

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

SULARDAN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE BOR GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NEVİ ATALAY SÖNMEZ

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2014

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



SULARDAN ADSORBSİYON YÖNTEMİ İLE BOR GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NEVSİ ATALAY SÖNMEZ

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2014

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 101201009 nolu öğrencisi Nevai ATALAY SÖNMEZ tarafından hazırlanan "SULARDAN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE BOR GİDERİMİ" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı :
(Jüri Başkanı)

Yrd. Doç. Dr. Meltem BİLİCİ BAŞKAN (PAÜ)

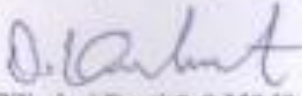
Jüri Üyesi :

Prof. Dr. Ayşegül PALA (DEÜ)

Jüri Üyesi :

Doç. Dr. Gülbin ERDEN (PAÜ)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/03/2014 tarih ve 36/21... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza



Öğrenci Adı Soyadı : Nevsil ATALAY SÖNMEZ

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, sulardan adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi için adsorban madde olarak Granül Demir Hidroksit kullanılmıştır. Bu maddenin bor giderme verimi araştırılmış, Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi ve yanıt yüzey yöntemi kullanılarak ana işletme parametrelerinin bor giderme verimi üzerine etkisi ve maksimum giderme verimi sağlayan kombinasyonlar belirlenmiştir. Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde katkıda bulunan Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (2013FBE003 no'lu Sulardan Adsorpsiyon Yöntemi İle Bor Giderimi adlı proje) desteklerinden dolayı, Granül Demir Hidroksit materyalini teminini sağlayan GEH –Wasserchemic (Germany) firmasına, değerli danışman hocam Yrd. Doç. Meltem BİLİCİ BAŞKAN, maddi manevi desteğini asla benden esirgemeyen biricik Babam Nurettin ATALAY ve aileme, bana her zaman moral kaynağı olan ve deneylerimde yardımlarını esirgemeyen eşim Saygın SÖNMEZ'e ve iş arkadaşım Emine KÖSE'ye sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Ağustos 2014

Nevsi ATALAY SÖNMEZ

(Ziraat Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	IX
SUMMARY	X
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	2
1.2 Literatür Özeti.....	3
2. GENEL BİLGİLER	9
2.1 Borun Özellikleri.....	9
2.2 Borun Önemi.....	12
2.3 Dünyadaki ve Türkiye'deki Bor Yatakları.....	13
2.3.1 Emet bölgesi.....	13
2.3.2 Bigadiç bölgesi.....	13
2.3.3 Kırka bölgesi.....	14
2.3.4 Mustafa Kemal Paşa bölgesi.....	14
2.4 Bor Mineralleri ve Bileşikleri.....	14
2.4.1 Boraks (Tinkal).....	16
2.4.2 Kolemanit.....	16
2.4.3 Üleksit.....	17
2.4.4 Kernit (Rozerit).....	17
2.4.5 Probertit.....	17
2.4.6 Sasolit (Borik asit).....	17
2.5 Bor Kimyası.....	18
2.6 Bor Kullanım Alanları.....	19
2.6.1 Cam ve seramik endüstrisi.....	21
2.6.2 Sabun ve diğer temizleyiciler.....	21
2.6.3 Tarım.....	22
2.6.4 Emaye.....	22
2.6.5 Metalurji.....	22
2.6.6 Diğer kullanım alanları.....	23
2.7 İçme ve Sulama Sularında Borun Oluşumu ve Kaynakları.....	24
2.8 Borun Sağlık Üzerine Etkisi.....	25
2.9 Bor ile İlgili Standartlar.....	27
2.10 Bor Giderme Yöntemi.....	28
2.11 Adsorpsiyon.....	32
2.11.1 Adsorpsiyon oluşum mekanizması.....	32
2.11.2 Adsorpsiyon türleri.....	33

