi [12]

N-metil-D-glukamin reçine matrisine bağlandığında bir tersiyer amin haline gelmektedir ve bu nedenle bazlık şiddeti daha da düşük olacaktır. Bir gram klorhidrat formundaki reçinenin 0,1 M NaOH ile titrasyonu sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 3.4'de verilmiştir. Buna göre reçine ancak pH yaklaşık 7'nin altında dissosiyasyon olup ancak asidik çözeltilerden anyon değişimi yapabilir.



Şekil 3.4 Klorhidrat formundaki reçinenin 0,1 M NaOH ile titrasyonu [12]

3.4.2 İyon Değişimi ile İlgili Kapasitesi Kavramları

Bir iyon değiştirici zıt iyonlar deposu olarak düşünülürse iyon değiştiricinin önemli karakteristiği içerdiği zıt iyonların miktarıdır. Bu yüzden kapasite, belirli bir miktar iyon değiştiricinin içerdiği zıt iyon ekivalanı olarak tanımlanabilir. Kapasite veriminin amacı:

- Reçinenin karakterizasyonu
- İyon değiştirme işlemlerinin hesaplanması olabilir

İlk amaç için kapasite kavramının deneysel şartlardan bağımsız olması gerekir. Deneysel şartları değiştirildiğinde yine aynı sonuçlar elde edilebilmelidir. İkinci amaç teknik olarak gerekli olduğundan deneysel şartları önemlidir [73].

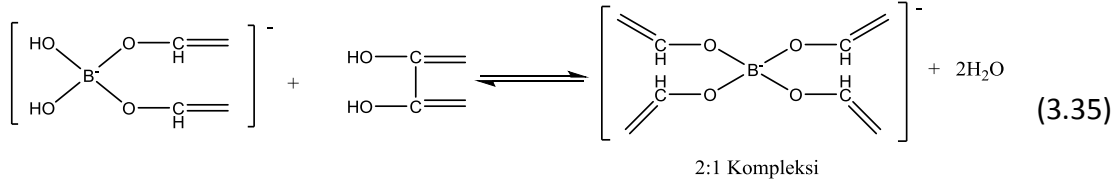
Kapasite (Maksimum kapasite veya iyon değiştirme kapasitesi), iyon değiştirici reçinenin karakterizasyonu için kullanılan belirli bir miktar reçinenin içerdiği iyonik grup sayısını belirten bir sabittir. Belirli olarak bahsedilen miktar, tamamen H^+ veya Cl^- formuna çevrilmiş, çözülmüş madde veya çözücü içermeyen bir gram maddenin ağırlığıdır. Ağırlık kapasitesi (bilimsel ağırlık kapasitesi) bir gram H^+ veya Cl^- formundaki kuru iyon değiştiricinin mili-ekivalenti olarak tanımlanır ve deneysel şartlardan bağımsızdır. Teknik hacim kapasitesi ise H^+ veya Cl^- formundaki su ile tamamen şişmiş yatağın litresi başına içerdiği iyonik grupların ekivalent sayısıdır ve deneysel şartlardan da bağımsızdır [73].

Görünür kapasite (etkin kapasite), bir gram H^+ veya Cl^- formundaki kuru iyon değiştiricinin değiştirilebilir zıt iyonlarının mili-ekivalentidir. İyonik gruplar tamamen iyonlaşmadığı zaman maksimum kapasiteden daha düşüktür ve pH, konsantrasyon gibi deneysel şartlara bağlıdır.

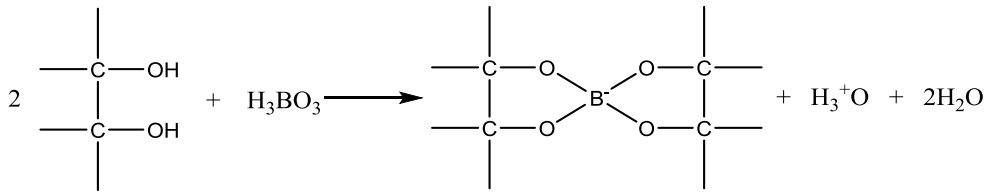
Sorpsiyon kapasitesi, belirli bir miktar iyon değiştiricisinin deneysel şartlara bağlı olarak sorpsiyonla tuttuğu çözülmüş madde miktarıdır.

Faydalı kapasite, kolon operasyonlarında seçilen işletme şartlarına bağlı olarak beslenen çözelti (influent) ile yatağın dengeye ulaşmadığı (istenilen çıkış çözeltisi konsantrasyonu) andaki kapasite olarak tanımlanır.

Dönüm noktası kapasitesi (dinamik kapasite), kolon operasyonlarında kullanılır ve işletme şartlarına bağlıdır.

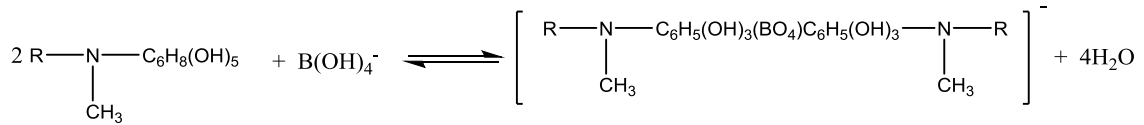


(3.33) numaralı denklemde denge sağa doğru kaymakta ve polialkol mevcudiyetinde borik asidin asitliği yükselmektedir. Reçinenin bor seçiciliği borik asidin polialkoller ile kompleks oluşturmasına dayanmaktadır. Borik asidin polialkoller ile kompleks oluşturmasına reaksiyonşekil 3.5'te verilmiştir. Reçinenin sorbit gruplarının –OH'ları ile borik asidin oluşturduğu kompleks, asitler ile parçalanır [75].



Şekil 3.5 Borik asidin polialkoller ile kompleks oluşturma reaksiyonu

Sonsuz seyreltik bor çözeltileri için kapasite 1.35 meq/g olarak verilmiştir [74]. Bu değer anyon kapasitesinin hemen hemen yarısına eşittir ve değiştirebilir glukaminyum köklerinin sayısını göstermektedir. Buna göre iki değiştirici grup için bir borik asit molekülü tutulmaktadır.

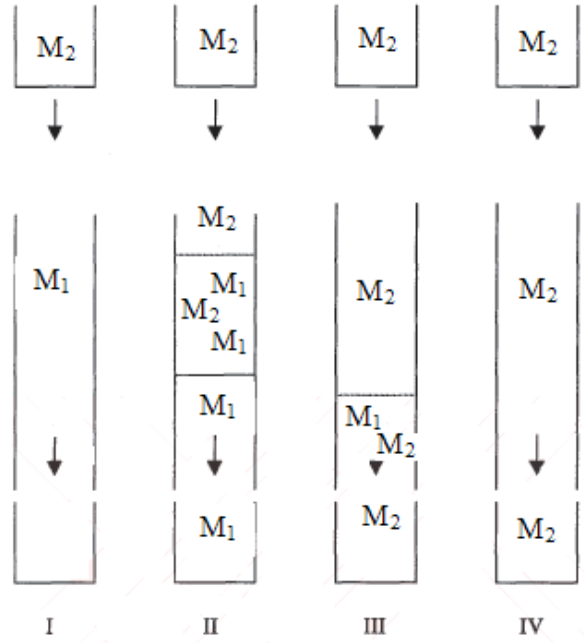


Şekil 3.6 Borik asidin reçine ile 1:2 kompleksinin oluşumu

Borik asit konsantrasyonunun artması, reçine porlarının dolması ve H₃BO₃'nin az dissosiyeye olması nedeniyle reçinenin kapasitesini arttırmaktadır. Aynı Şekil 3.6'de 1:2 kompleksinin oluşumu H₃BO₃ konsantrasyonunun artmasıyla oluşmaktadır. Bu kompleksin oluşumunu kantitatif olarak düşünülürse sonsuz seyreltik çözeltiler için kapasitenin iki katına çıkması gerekmektedir.

3.4.3 İyon Değişirme İşlemlerinde Kolon Operasyonları

Kolon yönteminde; öncelikle kolon belirli bir seviyeye kadar saf su ile doldurulur. Daha sonra iyon değiştirici kolona eklenir. İyon değiştiricinin yüzmesini engellemek için işlenecek çözelti kolonun tepesinden verilir ve böylelikle akış yönü yukarıdan aşağıya doğru olur. Şekil 3.7'de iyon değiştiricinin içerisindeki M_1 karşı iyonunun kolon tepesinden akan sıvı içerisindeki M_2 iyonlarıyla yer değiştirmesi sistemi gösterilmektedir.



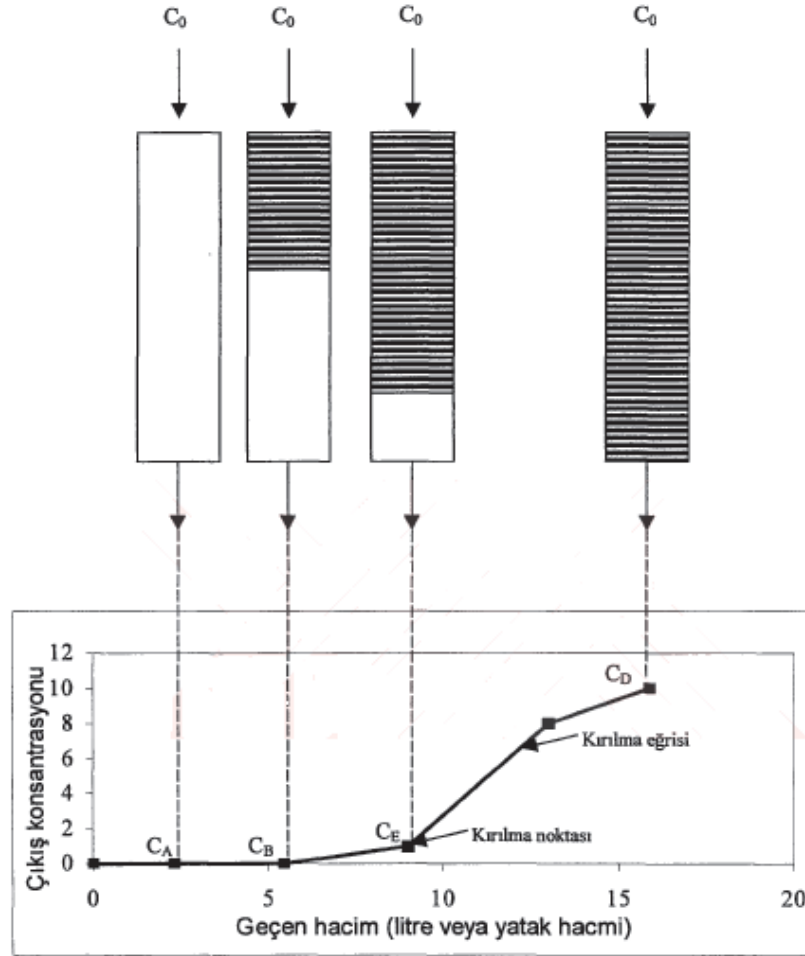
Şekil 3.7 Kolon sisteminde iyon değişim olayı

Pratikte iyon değiştiriciler çıkış suyu konsantrasyonu giriş suyu konsantrasyonu eşit olana kadar işletilmezler. İyon değiştiricinin son doyumluk değerine kadar çalıştırılması kapasitenin verimli olarak kullanılmasını da engeller.

Kolon çalışmalarında kırılma noktası (breakthrough point) önemli bir parametredir. Şekil 3.8'de tipik bir kırılma eğrisi verilmiştir. Başlangıçta iyon değiştirici kolonundan çıkış suyunda çok az miktarda kirlenici vardır. Kolondan geçirilen sıvının içindeki maddelerin çoğu iyon değiştirici yatağının üst kısımlarında tutulur. Kolondan sıvı geçirildikçe şekilde görüldüğü gibi iyon değiştirici reçine yatağı aşağı doğru dolmaya devam eder. Çıkış suyu konsantrasyonunun önceden belirlenmiş değerleri aşmasıyla kırılma gerçekleşir. Çıkış suyu konsantrasyonu C_E olduğunda kırılma noktasına ulaşılmıştır. Çıkış suyu

konsantrasyonu C_D olduğunda ise iyon değiştirici yatağı hemen hemen tükemiştir ve çıkış suyu konsantrasyonu giriş suyu konsantrasyonuna çok yakındır [76].

Farklı kirleticiler ve iyon değiştirici tipleri birbirinden farklı kırılma eğrileri oluştururlar.



Şekil 3.8 Bir iyon değiştirici için tipik kırılma eğrisi [76]

İyon değiştirici kolonları yukarıdan aşağıya doğru yüklenmesi sırasında oluşabilecek kanallaşmayı, yatak üzerinde ken kirlilikleri ve gaz kabarcıklarını gidermek amacıyla rejenerasyon öncesi ham suyun giriş yönüne ters yönde geri yıkama yapılır.