2.11.3.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	33
2.11.3.2 Kimyasal adsorpsiyon.....	34
2.11.3.3 İyonik adsorpsiyon.....	34
2.11.3 Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler.....	34
2.11.4 Adsorpsiyona etki eden parametreler.....	35
2.11.4.1 Yüzey alanı.....	35
2.11.4.2 Adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin cinsi ve özellikleri...	35
2.11.4.3 Temas süresi.....	36
2.11.4.4 Sıcaklık.....	36
2.11.4.5 Ortamın pH'ı.....	37
2.11.4.6 Başlangıç adsorban derişimi.....	37
2.11.5 Adsorpsiyon izotermi.....	37
2.11.5.1 Langmuir izoterm denklemi.....	38
2.11.5.2 Freundlinch izoterm denklemi.....	38
2.11.6 Adsorpsiyon kinetiği.....	39
2.11.6.1 Birinci dereceden yalancı kinetik model.....	39
2.11.6.2 İkinci dereceden yalancı kinetik model.....	40
2.12 Deneysel Tasarım Yöntemleri.....	40
2.12.1 Box-Behnken dizayn.....	42
3. MATERYAL VE METOD.....	44
3.1 Deneysel Malzemeler.....	44
3.2 Adsorpsiyon Deneyleri.....	44
3.3 Analitik Yöntemler.....	46
3.4 İstatiksel Deneysel Tasarım Yöntemi.....	46
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1 Temas Süresi ve Adsorpsiyon Kinetiği.....	49
4.2 Box-Behnken İstatiksel Deneysel Tasarım Sonuçları.....	52
4.3 Önemli İşletme Parametrelerinin Bor Giderme Verimi Üzerine Etkisi.....	57
4.4 Model Doğrulama ve Onaylama.....	60
4.5 Adsorpsiyon İzotermi.....	61
5. SONUÇLAR.....	64
KAYNAKLAR.....	66

KISALTMALAR

BBD	: Box-Behnken Dizayn
GDH	: Granül Demir Hidroksit
YBD	: Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model
YİD	: Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model
DSÖ	: Dünya Sağlık Örgütü

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Bor ve bazı bor bileşiklerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	11
Tablo 2.2: Ticari önemi olan bor mineralleri.....	16
Tablo 2.3: Bor ve bazı bor bileşiklerinin kullanım alanları.....	19
Tablo 2.4: Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları.....	23
Tablo 2.5: Bazı tarım ürünleri için duyarlılık limitleri.....	25
Tablo 2.6: Dünyanın çeşitli bölgelerine ait içme suyunda izin verilen Maksimum bor konsantrasyonu.....	28
Tablo 2.7: Sulardan bor giderme yöntemleri.....	30
Tablo 2.8: Üç değişkenli Box-Behnken dizayn.....	43
Tablo 3.1: Box-Behnken için her bir faktörün seviyeleri.....	47
Tablo 3.2: GDH için Box-Behnken deneysel tasarım yönteminde kullanılan deney noktaları.....	47
Tablo 4.1: GDH üzerine bor adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler.....	51
Tablo 4.2: GDH için Box-Behnken istatistiksel tasarım yöntemi ve deney sonuçları.....	52
Tablo 4.3: Sulardan adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi için uygulanan yeterliliği.....	54
Tablo 4.4: Elde edilen yanıt fonksiyonu katsayıları.....	55
Tablo 4.5: Gözlemlenen ve tahmin edilen bor giderme verimleri.....	56
Tablo 4.6: Bor giderme verimliliğinin tahmini için seçilen ikinci dereceden modele ait ANOVA testi sonuçları.....	57
Tablo 4.7: Box-Behnken tasarım noktalarından farklı noktalardaki deneysel tahmin sonuçlarının karşılaştırılması.....	60
Tablo 4.8: 25°C GDH üzerine bor adsorpsiyonunun izoterm parametreleri.....	62