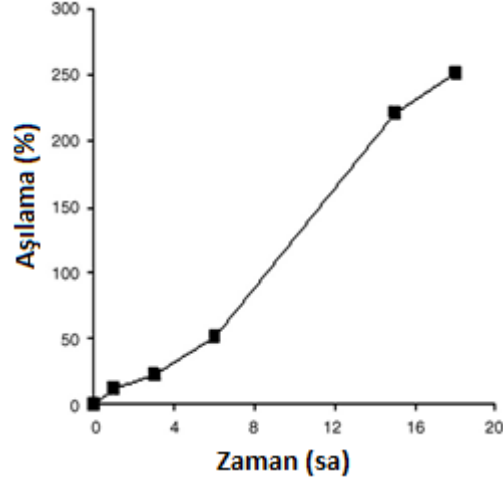
4.1 Polimer Adsorbanların Üretimi

4.1.1 VBC–NMG Polimerinin Üretimi

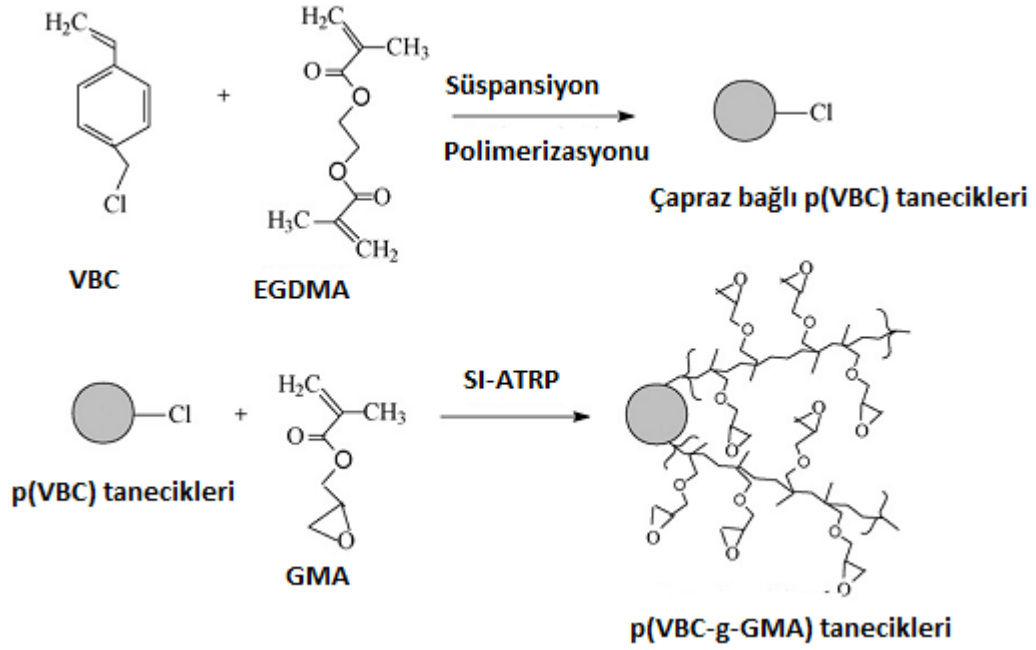
Vinil benzil klorür (VBC) monomerleri süspansiyon polimerizasyonu ile literatürde belirtilen yöntemle göre sentezlenmiştir [80]. VBC (10,0 mL; 63,8 mmol), EGDMA (3 mL; 15,6 mmol) ve azobisisobutyronitril (AIBN) (0,24 g; 1,42 mmol) toluen (15 mL) içinde çözünmüştür. Elde edilen çözelti polivinil alkol içeren saf suda bekletilmiş ve polimerizasyon 78°C'de 8 saat boyunca devam etmiştir. İşlem sonunda VBC tanecikleri vakumlu etüvde kurutulmuştur.

4.1.1.1 SI–ATRP Yöntemi ile (VBC) Taneciklerine GMA Polimerinin Aşılması

(VBC) tanecikleri; GMA (20 mL), CuBr (0,432 g), bipyridin (0,936 g) ve dioksan (10 mL) içeren cam reaktöre eklenmiştir. Polimerizasyon 65°C'de 18 saat boyunca sürdürülmüştür (Şekil 4.1). Aşılmalı VBC tanecikleri asetonla yıkanarak EDTA (10%, (w/v)) çözeltisine eklenmiştir. Elde edilen VBC–g–GMA polimerleri vakumlu etüvde kurutulmuştur. VBC-g-GMA polimeri üretim şeması Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 VBC–NMG numunesinin aşılama etkinliği [77]



Şekil 4.2 VBC-g-GMA Polimeri üretim şeması

4.1.1.2 N–Metil–D–Glukamin ile Modifikasyon

Modifikasyon öncesinde N–metil–D–glukamin (NMG) N–metil–prilodin (100 mL) içinde çözülmüştür. VBC–g–GMA polimerleri NMG çözeltisine eklenerek 10 saat karıştırılmıştır. İşlem sonunda polimerler yıkanmış ve vakumlu etüvde kurutulmuştur. Elde edilen son numune VBC–NMG olarak adlandırılmıştır.

4.1.2 GMA–PVC Polimerinin Üretimi

Polivinil klorür (PVC) %10'luk KOH ve izo–propanol alkol–su içeren çözeltiye eklenerek 10 saat reflaks altında karıştırılmıştır. Çözelti rengi koyu kahverengiye döndüğü anda reaksiyon durdurulmuş; PVC tanecikleri süzülerek sırasıyla su, etanol ve dietileter ile yıkanmış ve vakumlu etüvde kurutulmuştur.

4.1.2.1 GMA Taneciklerinin PVC Yüzeyine Graft Kopolimerizasyonu

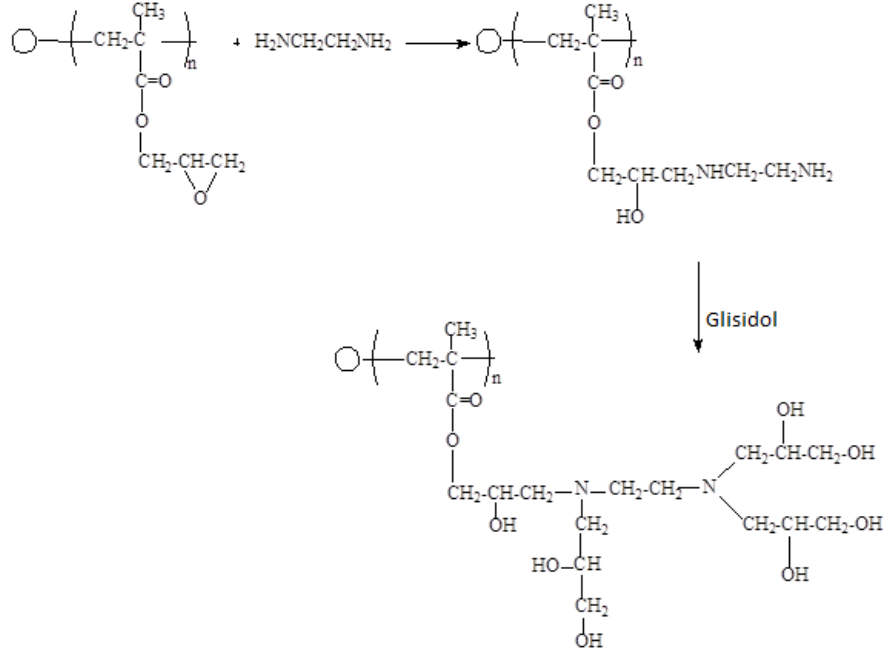
Glisidil metakrilat (GMA), çapraz bağlı PVC taneciklerine graft kopolimerizasyon yöntemiyle aşılanmıştır. 0,218 g (1,52 mmol) CuBr, 0,472 g (3,02 mmol) bipyridin ligand ve 10 mL (0,076 mol) GMA üç boyunlu reaktöre eklenmiştir. PVC tanecikleri reaktöre eklenerek reflaks altında 65°C'de 16 saat boyunca kaynatılmıştır. Süre sonunda aseton ve EDTA çözeltileri ile polimer yıkanmıştır.

4.1.2.2 GMA–G–PVC Graft Kopolimerinin Etilendiamin ile Modifikasyonu

8 g GMA–g–PVC etilendiamin içeren erlene eklenmiş ve oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra 90°C'lik yağ banyosunda 2 saat ısıtılmıştır. Reaksiyon sonunda polimerler süzülerek destile su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında vakumda 24 saat kurutulmuştur.

4.1.2.3 Amin Gruplarının Glisidol ile Modifikasyonu

Etilendiamin ile modifiye edilen numune, dimetilformamit (DMF) içerisine eklenmiş ve glisidol çözeltiye yavaşça eklenerek yağ banyosunda ısıtılmıştır. Reaksiyon sonunda polimerler destile su ile yıkanmış ve vakumda 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen son numune GMA–PVC olarak adlandırılmıştır. GMA–PVC numunesinin üretim şeması Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 GMA–PVC adsorban üretim şeması [77]

4.3 FT–IR Spektroskopisi Ölçümleri

Üretilen GMA–PVC ve VBC–NMG polimerlerinin sorpsiyon öncesi ve sonrası analizi; Perkin Elmer Spectrum One FT–IR spektrofotometresinde–ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniği kullanılarak yapılmış ve elde edilen veriler mevcut yazılım programı ile grafik hale dönüştürülmüş; değerlendirmeleri yapılmıştır. Analizler; oda sıcaklığında 450–4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında yapılmış olup numunelerin yapısındaki fonksiyonel grupların absorbands değerleri belirlenmiş ve yapı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

4.4 Bor Adsorpsiyon Deneyleri

Sorpsiyon öncesinde, H₃BO₃ kullanılarak 1000 mg/L (2000 mL) bor stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bor analizi; 1000 mg/L bor çözeltisi ve seyreltme çözeltisi olarak ultra saf su kullanılarak Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometre (Analytik Jena ContrAA 700 TR) cihazı alev bölümünde kalibrasyon oluşturularak yapılmıştır. Sorpsiyon kapasiteleri;

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (4.1)$$

formülüyle hesaplanmıştır. Burada q_e , adsorpsiyon kapasitesini (mg/g); C_i , başlangıç konsantrasyonunu (mg/L); C_e , denge konsantrasyonunu (mg/L), V ve m ise sırasıyla çözelti hacmi (L) ve adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

4.4.1 Adsorpsiyon İzoterm Deneyleri

Kesikli sistemde GMA–PVC ve VBC–NMG numuneleri ile sıcaklığın sorpsiyon kapasitesine etkisi 25; 45 ve 65 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, 20 mg/L'ye kadar olan başlangıç konsantrasyonunda ve pH 10'da çalışılmıştır. Sorpsiyon sonucu elde edilen deneysel veriler iki parametrelili Langmuir, Freundlich, Dubinin–Raduskevich ve üç parametrelili Sips, Redlich–Peterson, Toth izoterm modellerinin non–lineer (lineer olmayan) formları Statistica 8.0 yazılım programı kullanılarak uygulanmıştır.

4.4.2 Kinetik Çalışmalar

Polimerik adsorbanlar ile kinetik deneyleri 20 mg/L bor başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Her bir adsorban için adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH değeri olan pH 10,0 çalışma pH'sı olarak ayarlanmıştır. Adsorban miktarı çözültideki borun %99'unun uzaklaştırılması için gereken miktar olarak seçilmiştir. Deneyler, 130 devir/dk hızla çalkalanmakta olan çözelti karışımından belirlenen zaman aralıklarında numune alınarak gerçekleştirilmiştir. Alınan örnekler süzölmüş ve süzöntülerdeki bor konsantrasyonları AAS'de ölçölmüştür. Deneyler 25; 45 ve 65 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir.

4.4.3 Termodinamik Hesaplamalar

Borun polimerik adsorbanlar üzerine adsorpsiyona sıcaklığın etkisi incelenmiş; her bir numuneye ait Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve ortalama serbest sorpsiyon enerjisi (E) hesaplanmıştır.

4.4.4 Rejenerasyon Deneyleri

Rejenerasyon öncesinde GMA–PVC ve VBC–NMG reçineleri 20 mg/L başlangıç bor konsantrasyonundaki çözültülerle (25 mL) 24 saat boyunca doyurulmuştur. Numuneler süzgeç kâğıdından süzöldükten sonra çözültide bor analizi yapılmıştır.

Sonrasında her bir doygun numune destile su ile nöter pH'ya yıkanmış ve ayrı ayrı %5 H₂SO₄ çözeltisiyle (25 mL) kesikli yöntemde 24 saat 130 devir/dk hızla çalkalanarak rejenere edilmiştir. Süre sonunda çözeltiler süzgeç kâğıdından süzülerek süzüntüde bor analizi yapılmıştır. Elde edilen rejenerasyon yüzdelerik değęerleri Denklem (4.2) ile hesaplanmıştır.

$$(\%) \text{ Desorpsiyon} = \frac{C_{desorbe}}{C_{adsorbe}} \times 100 \quad (4.2)$$

Burada $C_{desorbe}$ ve $C_{adsorbe}$ sırasıyla rejenerant ve adsorpsiyon çözeltisindeki bor konsantrasyonlarını (mg/L) ifade etmektedir. Rejenere edilen reçinelerin bor tutma kapasitesini ve tekrar kullanılabilirliğinde kapasite performansını saptamak amacıyla tekrar sorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Rejenerasyon çalışmaları döngü şeklinde devam ettirilerek her bir döngü için rejenerasyon yüzdeleri ve kapasitedeki değışimler (4.3) incelenmiştir.

$$q_d = \frac{C_{desorbe}}{m} \times V \quad (4.3)$$

Eşitlikte; q_d , reçine üzerinden desorbe edilen bor miktarını (mg/g); m adsorban miktarını ve V rejenerant çözelti hacmini ifade etmektedir [78].

4.4.5 Sürekli Akış Yöntemiyle Bor Sorpsiyon Deneyleri

Sürekli akış sisteminde kolon deneyleri; 7,5 mm iç çap ve 8,5 cm uzunluğa sahip polietilen kolonda gerçekleştirilmiştir. pH 10'da hazırlanan bor çözeltisi ($C_i = 10$ mg/L) farklı akış hızlarında ($Q = 0,3; 0,5$ ve $0,7$ mL/dk) peristaltik pompa yardımıyla sabit yataklı kolona beslenmiştir. Kolon çıkış çözeltisi zaman ayarlı fraksiyonlu numune toplayıcısı kullanılarak ayrı ayrı tüplere toplanmış ve çözeltilerde bor analizleri yapılmıştır. Deneyler kolondan toplanan çıkış çözeltisinin konsantrasyonu giriş konsantrasyonuna eşit oluncaya kadar sürdürülmüştür. Maksimum kolon kapasitesi, $q_{toplaml}$ (mg), C_{ad} ($C_{ad} = C_i - C$) (mg/L) ile zamana (t , dk) karşı çizilen eğrinin altında kalan alan hesaplanarak bulunmuştur (Eşitlik (4.4)):

$$q_{toplam} = \frac{Q \times A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{toplam}} C_{ad} dt \quad (4.4)$$

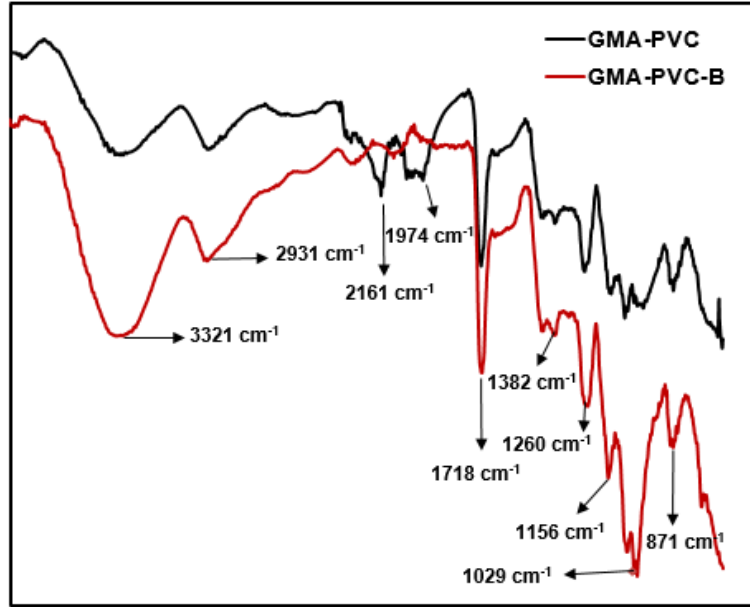
Burada; t_{total} , Q ve A sırasıyla toplam akış zamanının (dk), hacimsel akış debisi (mL/dk) ve dönüm noktası eğrisi altında kalan alanı göstermektedir [79].

DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

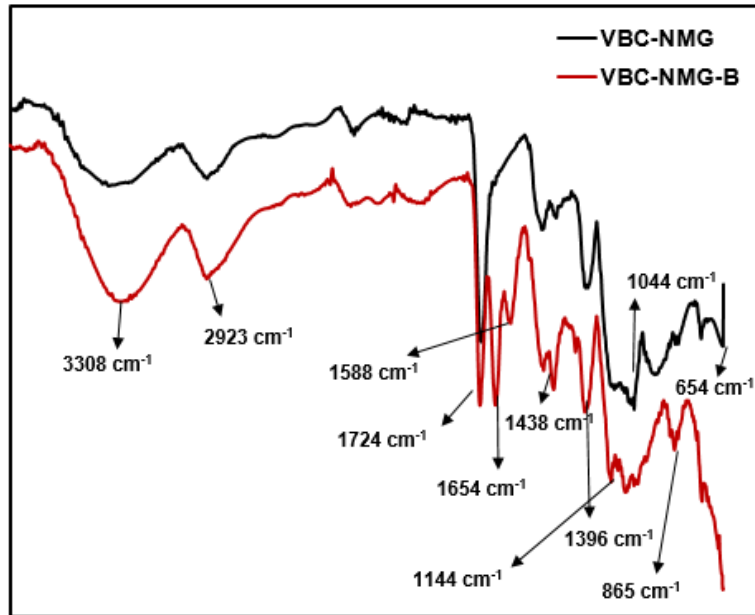
5.1 FT-IR Analizi

GMA-PVC ve VBC-NMG adsorbanlara ait sorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR grafikleri Şekil 5.1'de verilmiştir. Her iki numunenin FTIR spektrumları incelendiğinde $1500-1724\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında C-O halka titreşimleri gözlenmiştir [77]. GMA-PVC numunesi için, bor adsorpsiyon öncesi ve sonrasında epoksi halkalarının 1260 cm^{-1} dalga boyunda simetrik titreşimleri saptanmıştır. $3321-3328\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki geniş band yapıdaki OH gerilimine işaret etmektedir. GMA-PVC numunesinde $750-950\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki pikler epoksi gruplarını göstermektedir. Ayrıca VBC-NMG reçinesi için $1044-1144\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında artan C-O titreşimleri NMG'e ait beş karbonu göstermektedir [80].

Adsorpsiyon sonrası, $900-1400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda geniş bir bant spektrumu gözlenmiştir. $700-1000\text{ cm}^{-1}$ civarlarında tetrahedral bor B-O-H kırılma, trigonal B-O gerilme ve tetrahedral B-O gerilmelerin olduğu bilinmektedir. Bunun yanı sıra 1395 cm^{-1} pikinin borik asidin sulu borik asit, polimerik trigonal bor veya dış-küresel borik asit formlarına işaret etmektedir. Adsorpsiyon sonrası 1382 cm^{-1} (GMA-PVC) ve 1396 cm^{-1} (VBC-NMG) dalga boylarındaki artış yüzeydeki asimetric B-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda 1260 cm^{-1} dalga boyundaki pikin tek-dişli veya çift-dişli trigonal bor titreşimlerine işaret etmektedir.



Dalga boyu (cm^{-1})



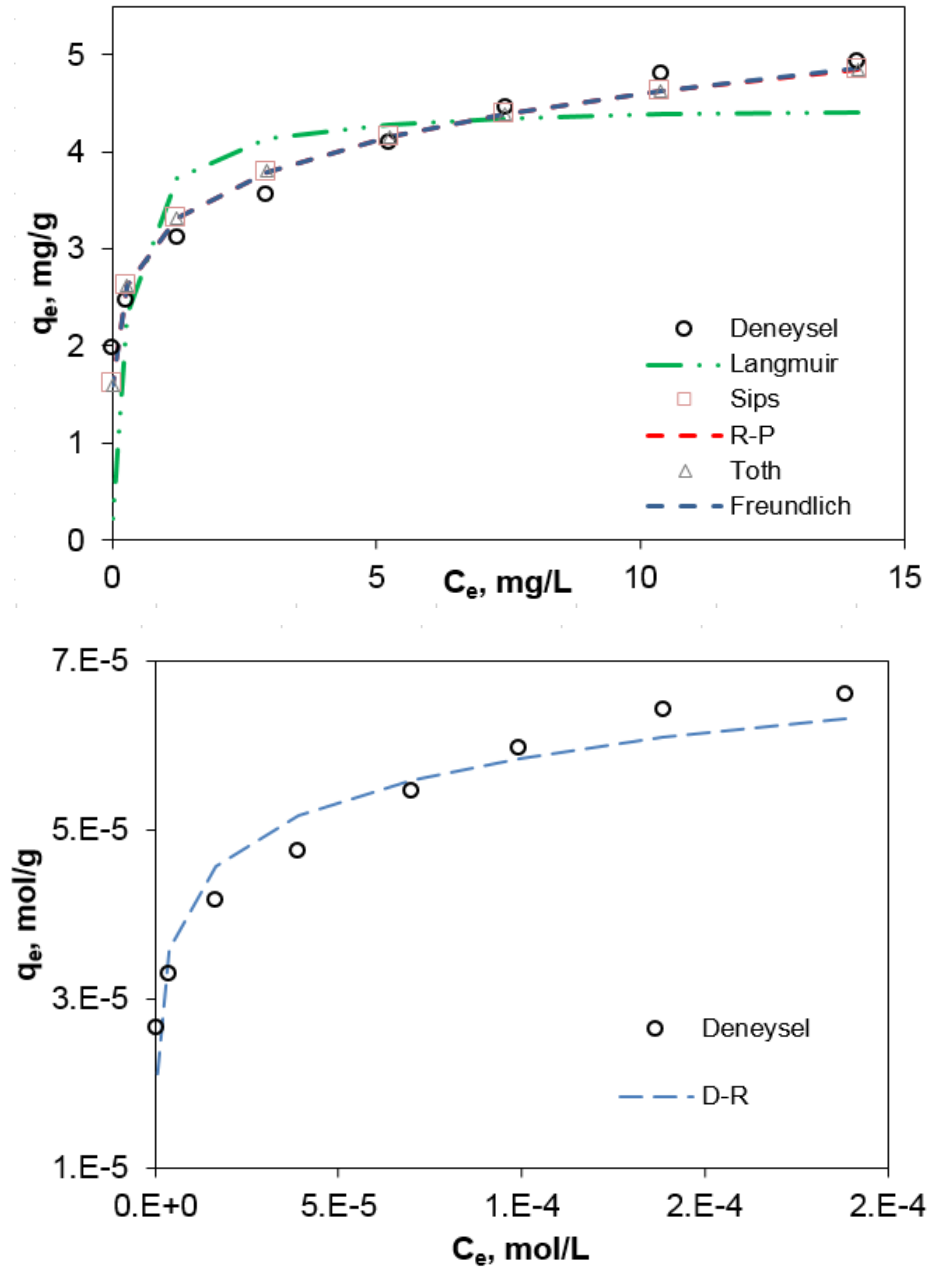
Dalga boyu (cm^{-1})

Şekil 5.1 Bor adsorpsiyon öncesi ve sonrası numunelere ait FT-IR grafiği

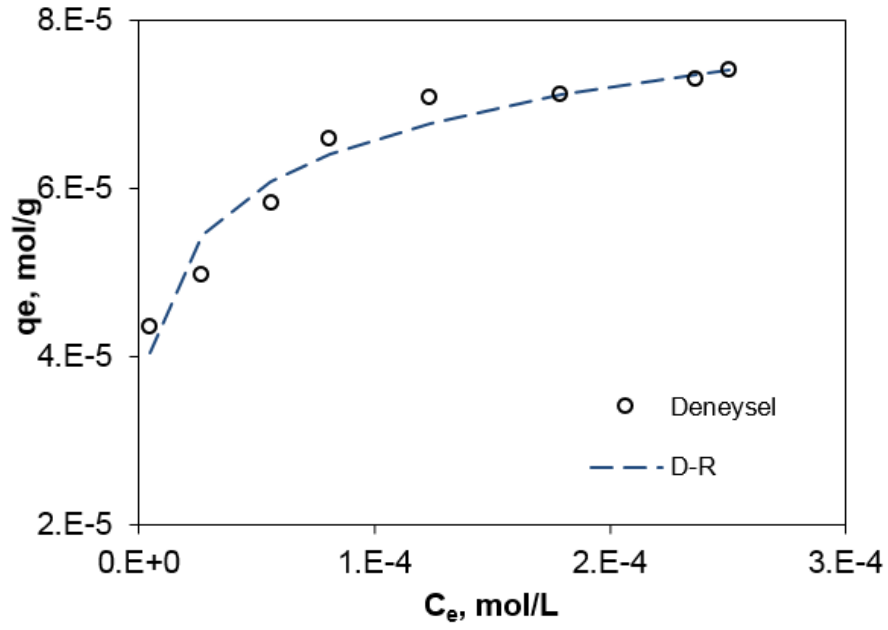
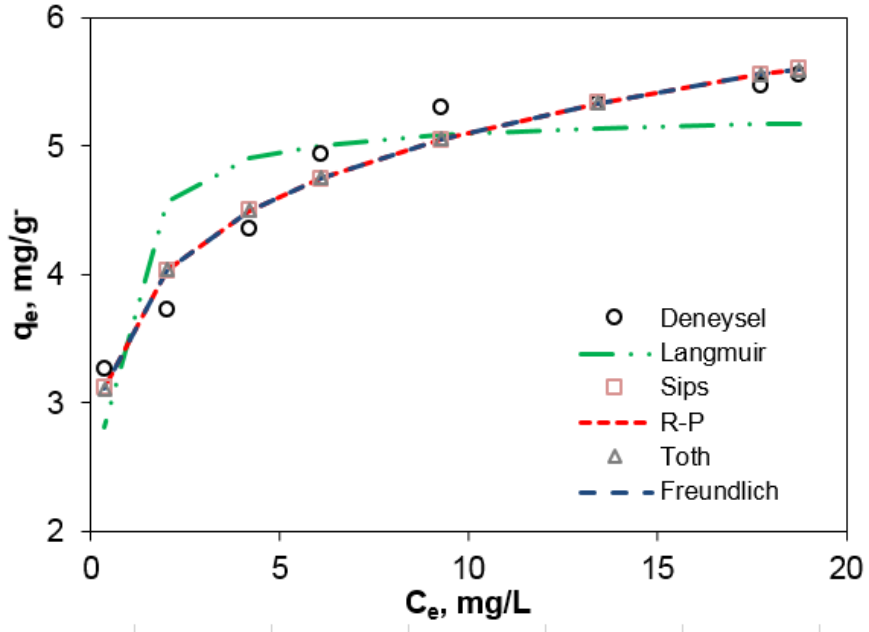
5.2 Bor Adsorpsiyonunun İzoterm Modellerine Uygulanması

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Adsorpsiyon dengesini belirlemek için sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen konsantrasyona karşı adsorbanın birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı

grafiğe geçirilir. GMA–PVC ve VBC–NMG numuneleri ile yapılan bor sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin–Raduskevich (D–R), Sips, Toth, Redlich–Peterson adsorpsiyon izotermlerine non–lineer olarak uygulanmıştır. Deneysel ve model kapasite değerlerinin grafiksel gsterimi şekil 5.2–5.3’de; model kapasite ve parametre değerleri izelge 5.1–5.2’de verilmiştir.