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1:	pH'ın bir fonksiyonu olarak $H_3BO_3/H_2BO_3^-$ dağılımı.....	18
Şekil 2.2:	Bor ürünlerinin toplam satışlarının sektörel dağılımı.....	19
Şekil 2.3:	Bor ürünlerinin yurt içi satışlarının sektörel dağılımı.....	20
Şekil 2.4:	Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu.....	33
Şekil 2.5:	Bir proses veya sistemin genel modeli.....	41
Şekil 2.6:	Üç değişkenli Box-Behnken dizaynının geometrik gösterimi.....	43
Şekil 3.1:	Bu çalışmada adsorban madde olarak kullanılan GDH materyali...	44
Şekil 3.2:	Adsorpsiyon denge zamanı belirleme çalışmaları.....	45
Şekil 4.1:	Zamanın bir fonksiyonu olarak GDH materyalinin bor adsorpsiyonu.....	50
Şekil 4.2:	GDH materyali üzerine bor adsorpsiyonunun kinetik eğrileri.....	50
Şekil 4.3:	80 g/L GDH dozunda pH değerinin ve başlangıç bor konsantrasyonunun bor giderme verimi üzerine etkisi.....	58
Şekil 4.4:	pH 10 değerinde; farklı başlangıç bor konsantrasyonu ve GDH miktarının bor giderme verimi üzerine etkisi.....	59
Şekil 4.5:	GDH üzerine bor adsorpsiyon izotermi.....	62

ÖZET

SULARDAN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE BOR GİDERİMİ

Gerçekleştirilen çalışmada, sulardan bor giderimi için adsorpsiyon yöntemi kullanılmış ve kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir Granül Demir Hidroksit (GDH) materyalinin adsorban madde olarak bor gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi; bor giderme verimliliği üzerine başlangıç bor konsantrasyonu, pH ve GDH miktarı gibi önemli işletme parametrelerinin etkisinin belirlenmesi için deneysel verilere uygulanmıştır. Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar Box-Behnken deneysel tasarım yönteminin GDH kullanılarak sulardan bor gideriminde optimum koşulların belirlenmesinde etkili ve uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları adsorpsiyon denge süresinin 20 saat olduğunu ve bu süre içerisinde yaklaşık %96 bor giderme veriminin sağlandığını göstermektedir. Adsorpsiyon prosesi yalancı ikinci dereceden kinetik model kullanılarak daha iyi tanımlanabilmiştir. Ayrıca Freundlich izotermi veriler ile daha iyi bir uyum sergilemiş ve çalışmada uygulanabilir model olarak bulunmuştur. Maksimum bor giderme verimliliği için, optimum pH değeri ve GDH miktarı sırasıyla 10 ve 90 g/L olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar GDH materyalinin içme sularından bor gideriminde verimli bir şekilde kullanılabilirliğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor giderimi, Granül Demir Hidroksit (GDH), Adsorpsiyon izotermi, Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi, Denge ve kinetik modelleme

SUMMARY

BORON REMOVAL FROM WATER BY METHOD ADSORPTION

In the present study, boron sorption removal from aqueous solution by batch experiments was performed and the practicability of granular ferric hydroxide (GFH) for boron removal was studied. Box-Behnken experimental design method (BBD) was applied to the data for determination of the effects of important operating parameters such as initial boron concentration, pH, and dose of GFH on boron sorption efficiency. The obtained results from the present study suggested that BBD was an efficient and applicable method to obtain optimum conditions for boron removal from aqueous solution using GFH. The adsorption kinetic studies indicated that equilibrium was obtained as 20 h and about 96% boron removal efficiency was achieved in that time. The sorption process was well described by pseudo second order kinetic model. Freundlich isotherm represented a great fit to the data and was applicable model for the present study. Optimum pH and amount of GFH were calculated as 10 and 90 g L⁻¹ for maximum boron sorption efficiency. The results of the present study showed that GFH can be efficiently applied for boron removal from drinking water.

Key Words: Boron removal; Granular ferric hydroxide (GFH); Sorption isotherms; Box-Behnken design (BBD); Equilibrium and kinetic modeling

1.GİRİŞ

Yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bor, insan sağlığı ve bitki türleri üzerinde toksik etki yapan bir elementtir. Pek çok endüstride kullanım alanı bulan bor bileşiklerinin endüstriyel gelişmelere bağlı olarak yüzeysel sularda bulunan konsantrasyonu artış göstermektedir. Yüzeysel sularda bulunan bor aynı zamanda evsel atık sulardan da kaynaklanmaktadır.