şekil 5.2 GMA–PVC numunesine ait izoterm modelleri (pH 10,0; C_i : 20 mg/L, 25°C)



Şekil 5.3 VBC–NMG numunesine ait izoterm modelleri (pH 10,0; C_i : 20 mg/L; 25°C)

Çizelge 5.1 GMA–PVC numunesine ait izoterm model sabitleri

| İzoterm model | | 298 K | 318 K | 338 K |
|----------------------------|-------------------|----------|----------|----------|
| <i>Langmuir</i> | Q : | 4,489 | 4,638 | 5,740 |
| | b: | 3,961 | 15,299 | 80,580 |
| | R _L : | 0,012 | 0,003 | 0,0006 |
| | R ² : | 0,783 | 0,648 | 0,488 |
| | χ^2 : | 0,302 | 0,211 | 1,044 |
| <i>Freundlich</i> | K _F : | 3,207 | 3,843 | 4,732 |
| | n: | 6,378 | 9,702 | 8,020 |
| | R ² : | 0,975 | 0,973 | 0,979 |
| | χ^2 : | 0,136 | 0,028 | 0,176 |
| <i>Dubinin–Raduskevich</i> | Q: | 1,0 E-04 | 9,4 E-05 | 1,2 E-04 |
| | β : | 1,1 E-09 | 6,7 E-10 | 6,7 E-10 |
| | R ² : | 0,993 | 0,997 | 0,987 |
| | χ^2 : | 3,6 E-06 | 6,0 E-07 | 4,0 E-06 |
| <i>Toth</i> | q _{mT} : | 2,0 E+11 | 4,0 E+07 | 7,3 E+10 |
| | K _T : | 5,412 | 8,691 | 7,048 |
| | m _T : | 0,006 | 0,006 | 0,005 |
| | R ² : | 0,963 | 0,952 | 0,937 |
| | χ^2 : | 0,141 | 0,030 | 0,182 |
| <i>Redlich-Peterson</i> | K _{RP} : | 6,9 E+09 | 2,6 E+08 | 6,7 E+09 |
| | α_{RP} : | 2,1 E+09 | 6,7 E+07 | 1,4 E+09 |
| | β_{RP} : | 0,843 | 0,896 | 0,875 |
| | R ² : | 0,965 | 0,953 | 0,939 |
| | χ^2 : | 0,135 | 0,029 | 0,176 |
| <i>Sips</i> | q _{ms} : | 2,7 E+05 | 1,4 E+10 | 1,4 E+3 |
| | K _S : | 0,001 | 0,0002 | 0,991 |
| | m _S : | 0,156 | 0,103 | 0,004 |
| | R ² : | 0,986 | 0,984 | 0,986 |
| | χ^2 : | 0,136 | 0,028 | 0,064 |

Çizelge 5.2 VBC–NMG numunesine ait izoterm model sabitleri

| İzoterm model | | 298 K | 318 K | 338 K |
|----------------------------|-------------------|----------|----------|----------|
| <i>Langmuir</i> | Q: | 5,253 | 3,000 | 2,274 |
| | b: | 3,286 | 1,958 | 3,697 |
| | R _L : | 0,014 | 0,024 | 0,013 |
| | R ² : | 0,745 | 0,860 | 0,895 |
| | χ ² : | 0,351 | 0,164 | 0,028 |
| <i>Freundlich</i> | K _F : | 3,634 | 1,936 | 1,762 |
| | n: | 6,780 | 6,091 | 10,346 |
| | R ² : | 0,963 | 0,963 | 0,961 |
| | χ ² : | 0,056 | 0,029 | 0,016 |
| <i>Dubinin–Raduskevich</i> | Q: | 1,2 E-04 | 7,3 E-05 | 4,3 E-05 |
| | β: | 1,2 E-09 | 1,1 E-09 | 6,2 E-10 |
| | R ² : | 0,997 | 0,994 | 0,974 |
| | χ ² : | 9,3 E-07 | 4,0 E-07 | 1,7 E-07 |
| <i>Toth</i> | q _{mT} : | 3,643 | 3,095 | 2,731 |
| | K _T : | 5,694 | 4,633 | 6,055 |
| | m _T : | 0,012 | 0,070 | 0,344 |
| | R ² : | 0,952 | 0,964 | 0,956 |
| | χ ² : | 0,057 | 0,030 | 0,010 |
| <i>Redlich–Peterson</i> | K _{RP} : | 1,3 E+08 | 7,5 E+05 | 20,48 |
| | α _{RP} : | 3,5 E+07 | 3,9 E+05 | 10,61 |
| | β _{RP} : | 0,852 | 0,836 | 0,936 |
| | R ² : | 0,958 | 0,967 | 0,965 |
| | χ ² : | 0,057 | 0,029 | 0,010 |
| <i>Sips</i> | q _{ms} : | 3,750 | 8,098 | 2,597 |
| | K _S : | 0,001 | 0,312 | 0,006 |
| | m _S : | 0,147 | 0,235 | 0,190 |
| | R ² : | 0,973 | 0,975 | 0,971 |
| | χ ² : | 0,056 | 0,028 | 0,016 |

Çizelge 5.1 ve 5.2 incelendiğinde; her iki numune için de Dubinin–Raduskevich izoterm modelinin yüksek R^2 ($\geq 0,990$) ve düşük χ^2 ($\leq 0,09$) değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Üç parametrelili izoterm modelleri arasında ise; Sips modelinin VBC–NMG ve GMA–PVC ile bor adsorpsiyon prosesini en iyi şekilde açıkladığı belirlenmiştir.

Langmuir modeline ait model kapasite değerleri deneysel kapasite değerlerinden daha yüksek bulunmuş; bor adsorpsiyonunun homojen yüzeyde gerçekleşmediği; D–R ve Sips modellerine göre heterojen yüzeyde gerçekleştiği kanısına varılmıştır. R^2 ve χ^2 değerleri göz önüne alındığında model uygunlukları D–R > Sips > Freundlich > Redlich–Peterson > Toth > Langmuir şeklinde sıralanabilir.

Polimer esaslı adsorbanlar (VBC–NMG ve GMA–PVC) için çalışılan tüm sıcaklık aralıklarında elde edilen Sips model katsayıları (m_s) sıfıra yakın (m_s : 0,004–0,135 aralığında) bulunmuştur. Literatüre göre [81], [82] hesaplanan m_s değerleri bor adsorpsiyonunu Freundlich izoterm teorisinin daha iyi tanımladığını göstermektedir.

5.3 Termodinamik Hesaplamalar

GMA–PVC ve VBC–NMG üzerine bor sorpsiyonu için hesaplanmış termodinamik parametreler Çizelge 5.3’de verilmiştir.

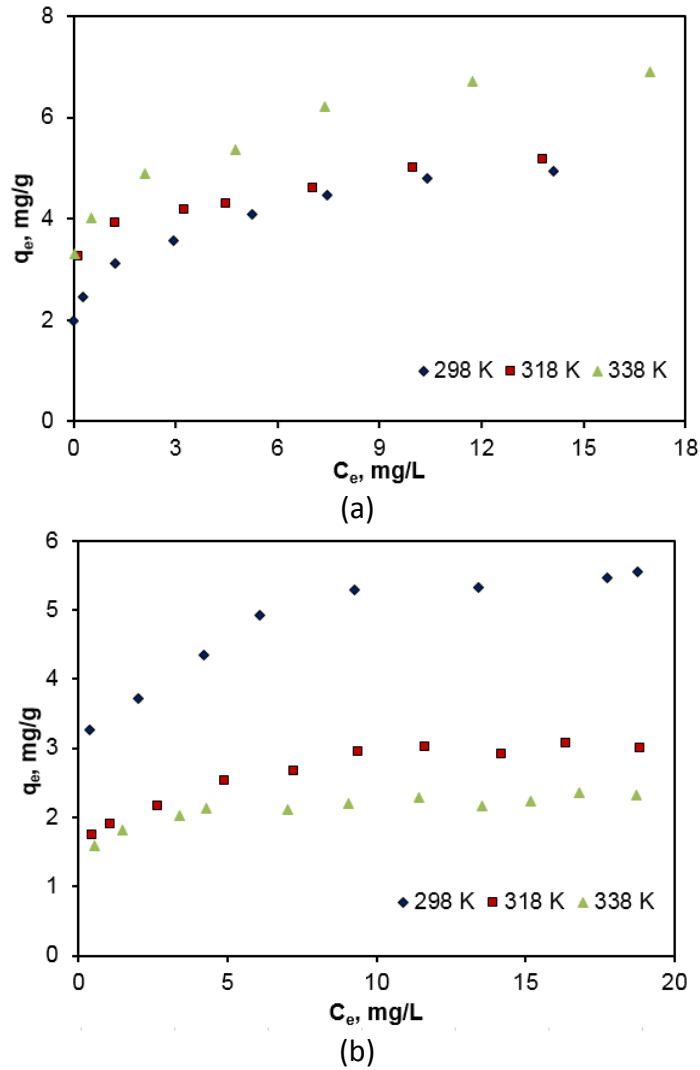
Çizelge 5.3 Bor adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler

| Numune | T (K) | E (kJ/mol) | ΔG° (kJ/mol) | ΔH° (kJ/mol) | ΔS° (kJ/mol.K) | R^2 |
|---------|-------|---------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------|
| GMA–PVC | 298 | 21,22 | -19,320 | | | 0,996 |
| | 318 | 27,22 | -26,881 | 93,33 | 0,378 | |
| | 338 | 27,19 | -34,441 | | | |
| VBC–NMG | 298 | 20,39 | -22,315 | | | 0,980 |
| | 318 | 20,50 | -18,962 | -72,27 | -0,167 | |
| | 338 | 28,29 | -15,610 | | | |

Çizelge 5.3 incelendiğinde; tüm numunelere ait Gibbs serbest enerji değerlerinin negatif olduğu görülmektedir. ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden (spontane) olduğunu göstermektedir ve ΔG° değerlerinin negatifliğinin fazla olması adsorpsiyon için daha yüksek itici güç oluşturmaktadır. Gupta ve Ghosh (2009)'a [83] göre; sıcaklık

artışıyla ΔG° değerlerinin negatifliğinin artması; sorpsiyon reaksiyonlarının kendiliğinden olmasını güçlendirmektedir. GMA-PVC numunesine ait pozitif entropi değeri adsorbanın bor iyonuna karşı afinitesi olduğunu ve adsorpsiyon süresince katı-sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir [84].

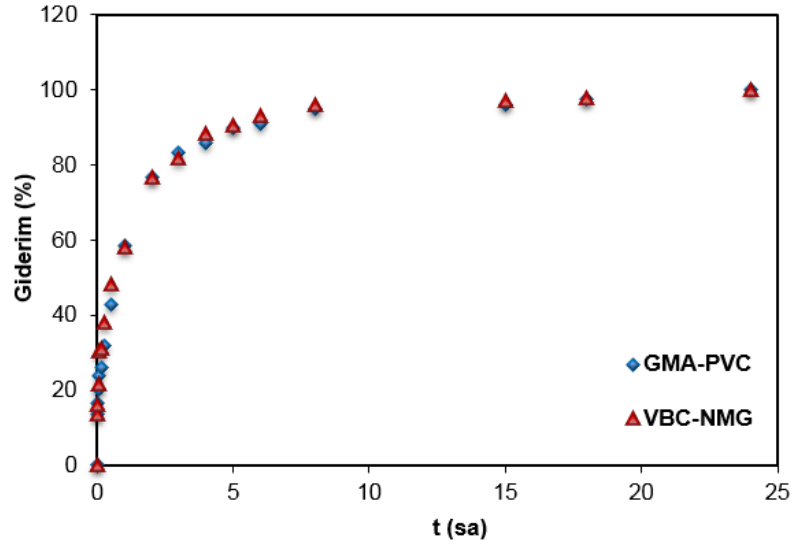
GMA-PVC ve VBC-NMG numuneleri için entalpi değerleri sırasıyla 93,33 ve -72,27 kJ/mol olarak bulunmuştur. Buna göre sorpsiyonun GMA-PVC için endotermik olarak gerçekleştiği; sıcaklık arttıkça bor adsorpsiyon kapasitesinin arttığı söylenebilir. VBC-NMG numunesi için ise; adsorpsiyonun ekzotermik olduğu, sıcaklık artışıyla bor tutma kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Sıcaklığın bor adsorpsiyonuna etkisi (a) GMA-PVC; (b) VBC-NMG (pH 10,0; C_i : 20 mg/L)

5.4 Bor Adsorpsiyonunun Kinetik Açidan İncelenmesi

GMA–PVC ve VBC–NMG adsorbanları ile bor kinetik sorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen bor giderim yüzdesinin zamana göre değişim eğrileri Şekil 5.5’de verilmiştir.



Şekil 5.5 Bor adsorpsiyonunun zamanla değişimi

Şekil 5.5 incelendiğinde ilk 8 saat içerisinde GMA–PVC ve VBC–NMG numunelerinin B giderim yüzdeleri sırasıyla %95 ve %96, olarak hesaplanmıştır. 18 saat işlem süresi sonunda VBC–NMG adsorbanı çözeltideki borun %98’ini uzaklaştırırken; GMA–PVC adsorbanı belirtilen süre içinde %97 giderim sağlamıştır.

5.4.1 Kinetik Deney Sonuçlarının Model Denklemlere Uygulanması

Kinetik sorpsiyon deneylerine ait veriler yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, partikül içi difüzyon ve elovich kinetik modellerine uygulanmıştır. Farklı sıcaklıklarda GMA–PVC ve VBC–NMG adsorbanlarına ait kinetik model sabitleri Çizelge 5.4–5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 GMA–PVC adsorbantı için farklı sıcaklıklarda kinetik model sabitleri

| Sıcaklık | 25°C | 45°C | 65°C |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| q_e (mg/g) | 2,373 | 2,489 | 2,514 |
| <i>Yalancı-birinci derece</i> | | | |
| q_e (mg/g) | 1,708 | 1,448 | 1,325 |
| k_1 (dk ⁻¹) | 0,014 | 0,017 | 0,041 |
| R^2 | 0,966 | 0,974 | 0,960 |
| <i>Yalancı-ikinci derece</i> | | | |
| q_e (mg/g) | 2,461 | 2,507 | 2,578 |
| k_2 (g/mg.dk) | 0,033 | 0,037 | 0,069 |
| h (mg/g.dk) | 0,218 | 0,269 | 0,442 |
| R^2 | 0,989 | 0,999 | 0,999 |
| <i>Partikül içi difüzyon</i> | | | |
| k_{id-1} (mg/g.dk ^{0,5}) | 0,150 | 0,168 | 0,246 |
| R^2 | 0,996 | 0,972 | 0,988 |
| k_{id-2} (mg/g.dk ^{0,5}) | 0,033 | 0,034 | 0,006 |
| R^2 | 0,984 | 0,914 | 0,999 |
| <i>Elovich</i> | | | |
| β (g/mg) | 2,766 | 3,495 | 3,203 |
| α (mg/g.dk) | 0,516 | 2,702 | 2,794 |
| R^2 | 0,980 | 0,979 | 0,930 |

Çizelge 5.4 incelendiğinde; Lagergen denkleminde ait korelasyon katsayılarının (R^2) üç farklı sıcaklıkta da diğer modellere göre daha düşük (0,960–0,974 aralığında) olduğu görülmektedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli için hesaplanan R^2 değerlerinin 0,989–0,999 olarak bulunması GMA–PVC üzerinde bor sorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden modele uyduğunu göstermektedir.

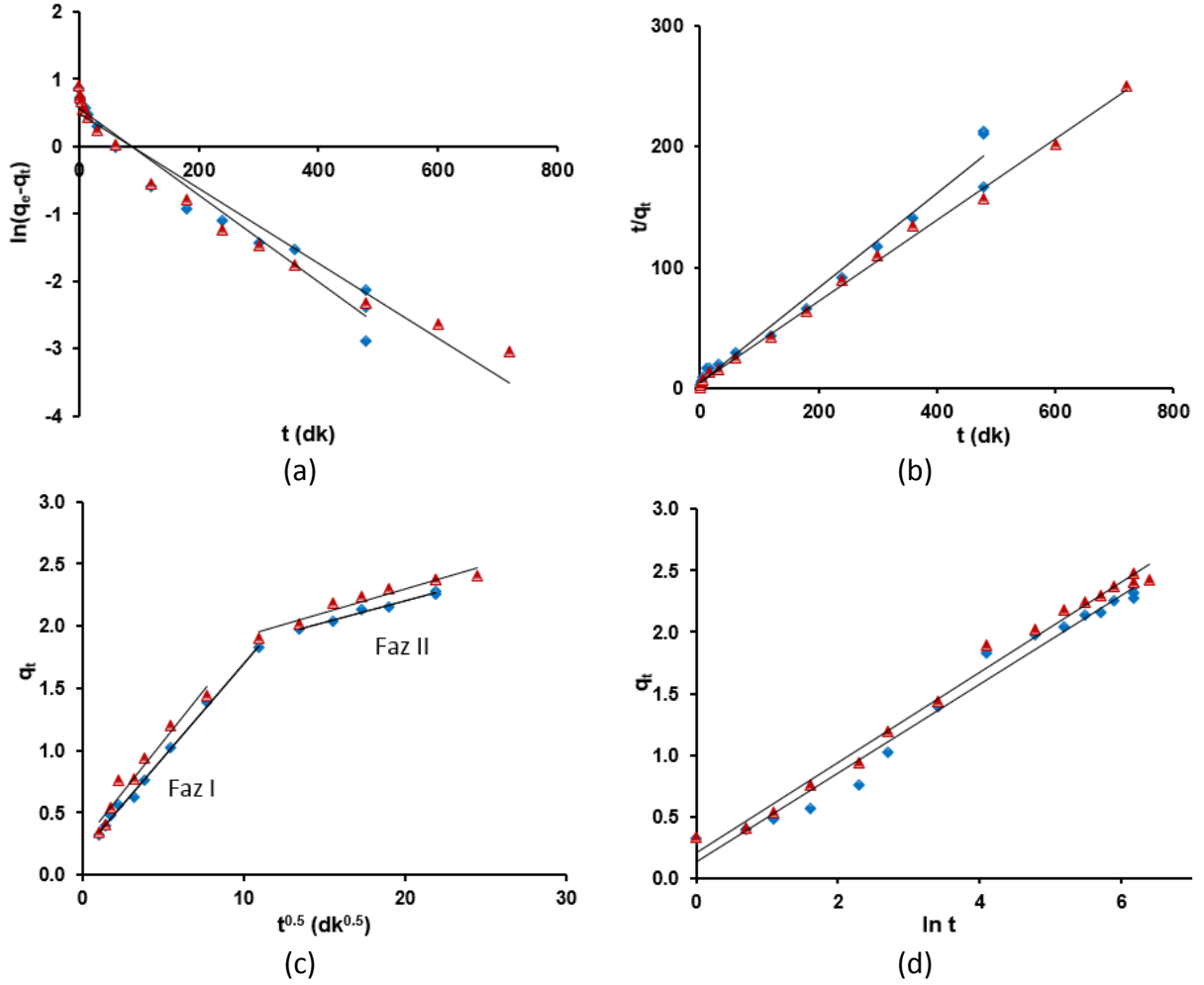
Artan sıcaklıkla başlangıç hız değerlerinin (h , mg/g.dk) 0,218'den 0,442 mg/g.dk'ya yükselmesi sıcaklığın kinetik hızına olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Bunun yanı sıra ikinci derece modelden hesaplanan teorik adsorpsiyon kapasitesinin ($q_e = 2,461$

mg/g; 25°C) deneysel kapasitesine ($q_{\text{deneysel}} = 2,373 \text{ mg/g; } 25^\circ\text{C}$) çok yakın bulunması modelin adsorpsiyonu iyi tanımladığını göstermektedir.

Çizelge 5.5 VBC–NMG adsorbanı için farklı sıcaklıklarda kinetik model sabitleri

| Sıcaklık | 25°C | 45°C | 65°C |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| q_e (mg/g) | 2,473 | 2,486 | 2,507 |
| <i>Yalancı-birinci derece</i> | | | |
| q_e (mg/g) | 1,562 | 1,281 | 1,132 |
| k_1 (dk ⁻¹) | 0,012 | 0,016 | 0,042 |
| R^2 | 0,960 | 0,940 | 0,955 |
| <i>Yalancı-ikinci derece</i> | | | |
| q_e (mg/g) | 2,985 | 2,498 | 2,517 |
| k_2 (g/mg.dk) | 0,022 | 0,029 | 0,094 |
| h (mg/g.dk) | 0,196 | 0,182 | 0,598 |
| R^2 | 0,997 | 0,999 | 0,999 |
| <i>Partikül içi difüzyon</i> | | | |
| k_{id-1} (mg/g.dk ^{0,5}) | 0,162 | 0,202 | 0,216 |
| R^2 | 0,958 | 0,965 | 0,982 |
| k_{id-2} (mg/g.dk ^{0,5}) | 0,037 | 0,023 | 0,002 |
| R^2 | 0,932 | 0,956 | 0,976 |
| <i>Elovich</i> | | | |
| β (g/mg) | 2,734 | 3,146 | 3,722 |
| α (mg/g.dk) | 0,650 | 1,986 | 8,981 |
| R^2 | 0,989 | 0,979 | 0,933 |

Çizelge 5.5 incelendiğinde; yüksek korelasyon katsayıları (0,997–0,999) ile VBC–NMG adsorbanı için yalancı ikinci derece modelin bor sorpsiyon kinetiğini tanımladığı belirlenmiştir. Sıcaklığın 25°C'den 65°C'e yükselmesiyle başlangıç hız değerinin yaklaşık 5 kat arttığı gözlenmiştir ($h_{25^\circ\text{C}} = 0,196 \text{ mg/g.dk}$, $h_{65^\circ\text{C}} = 0,598 \text{ mg/g.dk}$). Kinetik model grafikleri Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6 Bor adsorpsiyonun kinetik modellere uygulanması (◆ GMA-PVC, ▲ VBC-NMG) (a) Yalancı-birinci derece; (b) Yalancı-ikinci derece; (c) Partikül içi difüzyon; (d) Elovich model eğrileri

Bir sıvı-katı fazda gerçekleşen adsorpsiyon prosesi dört kütle transfer basamağından oluşur: (i) akışkan fazda dış kütle transferi (ii) akışkan fazda gözenek difüzyonu (iii) sınır tabakada reaksiyon (iv) partikül içi difüzyon [85]. Her iki numune için bor sorpsiyon kinetiğini açıklamada yalancı ikinci derece modelini partikül içi difüzyon modeli takip etmiştir. Bu modele ait zamana (dk^{0.5}) karşı çizilen q_t (mg/g) eğrilerinin (Şekil 5.6) lineer bulunması modelin uygunluğunu göstermektedir. Fakat eğrilerin orijinden geçmemesi partikül içi difüzyonun bor sorpsiyon hızını tam olarak açıklamadığını göstermektedir. Weber-Morris modeline göre çizilen eğri orijinden geçmeyip birden fazla doğrular içeriyorsa iki veya birden fazla basamağın sorpsiyonu etkilediği düşünülmektedir. Literatürde yapılan diğer çalışmalarda da benzer bulgular elde edilmiş; birden fazla

bölgelerde çizilen q_t eğrilerinin bor sorpsiyonunda gözenek difüzyonun değil film difüzyonunu hâkim olduğunu gösterdiğini bildirmişlerdir [85].

Partikül içi difüzyon modeline ait grafikler incelendiğinde tüm numunelerin sorpsiyon kinetiğini iki basamakta gerçekleştirdiği gözlenmiştir: Grafikler; birinci (hızlı) basamakta sınır tabakada (film) difüzyonunun hâkim olduğuna; ikinci (yavaş) basamakta ise gözenek difüzyonunun gerçekleştiğine işaret etmektedir. GMA–PVC için 25 °C’de ilk 60 dakikaya kadar hızlı giderim sağlanırken ($k_{id-1} = 0,150 \text{ mg/g.dk}^{0,5}$); bu süreden sonra ikinci basamakta adsorpsiyon hızı yavaşlamakta ve sistem kararlı hale gelmektedir ($k_{id-2} = 0,033 \text{ mg/g.dk}^{0,5}$). Özellikle tüm sıcaklıklarda GMA–PVC ve VBC–NMG numunesi için hesaplanan k_{id-1} değerleri k_{id-2} değerlerinden çok yüksek olması sınır tabaka (film) difüzyonunun adsorpsiyon sürecinde hâkim olduğunu göstermektedir.

Genel olarak her iki adsorban ile bor sorpsiyon kinetiği model uygunluğu Yalancı ikinci derece > Partikül içi difüzyon > Elovich > Yalancı birinci derece şeklinde sıralanabilir.

5.5 Bor Giderim Mekanizmasının İncelenmesi

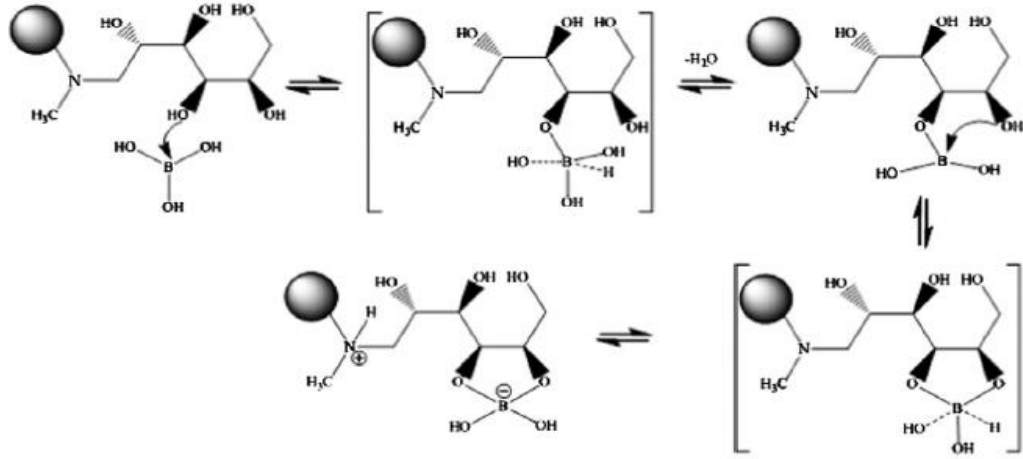
Çalışmada; bor sorpsiyon deneyleri literatürde [86],[87],[88],[89] de belirtilen optimum pH 10,0’da gerçekleştirilmiştir. Borik asidin dissosiyasyon sabiti $pK_a = 9,24$ ’dur ve bu pH değerinin altında bor baskın olarak borik asit şeklinde bulunur. Sulu çözeltilerde borik asit çok zayıf bir asittir ve tek bazlı (monobasic) asit olarak bulunur [90]:



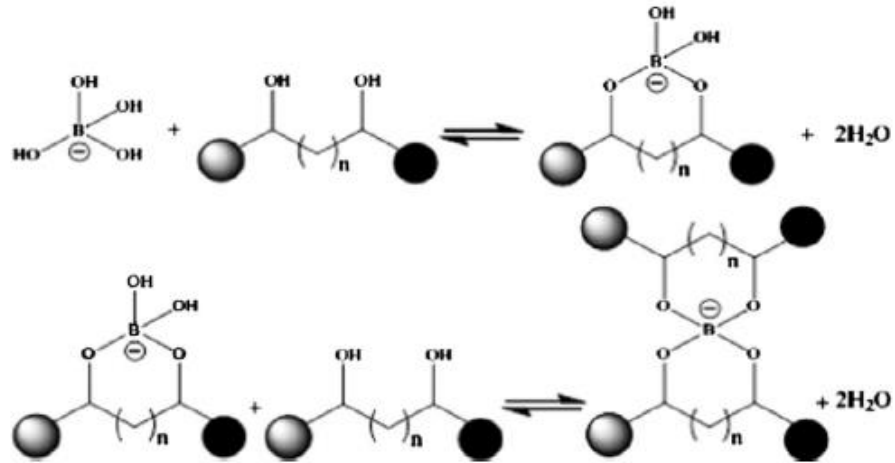
pK_a değerinin altında bor iyonları $\text{B}(\text{OH})_3$ şeklinde bulunurken, bu pH değerinin üstlerine çıktığında H_3BO_3 suyla reaksiyona girer ve $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ve H_3O^+ formları oluşur. pH 9 ve 10 arasında, $\text{B}(\text{OH})_3$ mol fraksiyonu azalır ve $\text{B}(\text{OH})_4^-$ türleri baskın olur. pH 11 değerinde ise; borik asit tamamen $\text{B}(\text{OH})_4^-$ formunda bulunur ve bu form H_3BO_3 türlerine göre daha yüksek afiniteye sahiptir.

Bor giderimi; VBC–NMG polimer reçinesinde NMG fonksiyonel grupları ile $\text{B}(\text{OH})_3$ ve $\text{B}(\text{OH})_4^-$ arasında şelat oluşum mekanizması (Şekil 5.7–5.8) ile gerçekleşmektedir. N–metil–D–glukamin içerisinde 5 hidroksil grup bulunmaktadır. Bu gruplar ve yüzeydeki aktif sorpsiyon bölgelerin gelişmesini sağlayarak bor ile güçlü kompleks

oluşturmaktadırlar. Bunu yanı sıra; Kabay vd. [91]'e göre NMG grupları boru kovalent bağ ile çözültiden adsorbe etmekte ve iç koordine komplekslerin oluşmasını sağlamaktadırlar.