Dünya topraklarında genellikle kıtlığı gözlenen bor elementinin, Türkiye topraklarında bolluğu gözlenmektedir. Türkiye’de içme ve sulama sularını en çok kirleten toksik elementlerin başında gelmektedir. Bu nedenle bor giderimi hem insan sağlığı açısından hem de sağlıklı tarım ürünü yetiştirilebilmesi açısından oldukça önemlidir. Ülkemizde içme suyu kaynağı olarak en çok kullanılan yeraltı sularındaki bor genellikle doğal kaynaklıdır.

Dünyadaki en fazla bor rezervine sahip olan Türkiye’de de bazı yeraltı sularında yüksek konsantrasyonda bor bulunduğu görülmüştür. Bor kirliliği ülkemiz açısından önemli bir sorundur. Bor madenleri ve borik asit tesislerinden kaynaklanan atıklar, kirliliğin esas kaynaklarıdır. Özellikle Türkiye’nin Batı Anadolu Bölgesi’nde yüksek miktarda bor içeren jeotermal sular bulunmaktadır. Batı Anadolu’da bulunan akifelerdeki bor konsantrasyonunun 1-63 mg/L aralığında olduğu rapor edilmiştir. Bunun dışında, Türkiye’deki çeşitli bor tesisleride önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu tesislerden yüksek bor içeren (yaklaşık 1500 mg/L) atık sular göletlere boşaltılmaktadır. Bu göletler bor tesis alanından daha geniş bir alanı işgal etmektedir.

Türkiye’de bor içeriği yüksek sular sebebiyle, Afyon, Aksaray, Bigadiç, Burdur, Konya-Ereğli, Eskişehir, Germencik-Ömerbeyli, Iğdır, Karamaz, Kayseri, Yüksekova ve Salihli yörelerindeki topraklarda yüksek düzeyde bor kirliliği görülmektedir. Bununla birlikte, bor mineralince zengin olan yeraltı sıcak su kaynaklarının, sulama sularına karışması önemli bir sorundur. Büyük Menderes Vadisi, jeotermal sıcak su kaynakları bakımından oldukça zengin bir bölgedir.

Burada bulunan tesislerin birçoğu atık sularını Büyük Menderes Nehrine boşalttığı için Büyük Menderes Nehri suyunda ve bu suyun kullanıldığı tarım alanlarında bor kirliliği giderek artmaktadır.

Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) tarafından içme sularında izin verilen maksimum bor konsantrasyonu 2.4 mg/L olarak belirlenmiştir. Ülkemizde de İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'e göre içme sularında izin verilen maksimum bor konsantrasyonu 1 mg/L'dir.

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı içme ve sulama suyu amaçlı kullanılacak sulardan adsorpsiyon yöntemi ile bor gideriminin araştırılmasıdır. Yöntemde adsorban madde olarak Granül Demir Hidroksit (GDH) kullanılmıştır. Adsorpsiyon yöntemi ile bor gideriminde önemli işletme parametreleri arasında yer alan adsorban madde miktarı, pH ve başlangıç bor konsantrasyonunun verim üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılarak bor giderme verimi üzerine ana işletme değişkenlerinin etkisinin belirlenmesi ve maksimum bor giderme verimini sağlayan kombinasyonun bulunması amaçlanmıştır. Çalışmada adsorpsiyon süreci için kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilerek, reaksiyon kinetikleri ve denge izoterm eşitlikleri belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmanın amaçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- GDH materyalinin bor giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi,
- Başlangıç bor konsantrasyonu, GDH miktarı, pH ve denge zamanı gibi önemli işletme parametrelerinin maksimum bor giderimini sağlayan optimum değerlerinin saptanması,
- Adsorpsiyon yöntemi ile bor gideriminde yanıt yüzey yönteminin güvenilirliği ve uygulanabilirliğinin araştırılması,
- Kesikli adsorpsiyon deneyleri ile GDH materyalinin bor adsorplama kapasitesinin belirlenmesi
- Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılabilmesi için en uygun izoterm ve kinetik modelin ortaya koyulması.