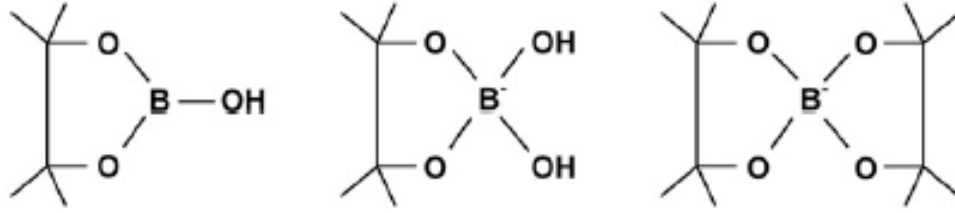
Şekil 5.7 Bor seçici glukamin-reçinelerinin borik asit şelat mekanizması [9]



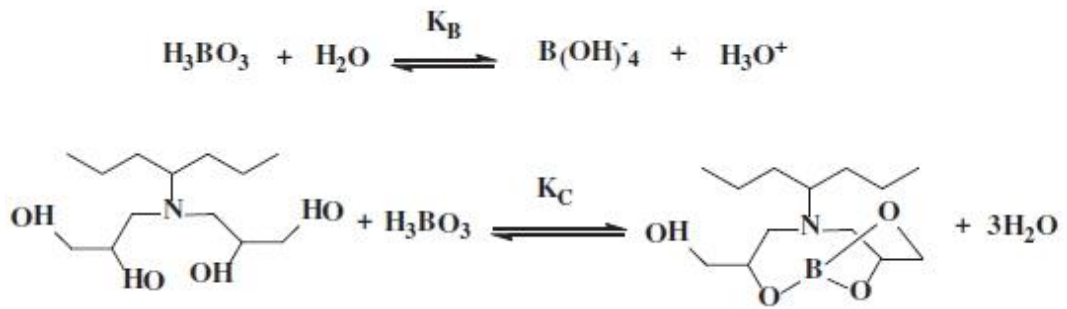
Şekil 5.8 Bor seçici glukamin-reçinelerinin borat şelat mekanizması [9]

GMA-PVC reçinesinin sentezi sırasında polimerlerin glisidiol ile modifiye edilmesiyle cis-diol/bis-diol grupları yüzeye bağlanmıştır. Polimer yapısındaki diol grupları ile $B(OH)_4^-$ arasında Şekil 5.9'da gösterildiği gibi güçlü kompleksleşme reaksiyonları meydana gelmekte ve yüksek giderim yüzdelerinde çözültiden bor uzaklaştırılmıştır. Oluşan borat kompleksinin kararlılığı kullanılan diol çeşidine göre değişmektedir. Power ve Woods'a göre; hidroksil grup içeren diol grupları ile bor iyonu arasında tetrahedral bağlı güçlü

komplekslerin oluşmaktadır (Şekil 5.10). Örneğin; D-mannitol, D-sorbitol, and D-ribose gibi güçlü cis-diol grupları kullanıldığında kararlı bor kompleksleri oluşmaktadır [92].



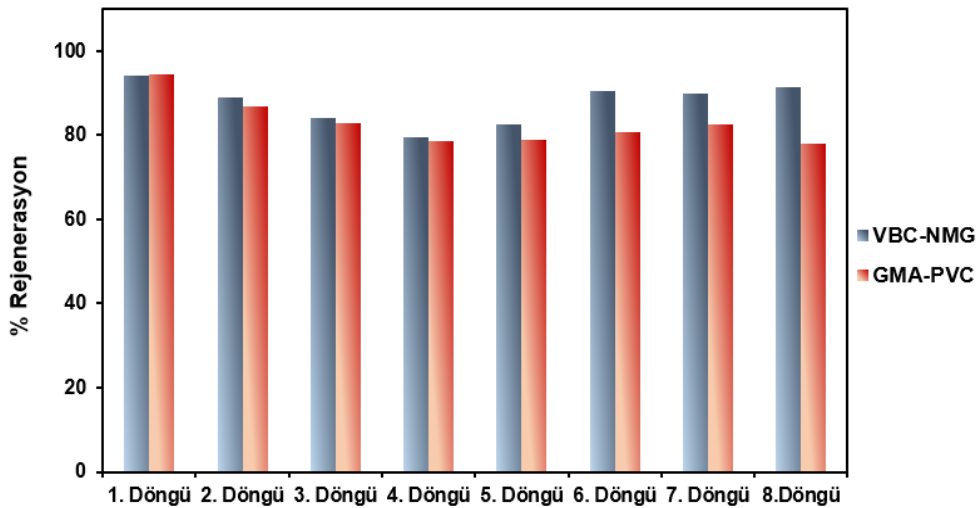
Şekil 5.9 Nötral cis-diol monoborat ester (sol), monoborat kompleks (orta) ve bis(diol) borat kompleks (sağ) şematik gösterimi [93]



Şekil 5.10 Borik asit-borat dengesi ve diol fonksiyonel polimer (imino-bis-propan diol) ile bor şelat tepkimesi [94]

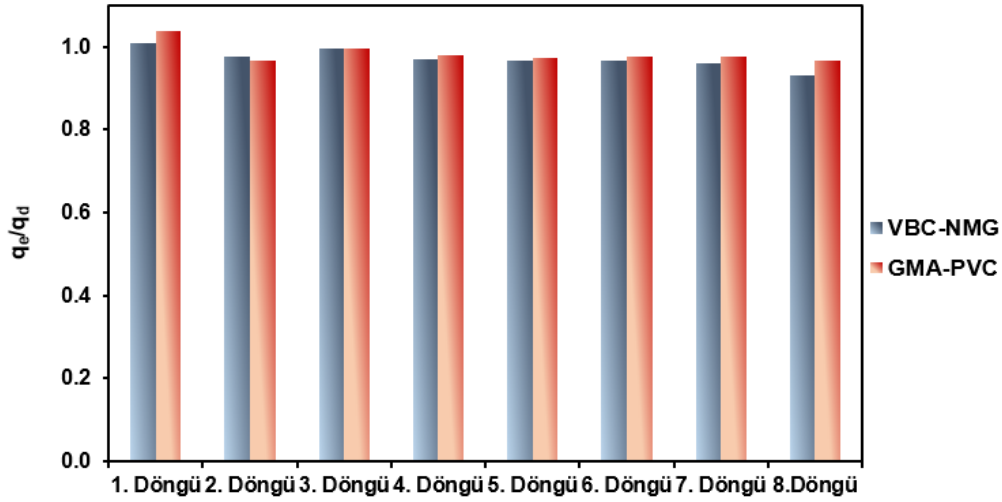
5.6 Rejenerasyon Deneylemleri

Adsorpsiyon-desorpsiyon döngü çalışmalarında VBC-NMG ve GMA-PVC adsorbanları için birinci döngü sonunda rejenerasyon yüzdeleri sırasıyla %94,0 ve %94,3 olarak bulunmuştur (Şekil 5.11).



Şekil 5.11 Numunelerin rejenerasyon yüzdeleri

VBC–NMG numunesi için; beş adsorpsiyon–desorpsiyon döngüsünden sonra bor sorpsiyon kapasitesinde %79,5 oranında düşüş gözlenmiş; GMA–PVC reçinesi için ise bu değer %78,6 olarak bulunmuştur (Şekil 5.12). İlerleyen döngülerde bu düşüşler azalan ivmelerle devam etmiştir.



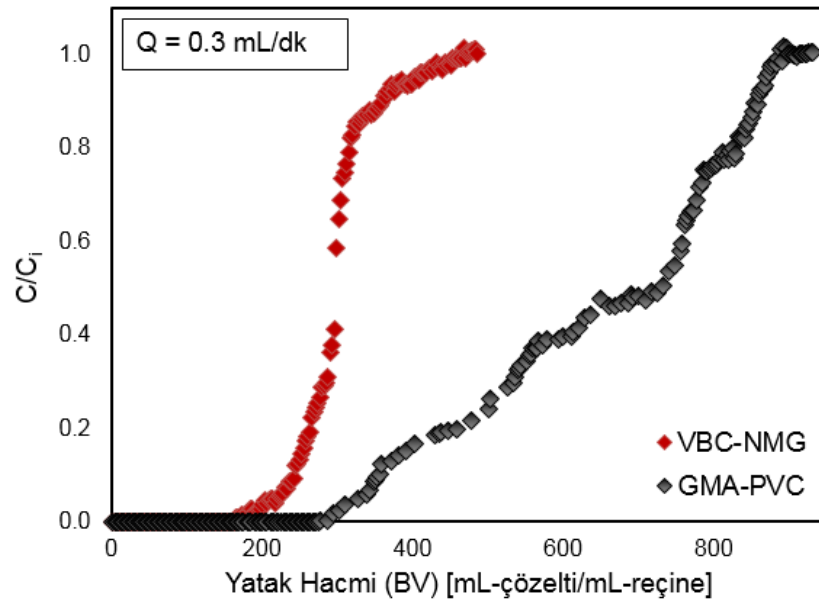
Şekil 5.12 Rejenerasyon sonucu numunelerin kapasite değişimleri

GMA–PVC reçinesi için sekizinci döngü sonunda rejenerasyon verimi %77,9'a düşerken; adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir azalma görülmemiştir. Sekizinci döngü sonunda adsorpsiyon kapasitesi %4 oranında azalma göstermiştir. Bu durum GMA–PVC yüzeyindeki aktif (vicinal) diol fonksiyonlarının bor esterleri ile güçlü şelat oluşturmaları şeklinde açıklanabilir [95]. Döngü sayısı artmasına rağmen reçine üzerindeki aktif gruplar ile bor iyonları arasındaki kompleks devam etmiş ve yüksek kapasite verimleriyle devam edilmiştir.

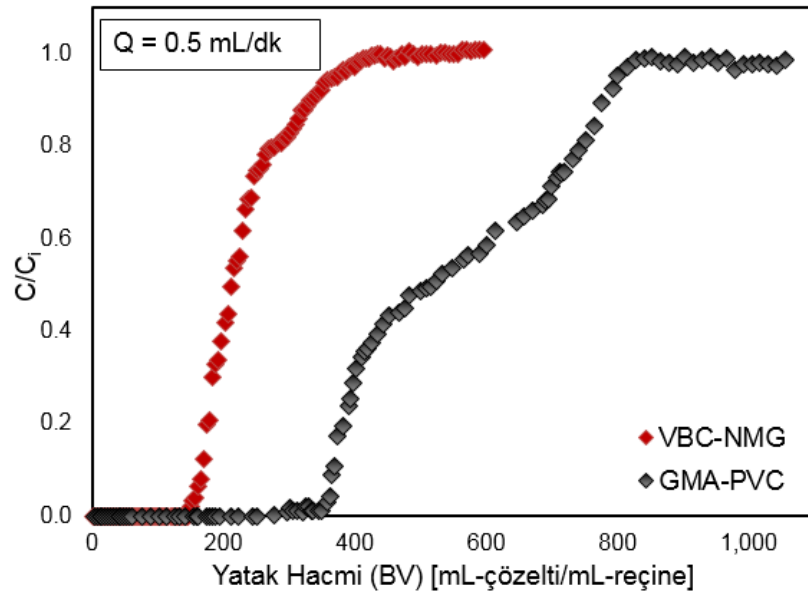
5.7 Sürekli Sistemde Gerçekleştirilen Bor Sorpsiyon Deneyleri

Sürekli akış sisteminde adsorpsiyon kolonunun dinamik davranışını belirlemek için dönüm noktasının görülme zamanı ve dönüm noktası eğrilerinin şekli oldukça önemlidir. Dönüm noktası eğrileri genellikle, kolon çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanan indirgenmiş konsantrasyonların (C/C_i) zamanın veya Yatak Hacminin [Bed volume (BV), mL-çözelti/mL-reçine] bir fonksiyonu olarak çizilmesiyle oluşturulur. GMA–PVC ve VBC–NMG reçineleri ile gerçekleştirilen bor kolon sorpsiyon

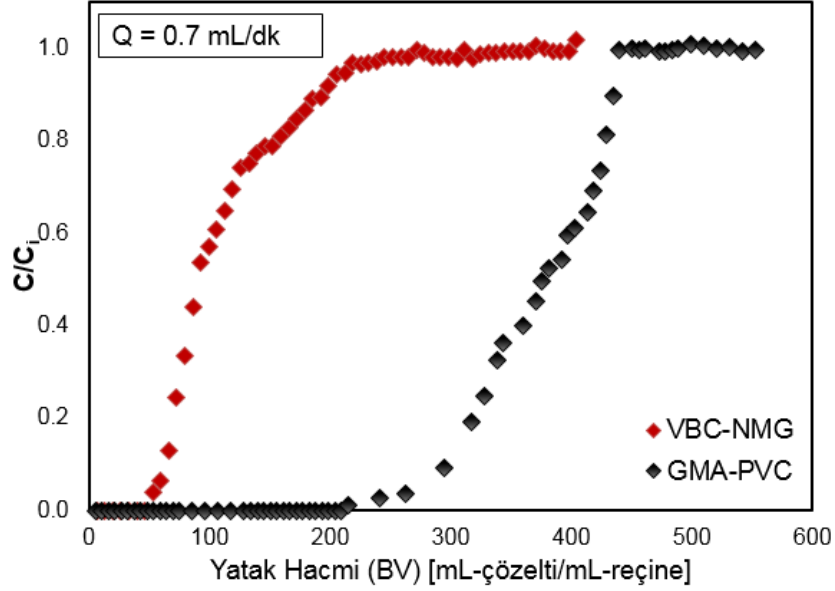
deneyleri sonucu farklı akış hızlarında elde edilen dönüm noktası eğrileri Şekil 5.13–5.15’de görülmektedir.



Şekil 5.13 0,3 mL/dk akış hızında numunelerin dönüm noktası eğrilerinin karşılaştırması



Şekil 5.14 0,5 mL/dk akış hızında numunelerin dönüm noktası eğrilerinin karşılaştırması

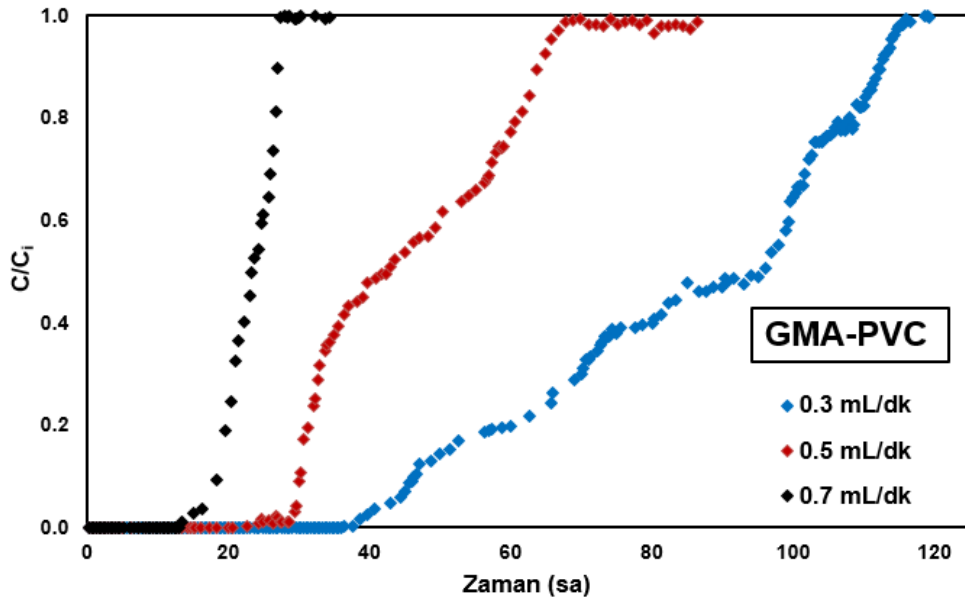


Şekil 5.15 0,7 mL/dk akış hızında numunelerin dönüm noktası eğrilerinin karşılaştırması. Şekil 5.13–5.15’de görüldüğü gibi üç farklı akış hızında da ($Q= 0,3; 0,5$ ve $0,7$ mL/dk) VBC–NMG reçinesine ait dönüm noktası eğrisinin GMA–PVC numunesine göre daha keskin olduğu gözlenmiştir. GMA–PVC numunesinde yaklaşık 350 BV (mL-çözelti/mL-reçine) çözelti kolondan geçtikten sonra dönüm noktası görülürken; bu değer VBC-NMG için 150 BV (mL-çözelti/mL-reçine) olarak hesaplanmıştır ($Q=0,5$ mL/dk). Santander vd. [96]; dönüm noktasındaki keskin eğrinin dengeye, iyon değişim hızına ve çalışma koşullarına bağlı olabileceğini belirtmiştir. Çalışmada sıcaklık, kolon boyutu ve akış hızı sabit tutulduğunda VBC–NMG reçinesinin kırılma eğrisinin daha keskin oluşu -kesikli sistemde gerçekleştirilen kinetik deneylerinde gözlemlendiği gibi- sorpsiyon kinetiğinin daha yüksek olmasına dayanmaktadır.

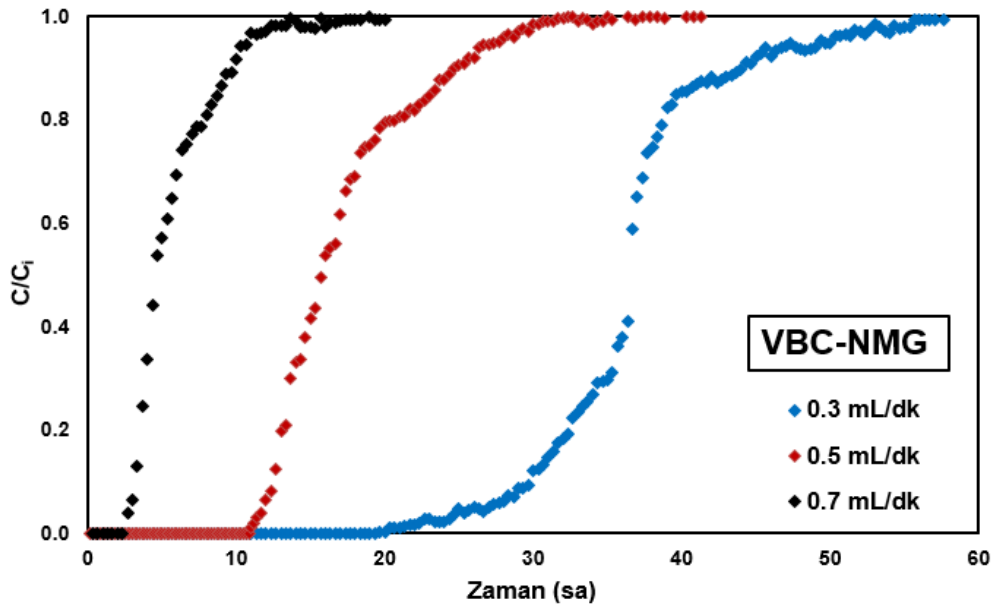
Dönüm noktası eğrisi pilot veya endüstriyel ölçekli sürekli sistemlerde değerlendirmek üzere adsorban etkinliğini belirlemede önemli rol oynar [97],[98].

GMA–PVC numunesine ait farklı akış hızlarında dönüm noktası eğrileri (Şekil 5.16) karşılaştırıldığında $0,7$ mL/dk akış hızında eğrinin daha keskinleştiği, daha hızlı dönüm noktasına ulaşıldığı gözlenmiştir. Akış hızının $0,3$ mL/dk’dan $0,7$ mL/dk’ya artmasıyla dönüm noktası süresinin VBC–NMG için 23 saatten 3 saate azaldığı; GMA–PVC için ise 40 saatten 15 saate düştüğü belirlenmiştir. Bu azalma yüksek akış hızlarında adsorpsiyon bölgelerindeki hızın artarak dönüm noktasına ulaşma zamanının azalması şeklinde

açıklanabilir [98], [99]. GM–PVC reçinesi için akış hızı 0,3; 0,5 ve 0,7 mL/dk iken elde edilen denge kolon kapasiteleri sırasıyla 15,09; 14,68 ve 9,8 mg/g olarak hesaplanmıştır.



Benzer olarak VBC–NMG numunesine ait farklı akış hızlarında dönüm noktası eğrileri (Şekil 5.17) karşılaştırıldığında 0,7 mL/dk akış hızında eğrinin daha keskinleştiği, daha hızlı dönüm noktasına ulaşıldığı gözlenmiştir.



VBC–NMG reçinesi için akış hızı 0,3; 0,5 ve 0,7 mL/dk iken elde edilen denge kolon kapasiteleri sırasıyla 6,95; 4,92 ve 2,32 mg/g şeklinde hesaplanmıştır. Akış hızının 0,3'ten 0,7 mL/dk'ya artması, VBC–NMG numunesinin kolon kapasitesinin 6,953 mg/g'dan 2,323 mg/g'a düşmesi ile sonuçlanmıştır. Kolon kapasitesindeki bu düşüş akış hızının artmasıyla adsorban–adsorbat temas süresinin azalmasına dayanmaktadır. Düşük akış hızlarında adsorbat iyonları adsorban gözeneklerine daha kolay difüze olmakta ve yüzey fonksiyonel grupların bor iyonları ile daha kolay kompleks oluşturmaları daha elverişli hale gelmektedir. Ayrıca yüksek akış hızlarında adsorban yüzeyindeki adsorbat iyonlarına karşı difüzyon sınırlamalarından ötürü denge kolon kapasitesinin hızlıca maksimum değerine ulaşabileceği belirtilmiştir [98], [100].

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yeryüzünde borla kirlenmiş suların bor konsantrasyonu referans alınarak bor giderimi yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmada özel hazırlanmış VBC–NMG ve GMA–PVC iyon değiştirici reçineleri kullanılmıştır. Çalışma sonuçları aşağıdaki gibidir:

Her iki numune için de Dubinin–Raduskevich izoterm modeline uygun olduğu ve üç parametrelili izoterm modelleri arasında ise Sips modelinin VBC–NMG ve GMA–PVC ile adsorpsiyon prosesini en iyi şekilde açıkladığı gözlenmiştir. D–R ve Sips modellerine göre bor adsorpsiyonunun homojen yüzeyde değil heterojen yüzeyde gerçekleştiği bilinmektedir. Polimer esaslı VBC–NMG ve GMA–PVC adsorbanlar için çalışılan tüm sıcaklık aralıklarında elde edilen Sips model katsayıları (m_s) değerleri bor adsorpsiyonunu Freundlich izoterm teorisinin daha iyi tanımladığını göstermektedir.

Her iki reçine için bor sorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden modele uyduğunu göstermektedir. VBC–NMG adsorbanına göre sıcaklığın 25°C’den 65°C’e yükselmesiyle başlangıç hız değerinin yaklaşık 5 kat arttığı gözlenmiştir ($h_{250C} = 0,196$ mg/g.dk, $h_{650C} = 0,598$ mg/g.dk).

GMA–PVC ve VBC–NMG adsorbanları ile bor kinetik sorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen bor giderim yüzdesinin zamana göre değişim ilk 8 saat içerisinde GMA–PVC ve VBC–NMG numunelerinin bor giderim yüzdeleri sırasıyla %95 ve %96, olarak hesaplanmıştır. 18 saat işlem süresi sonunda VBC–NMG adsorbanı çözeltideki borun %98’ini uzaklaştırırken; GMA–PVC adsorbanı belirtilen süre içinde %97 giderim sağlamıştır.

Tüm numunelere ait Gibbs serbest enerji değerlerinin negatif olduğu adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir ve ΔG° değerlerinin negatifliğinin fazla olması adsorpsiyon için daha yüksek itici güç oluşturmaktadır. GMA–PVC ve VBC–NMG numuneleri için entalpi değerlerine göre sorpsiyonun GMA–PVC için endotermik ve VBC–NMG numunesi için ise ekzotermik olduğu gözlenmiştir.

Sürekli sistemde üç farklı akış hızında da ($Q= 0,3; 0,5$ ve $0,7$ mL/dk) VBC–NMG reçinesine ait dönüm noktası eğrisinin GMA–PVC numunesine göre daha keskin olduğu gözlenmiştir. Çalışmada sıcaklık, kolon boyutu ve akış hızı sabit tutulduğunda VBC–NMG reçinesinin kırılma eğrisinin daha keskin oluşu sorpsiyon hızının daha yüksek olmasına dayanmaktadır.

GMA–PVC reçinesi için akış hızı $0,3; 0,5$ ve $0,7$ mL/dk'da elde edilen denge kolon kapasiteleri sırasıyla $15,09; 14,68$ ve $9,8$ mg/g iken VBC–NMG reçinesi için sırasıyla $6,95; 4,92$ ve $2,32$ mg/g olduğu hesaplanmıştır. Akış hızının $0,3$ 'ten $0,7$ mL/dk'ya artması, VBC–NMG numunesinin kolon kapasitesinin $6,953$ mg/g'dan $2,323$ mg/g'a düştüğü GMA–PVC reçinesi için $15,09$ mg/g'den $9,8$ mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Kolon kapasitesindeki bu düşüş akış hızının artmasıyla adsorban–adsorbat temas süresinin azalmasına dayanmaktadır.

Adsorpsiyon–desorpsiyon döngü çalışmalarında VBC–NMG ve GMA–PVC adsorbanları için birinci döngü sonunda rejenerasyon yüzdeleri sırasıyla %94,0 ve %94,3 olarak bulunmuştur. Beş adsorpsiyon–desorpsiyon döngüsünden sonra VBC–NMG numunesi için bor sorpsiyon kapasitesinde %79,5 oranında düşüş gözlenirken GMA–PVC reçinesi için ise bu değer %78,6 olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Demirçivi, P., (2008). "Atık Sulardan Kesikli Ve Sürekli Sistemlerle Bor Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] Bor Sektör Raporu, (2012). Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü.
- [3] Korkmaz, M., (2011). "Bor içeren sulardan Purolite S 108 Reçinesi Kullanarak bor giderim"i, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Balıkesir.
- [4] Miçillioğlu, S.,(2010). "Lactuca Sativa Bitkisi Kullanılarak Bor Konsantrasyonu Yüksek Suların Arıtılabilirliğinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [5] Yılmaz, O.,(2006). "Balıkesir-Bigadiç Bor Atıklarının Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirilmesi Çalışmaları", Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [6] Kavak, D., (2004). "Adsorpsiyonla bor giderimini etkileyen parametrelerin ve optimum değerlerinin belirlenmesi", Doktora Tezi, Osmangazi üniversitesi Kimya mühendisliği anabilim dalı, Eskişehir.
- [7] Buluttekin, M. B., (2008). Ulusal İktisat Kongresi 20-22 Şubat 2008, Dilce Üniversitesi Hukuk Fakültesi Ekonomi Bölümü, İzmir.
- [8] Sümer, G., (2004). Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Bölümü, Eskişehir.
- [9] Nasef, M. M., Nallappan, M. ve Ujang, Z., (2014). "Polymer-based chelating adsorbents for the selective removal of boron from water and wastewater: A review", Reactive & Functional Polymers, 85:54-68.
- [10] TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası, (2003). Bor Raporu.
- [11] Başkan, M. B. ve Atalay N., (2014). "İçme ve sulama sularında bor kirliliği ve bor giderme yöntemleri", Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 20:78-84.
- [12] Beker, Ü., (1986). "Kızıldere jeotermal atık sularından iyon değiştiriciler ile bor giderilmesinin rejenerasyon koşulları", Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Metalurji anabilim dalı, İstanbul.

- [13] Ünlü, M. İlker, Bilen, M. ve Gürü, M., (2011). “kütahya-emet bölgesi yeraltı sularında bor ve arsenik kirliliğinin araştırılması”, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi, 26:753-760.
- [14] Karabaş, Z. K., Yılmaz, M. ve Yılmaz A., (2012). “Endüstriyel Atıksulardan Alüminyum Sülfat Koagülantı Kullanılarak Kimyasal Koagülasyon Yöntemi İle Bor Giderimi”, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum.
- [15] Erdem Yılmaz, A., Boncukcuoğlu, R. ve Kocadağüstana, E., (2008). “An empirical model for kinetics of boron removal from boron containing wastewaters by the electrocoagulation method in a batch reactor”, Department of Environmental Engineering Faculty of Engineering Atatürk University, Erzurum.
- [16] Başol, S. “Boraks ve Borik asit şlamlarındaki bor trioksidin polialkollerle ekstraksiyonu”, TÜBİTAK Proje No. MAG-351.
- [17] Grinstead, R., (1972). “Removla of Boron from MgCl₂, brines by solvent extraction”, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 11 (4): 454.
- [18] Geffen, N., Semiat, R., Eisen, M. S., Balazs, Katz, I. ve Dosoretz, C. G., (2006). “Boron removal from water by complexation to polyol compounds”, Journal of Membrane Science, 286:45-51.
- [19] Jianqiang, M., Jing, Y., Yinlin, K., Yufeng, Z. ve Qiyun, D., (2012). “Surface glycosylation of polysulfone membrane towards a novel complexing membrane for boron removal”, State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, PR China.
- [20] Dydo, P., Turek, M., Ciba, J., Trojanowska, J. ve Kluczka, J., (2005). “Boron removal from landfill leachate by means of nanofiltration and reverse osmosis”, Desalination, 185:131-137.
- [21] Oren, Y., Linder, C., Daltrophe, N., Mirsky, Y., Skorka, J. ve Kedem, O., (2006). Boron removal from desalinated seawater and brackish water by improved electrodialysis, Desalination, 199:52-54.
- [22] Bilgin E., (2009). “Polimer destekli manyetik nanopartiküllerle sulu çözümlerden ağır metal giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- [23] Tadenuma, Fujita kadota, Japon pat. 6661 (55).
- [24] Tolun, R. Ve Reçepoğlu, O., (1985). “Kızıldere Jeotermal Sularından bor giderilmesi”, TÜBİTAK Proje No.MAG=614 .
- [25] Sugasaka, F., (1974). Agency of Ind. Res. And Technology, Japan, 74-37:035 .
- [26] Efendiv, Rzazade, Doladly Akad.Nauk.Azerbaidshan.SSR., (1958).14:109-13.
- [27] Sheiketh, Sologubenko, Karasik, (1961). USSR pat. 136-334.
- [28] Sheremetowa, Barannik, (1972). Ryabinin Morsk Gidrofiz. Issled, 148-53.
- [29] Ryabinin, Barannik, (1972). Ryabinin Morsk Gidrofiz. Issled, 132-37.
- [30] Harder, H., (1961). Geochim.et Cosmochim.Acta, 21:284-94.