1.1 Literatür Özeti

Sulardan özellikle adsorpsiyon yöntemi kullanılarak bor giderimi ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Adsorban madde olarak Mg-Al ve Mg-Fe hidrotalsit kullanılarak sulardan bor giderimi üzerinde çalışılmıştır. Bor giderme verimleri üzerinde hidrotalsitin özelliklerinin etkisi, temas süresi, adsorban madde miktarı dozu ve pH etkisi incelenmiştir. Başlangıç bor konsantrasyonu 26 mg/L olarak seçilmiştir. Yapılan çalışmada dengeye ulaşma süresi 120 dakika olarak bulunmuş, başlangıç pH değerinin yüksek tamponlama kapasitesinden dolayı bor gideriminde herhangi bir etkisi bulunmadığı görülmüştür. Maksimum bor giderme verimi Mg-Al hidrotalsit kullanımı durumunda %92 olarak elde edilirken Mg- Fe hidrotalsit için ise %33 olarak sağlanmıştır (Ferreira ve ark., 2006).

Adsorban madde olarak uçucu kül, doğal zeolit ve deminerilize linyit kullanılarak sulardan bor giderimi üzerine çalışılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan adsorban maddeler farklı kapasitelerde kullanılmıştır. Uçucu kül kullanılarak %90 oranında bor giderilmiştir. Adsorpsiyon izotermleri, termodinamik ve kinetik parametrelerin elde edilmesi için kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tüm adsorban maddelerde, bor giderme verimi üzerine maksimum pH değeri 10'da elde edilmiştir. Uçucu kül üzerinde bor adsorpsiyonunda standart entropi ve entalpi değişimleri sırasıyla $DSO_{1/4}0.69$ kJ/molK ve $DHO_{1/4}215.34$ kJ/mol olarak elde edilmiştir. Uçucu kül üzerinde bor adsorpsiyonu ikinci derecen yalancı kinetik modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur (Yüksel ve Yürüm, 2010).

Sulardan bor giderimi için alüminyum bazlı adsorban madde kullanılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan adsorban maddeler Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve SiO_2 'dir. Bor giderme verimi üzerinde pH, adsorban madde miktarı ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Çalışmada başlangıç bor konsantrasyonu 20 mg/L olarak seçilmiştir. Termodinamik analiz sonuçlarında adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden gerçekleşen ekzotermik bir reaksiyon olduğu ortaya çıkmıştır. Adsorpsiyon denge anında optimum pH 8.2-8.5 arasında bulunmuştur. Optimum adsorban madde dozu

Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve SiO_2 için sırasıyla 0.980, 0.700, 0.190 mg/g olarak belirlenmiştir. En iyi olan bor giderme verimi Al_2O_3 kullanılarak elde edilmiştir (Irawan ve ark, 2011).

Adsorpsiyon ve desorpsiyon reaksiyonları ile bor (B) temin edilebilirliğini araştırılmıştır. Bor adsorpsiyon reaksiyonunu başlıca etkileyen faktörleri ise; iyonik kuvvet, pH, OM içeriği ve minerallerin türü ve miktarıdır olarak belirlemiştir. B kimyası üzerine kalsiyum karbonat eşdeğeri (CCE) ve iyonik gücün etkisini değerlendirmek için, adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi sekiz farklı kireçli toprakta ölçülmüştür (CCE %0-85). Adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri sırasıyla Langmuir ve doğrusal adsorpsiyon denklemleri ile tanımlanmıştır. Daha yüksek reaktif parçacıkların (kil, OM) ve yüksek pH değerine sahip topraklarda bor emiliminin daha fazla olduğu belirlenmiştir. CCE %18 olan bir toprak örneğinde bor adsorpsiyonu maksimum %35 olarak elde edilmiştir. Ancak, elektrolit konsantrasyonunun artırılması ile %35'ten %70'e çıktığı gözlenmiştir. Deneysel veriler ve model tahminlerinin sonuçlarına göre kireçli toprakların iyileştirilmesinde B yataklarının etkili olduğu göstermiştir (Majidi ve ark., 2010).

Başka bir çalışmada kentsel, tarımsal ve sanayi kökenli atıksulardan magnezyum oksit kullanarak bor bileşiklerini tutma sürecini incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre reaktifin çözelti içerisindeki niteliği ve temas süresinin etkili olduğu görülmüştür. Daha sonra bor giderme verimi üzerine sıcaklık ve pH değerinde temas süresi kadar etkili olduğu belirlenmiştir. Maksimum bor giderme verimi pH değerinin 9.5 ve 10.5 arasında olduğunda bulunmuştur. Çalışmada kullanmış oldukları reaktifin önemli bir alkalileştirici kapasiteye sahip olduğu belirlenmiştir. Farklı değişkenler arasında ilişkiler kurularak, optimum koşullar seçildiğinde %95 üzerinde bor giderimine ulaşılmıştır (Garcia-Soto ve Camacho, 2006).

Sudan tanin jel (TG) ve amin modifiyeli tanin jel (ATG) kullanarak bor adsorpsiyonu üzerine çalışılmıştır. Yapılan çalışmada, pH ve sıcaklığın bor giderimine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada başlangıç bor konsantrasyonu 10-200 mg/L arasında seçilmiştir. Her iki adsorban madde için de pH değerinin 7'nin altında olması durumunda verim hemen hemen sabit kalmış, pH değerinin 7'den yüksek olması durumunda ise giderme verimi artmıştır. En yüksek giderme verimi ATG kullanılması durumunda sağlanmıştır. Bunun nedeni olarak ATG içerisindeki amino

grubun içerisindeki azot ile bor arasında kararlı bir bağ oluşması gösterilmiştir (Morisada ve ark., 2011).

Kompozit manyetik parçacıklar kullanarak sulardan bor adsorpsiyonu üzerine çalışılmıştır. Kullanılan kompozit manyetik parçacıklar Fe_3O_4 , Fe_3O_4 'ten türetilmiş bis(trimetoksilylpropyl) amin (Fe_3O_4 -TSPA) ve Fe_3O_4 'ten türetilmiş 1010f(akrilamid, sodyum akrilatvebirkopolimer[2 -(akriloiloksi) etil] trimetilamonyumklorür) partikülleridir. Fe_3O_4 -TSPA parçacıklarının yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Saf Fe_3O_4 parçacıkları ise düşük adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Tüm parçacıklarda pH arttıkça verim de artmıştır. Genel olarak iyonik kuvvetin artışı ile adsorpsiyon miktarında azalma görülmüştür. Sonuç olarak hidrojen bağları, elektrostatik ve hidrofobik bağların etkileşimi yoluyla H_3BO_3 ve $B(OH)_4$ adsorbe edilebildiği belirlenmiştir (Liu ve ark., 2009).

Bor giderimi için çevre dostu adsorban maddelerin tasarımı ve üretiminde çalışılmıştır. Çalışmada atom transfer radikal polimerizasyonu yoluyla N-metil glükamin, doğal bir biyopolimer ve kitosan işlevsellik kazandırılarak çevre dostu adsorban maddeler olarak kullanılmıştır. Maksimum 3.25mmol/g değerindeki adsorpsiyon kapasitesi ile diğer adsorban maddeler arasındaki en yüksek kapasiteye sahiptir. Bor adsorpsiyonu 8 saatlik temas süresi sonunda %90 olarak gerçekleşmiştir. Sodyum klorür ve sodyum nitratın varlığı yapılan çalışmada bor giderimi üzerinde etkisiz olmuştur. Yapılan bu çalışmada sulu çözeltilerden bor giderimi için yapay olarak elde edilen adsorban maddelerin umut verici olduğu görülmüştür (Wei ve ark., 2011).