- [31] Rouquerol, F. Rouquerol, J. ve Sing, K., (1999). Adsorption by Powder & Porous Solids, Academic Press, San Diego, ABD.
- [32] Sposito, G., (2004). The Surface Chemistry of Natural Particles, New York, ABD.
- [33] Henke, K.R., (2009). "Waste Treatment and Remediation Technologies for Arsenic", Arsenic Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment", Ed. Henke, K.R., Wiley, New York.
- [34] Yang, R.T., (2003). "Zeolites and Molecular Sieves", Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, 157-160.
- [35] Ruthven, D.M., (1984). "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", Wiley, New York, ABD.
- [36] Sparks, D.L., (2003). Environmental Soil Chemistry. Academic Press, Second Edition, ABD.
- [37] Receptoğlu, O. ve Beker, Ü., (1991). "A preliminary study on boron removal from Kızıldere/Turkey Geothermal wastewater", Geothermics, 20 (112):83-89.
- [38] Ay, N.A., Zümreoğlu-Karan, B. ve Temel, A., (2006). "Boron removal by hydroxalite-like carbonate-free Mg-Al-NO₃-LDH and a rationale on the mechanism", Microporous and Mesoporous Materials, 98:1-5.
- [39] Seki, Y., Seyhan, S. ve Yurdakoc, M., (2006). "Removal of boron from aqueous solution by adsorption on Al₂O₃ based materials using full factorial design", Dokuz Eylül University Faculty of Arts & Sciences Department of Chemistry, Izmir.
- [40] Öztürk, N. ve Kavak, D., (2003). "Boron removal from aqueous solutions by adsorption using full factorial design", Fresenius Environmental Bulletin, 12(12):1450-1456.
- [41] Çengelöğlu, Y., Tor, A., Arslan, G., Ersöz, M. ve Gezgin, S., (2006). "Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud", Journal of Hazardous Materials, 142:312-417.
- [42] M. del Mar de la Fuente Garc'ia-Soto, (2006). "Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide", Department of Industrial Chemical and Environmental Engineering Polytechnic University of Madrid Jos'e Guti'erez, Spain.
- [43] Boncukcuoglu, R., Yilmaz, A. E., Kocakerim, M. M., ve Copur, M., (2004). "An empirical model for kinetics of boron removal from boron containing wastewaters by ion exchange in a batch reactor", Desalination, 160:159-66.
- [44] Baek, K.W., Song, S.H., Kang, S.H., Rhee, Y.W., Lee, C.S., Lee B.J., Hudson S. ve Hwang T.S., (2007). "Adsorption Kinetics of Boron by Anion Exchange Resin in Packed Column Bed", J. Ind. Eng. Chem., 13(3):452-456.
- [45] Yilmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R., Yilmaz, M. T. ve Kocakerim, M. M., (2005). "Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor", Journal of Hazardous Materials, B117:221-226.

- [46] Kabay, N., Yılmaz I., Yamac, S., Yüksel, M., Yildirim, N., Aydoğdu, O., Iwanaga, T. ve Hirowatari, K., (2004). "Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion-exchange resins-II. Field Tests", *Desalination*, 167:427-438.
- [47] Köse, T.E. ve Öztürk, N., (2008). "Boron removal from aqueous solutions by ion exchange resin: Column sorption-elution studies" *Journal of Hazardous Materials*, 152:744-749.
- [48] Badruk, M., Kabay, N., Demircioğlu, M., Mordoğan, H. ve İpekoğlu, U., (1999). "Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective Ionexchange Resins. I. Batch sorption-Elution Studies" *Separation Science and Technology*, 34 (13): 2553-2569.
- [49] Şahin, S., (1990). "Absorption of boron from waste solution", *Chimica Acta Turcia*, 18:59-74.
- [50] Parschova, H., Mistova, E., Matejka, Z., Jelinek, L., Kabay, N., ve Kauppinen, P., (2007). "Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate" *Reactive&Functional Polymers*, 67:1622-1627.
- [51] Wolska, J., Bryjak, M., (2013). "Methods for boron removal from aqueous solutions — A review", *Desalination*, 310:18–24.
- [52] Langmuir, I., (1918). "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", *Journal of the American Chemical Society*, 40:1361-1403.
- [53] Langmuir, I., (1916). "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids", *Journal of American Chemical Society*, 38 (11):2221–2295.
- [54] Webber, T.W. ve Chakkravorti, R.K., (1974). "Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbers", *AIChE J.*, 20:228–238.
- [55] Foo, K.Y. ve Hameed, B.H., (2010). "Insights into The Modeling of Adsorption Isotherm Systems", *Chemical Engineering Journal*, 156:2–10.
- [56] Haghseresht, F. ve Lu, G., (1998). "Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents", *Energy Fuels*, 12:1100–1107.
- [57] Toth, J., (2002). "Adsorption Theory Modeling and Analysis", Marcel Dekker, New York.
- [58] Dabrowski, A., (2001). "Adsorption-From Theory to Practice", *Advances in Colloid and Interface Science*, 93:135-224.
- [59] Dubinin, M.M., (1960). "The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Non-Uniform surface", *Chemical Reviews*, 60: 235.
- [60] Helfferich, F., (1962). "Ion-Exchange", McGraw-Hill, 260–262, New-York. 266.
- [61] Pérez-Marín, A.B., Meseguer Zapata, V., Ortuno, J.F., Aguilar, M., Sáez, J. ve Lorens, M., (2007). "Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Adsorption onto Orange Waste, *Journal of Hazardous Materials*, B139:122–131.

- [62] Redlich, O. ve Peterson, D.L., (1959). "A Useful Adsorption Isotherm", *Journal of Physical Chemistry*, 63:1024–1026.
- [63] Smith, J.M. ve Van Ness, H.C., (1987). "Introduction to chemical engineering thermodynamics", 4th. Edition, McGraw-Hill, Singapur.
- [64] Hill, C.G., (1977). "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design", John Wiley & Sons, New York.
- [65] Ho, Y.S., (2006). "Isotherms for The Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods", *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(1):81-86.
- [66] Goh, K.-H., Lim, T.-T. ve Dong, Z., (2008). "Application of Layered Double Hydroxides for Removal of Oxyanions: A Review", *Water Research*, 42:1343–1368.
- [67] Fogler, H.S., (1999). "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice-Hall, New Jersey.
- [68] Ho, Y.S. ve McKay, G., (1999). "Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes", *Process Biochemistry*, 34:451–465.
- [69] Weber, J.W.J. ve Morris, J.C., (1963). "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution", *J. Sanit. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng.*, 89:31–60.
- [70] Sparks, D.L., (1999). "Kinetics of sorption/release reactions at the soil mineral/water interface. " In: Sparks, D.L. (Ed.), *Soil Physical Chemistry*, second ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 135–191
- [71] Yılmaz, A. E., Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, M. T. ve Kocakerim, M. M., (2005). "Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ionexchange in a continuous reactor" ,*Journal of Hazardous Materials*, B117:221–226.
- [72] Marston, C., Busch, M. ve Prabhakaran, S., 2005. "A boron selective resin for seawater desalination", *Proceedings of European Desalination Society Conference on Desalination and the Environment*, Santa Margherita Ligure, Italy.
- [73] Hefferich, F., (1962). "ion exchange", *Mc. Graw-Hill Series in Advanced Chemistry*.
- [74] Rosset, R., (1986). "Preprietes de la resine echangeused ions specifique du bore Amberlite XE 243", *Bull.Soc. Chim. de France No.3*.
- [75] Okay, O. ve Balkaş, T., (1983). "Jeotermal Suyun Kimyasal Arındırılması" T ÜBİTAK-MAE Yayın No:97.
- [76] Kaya, Y., (2002). "Su arıtımında kullanılan iyon değıştiricilerin bazı metal iyonlarıyla kirlenmesinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- [77] Yavuz, E., Gürsel, Y. ve Senkal, B.F., (2013). "Modification of poly(glycidyl methacrylate) grafted onto crosslinked PVC with iminopropylene glycol group and use for removing boron from water", *Desalination*, 310:145–150.

- [78] Bilgin E., (2013). "Demir ve alüminyum oksitlerle yüzey özellikleri geliştirilen zeolitler ile arsenik adsorpsiyonunun incelenmesi", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul
- [79] Han, R., Zou, L., Zhao, X., Xu, Y., Xu, F., Li, Y. ve Wang, Y., (2009). "Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column", *Chemical Engineering Journal*, 149:123–131.
- [80] Bicak, N., Bulutcu, N., Senkal, B.F. ve Gazi, M., (2001). "Modification of crosslinked glycidyl methacrylate-based polymers for boron-specific column extraction", *Reactive and Functional Polymers*, 47:175–184.
- [81] Anirudhan, T.S. ve Radhakrishnan, P.G., (2009). "Kinetic and Equilibrium Modelling of Cadmium(II) Ions Sorption onto Polymerized Tamarind Fruit Shell", *Desalination*, 249:1298–1307.
- [82] Günay, A., Arslankaya, E. ve Tosun, I., (2007). "Lead Removal from Aqueous Solution by Natural and Pretreated Clinoptilolite: Adsorption Equilibrium and Kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, 146:362–371.
- [83] Gupta, K. ve Ghosh, U.C., (2009). "Arsenic Removal Using Hydrous Nanostructure Iron(III)–Titanium(IV) Binary Mixed Oxide from Aqueous Solution", *Journal of Hazardous Materials*, 161:884–892.
- [84] Ramesh, A., Hasegawa, H., Maki, T. ve Ueda, K., (2007). "Adsorption of Inorganic and Organic Arsenic from Aqueous Solutions by Polymeric Al/Fe Modified Montmorillonite", *Separation and Purification Technology*, 56:90–100.
- [85] Hong, H.J., Yang, J.S., Kim, B.K. ve Yang, J.W., (2011). "Arsenic Removal Behavior by Fe-Al Binary Oxide: Thermodynamic and Kinetic Study", *Separation Science and Technology*, 46(16):2531-2538.
- [86] Yavuz, E., Gürsel, Y. ve Senkal, B.F., (2013). "Modification of poly(glycidyl methacrylate) grafted onto crosslinked PVC with iminopropylene glycol group and use for removing boron from water". *Desalination*, 310: 145–150.
- [87] Cengeloglu, Y., Aslan, G., Tor, A., Kocak, I. ve Dursun, N.,(2008). "Removal of boron from water by using reverse osmosis". *Separation and Purification Technology*, 64:141–146.
- [88] Kavak, D., (2009). "Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design". *Journal of Hazardous Materials*, 163:308–314.
- [89] Ayyildiz, H.F. ve Kara, H., (2005). "Boron removal by ion exchange membranes". *Desalination*, 180:99-108.
- [90] Greenwood, NN. (1975). "The chemistry of boron", New York: Pergamon Press;
- [91] Kabay, N., Güler, N. ve Bryjak, M., (2010). "Boron in seawater and methods for its separation- A review". *Desalination*, 261:212–217.

- [92] Geffen, N., Semiat, R., Eisen, M.S., Balazs, Y., Katz, I. ve Dosoretz, C.G., (2006). "Boron removal From water by complexation to polyol compounds". *Journal of Membrane Science*, 286:45–51.
- [93] Hilal, N. ve Kim, G.J., (2011). C. Somerfield, *Desalination*, 273:23–35.
- [94] Zerze, H., Ozbelge, H. O., Bicak, N., Aydogan, N. ve Yilmaz, N., (2013). "Novel boron specific copolymers with quaternary amine segments for efficient boron removal via PEUFDesalination", 310:169–179
- [95] Senkal, B.F. ve Bicak, N., (2003). "Polymer supported iminodipropylene glycol functions for removal of boron", *React. Funct. Polym.* 55:27–33.
- [96] Santander, P., Rivas, B. L., Urban, B. F., İpek, İ. Y., Özkula, G., Arda, M., Yüksel, M., Bryjak, M., Kozlecki, T. ve Kabay, N., (2013). "Removal of boron from geothermal water by a novel boron selective resin", *Desalination*, 310:102–108.
- [97] Kaya, I.G., Duranoglu, D., Beker, U. ve Şenkal, B.F., (2011). "Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for chromium removal from aqueous solution", *Clean Soil Air Water*, 39 (11):980–988.
- [98] Kiran, B. ve Kaushik, A., (2008). "Cyanobacterial biosorption of Cr(VI): application of two parameter and Bohart Adams models for batch and column studies", *Chemical Engineering Journal*, 144:391–399.
- [99] Nishihama, S., Sumiyoshi, Y., Ookubo, T. ve Yoshizuka, K., (2013). "Adsorption of boron using glucamine-based chelate adsorbents", *Desalination*, 310:81–86.
- [100] Luo, X., Liu, F., Deng, Z. ve Lin, X., (2011). "Removal of copper(II) from aqueous solution in fixed bed column by carboxylic acid functionalized deacetylated konjac glucomannan", *Carbohydrate Polymers*, 86:753–759.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Yasenjiang KUNAHONG
Doğum Tarihi ve Yeri :30-07-1985 Xinjiang(Çin)
Yabancı Dili :Çince, İngilizce, Türkçe
E-posta :yasinqurban@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

| Derece | Alan | Okul/Üniversite | Mezuniyet Yılı |
|-----------|---------------|----------------------------|----------------|
| Y. Lisans | Kimya Müh. | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2015 |
| Lisans | Çevre Müh. | Wuhan Üniversitesi | 2009 |
| Lise | Fen bilimleri | ShangHai Qibao M.School | 2005 |