Kesikli ve kolon deneyleri ile uçucu kül kullanarak sulardan bor adsorpsiyonu üzerinde yapılan çalışmada başlangıç bor konsantrasyonu 600 mg/L olarak seçilmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan kül partikül boyutları 250-400 μm arasındadır. Çalışmada pH, karıştırma süresi, başlangıç bor konsantrasyonu, adsorban madde dozu, sıcaklık ve yabancı iyonların bor giderimi üzerine etkisi gözlenmiştir. Maksimum bor giderimi pH 2'de ve 25⁰C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Kesikli adsorpsiyon kapasitesi 20.9 mg/g olarak, kolon deneylerinin adsorpsiyon kapasitesi ise 46.2 mg/g olarak hesaplanmıştır (Öztürk ve ark., 2005).

Yaptıkları başka bir çalışmada pamuk selülozu üzerine borun biyosorpsiyonunda pH değerinin etkisini incelemişlerdir. Çalışmada başlangıç bor konsantrasyonu 5-500 mg/L arasında seçilmiştir. Optimum pH 7 olarak bulunmuştur. Maksimum bor adsorpsiyon kapasitesi 11.3 mg/g olarak belirlenmiştir. Pamuğun -CHOH-CHOH içeren grubu nedeniyle bor için iyi bir adsorban madde olduğu görülmüştür. Üstelik düşük pH değerlerinde yüksek bor giderimi ise ayrı bir avantajdır (Liu ve ark., 2007).

Faktöriyel deneysel tasarım yöntemi kullanarak sulardan bor gideriminde adsorban madde olarak seryum oksitin etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada başlangıç bor konsantrasyonu 5-600 mg/L arasında seçilmiştir. Çalışmada sıcaklık (20-40°C), partikül tipi (granül ve toz halinde) ve başlangıç pH değerinin (6.18 - 10) verim üzerine etkisi incelenmiştir. Maksimum bor giderimi orijinal pH değerinde toz partiküllerde ve 40°C sıcaklıkta gerçekleşmiştir (Öztürk ve ark., 2008).

Atık kalsine magnezit ile sulu çözeltilerden bor adsorpsiyonu üzerinde yapılan çalışmada pH, kalsinasyon sıcaklığı, adsorban madde dozu, temas süresi ve sıcaklığın bor giderme verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Optimum değerler pH için 6, kalsinasyon sıcaklığı için 600°C, temas süresi için 420 dakika, sıcaklık için ise 45°C olarak bulunmuştur. Kalsine magnezitin bor gideriminde etkili olduğu gözlenmiştir (Kıpçak ve ark., 2012)

2³ faktöriyel dizayn kullanarak kalsine alümit üzerine bor adsorpsiyonuna çalışmıştır. Performansı etkileyen parametrelerden sıcaklık (25-45°C), pH (3-10) ve adsorban madde miktarının (0.5-1 mg) bor giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bor giderimi, pH ve adsorban madde miktarı arttıkça artmış, sıcaklık arttıkça azalmıştır. Optimum pH değeri 10, optimum adsorban madde miktarı 1 mg, optimum sıcaklık ise 25°C olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi ise 3.39 mg/g olarak belirlenmiştir (Kavak, 2009).

Kırmızı çamuru nötralize ederek sulu çözeltilerden bor adsorpsiyonunda çalışılmış, bu çalışmada pH, adsorban madde miktarı, başlangıç bor konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi araştırılmıştır. Deneylerinde, pH değerinin aralığı 2-7 arasında belirlenmiştir ve dalgalanmalar olmuştur fakat denegeye 20 dakikada ulaşılmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri adsorpsiyon verileri

kullanılarak analiz edilmiştir. Freundlich izotermi en uygun model olarak bulunmuştur (Cengeloglu ve ark., 2007).

Sulu çözeltilerden bor gideriminde uçucu kül partiküllerinin (1.0-1.6 mm) büyüklüğünün etkisini araştırılmıştır. Deneysinde, kömür ve biyokütle yakarak çalışan Zgierz (Polonya) santralinden yararlanmışlardır. pH, sıcaklık, adsorban madde miktarı, başlangıç bor konsantrasyonu, temas süresinin etkisi incelenmiştir. Uçucu kül topraklarının bor gideriminde etkili pH değeri 8.5 civarında bulunmuştur. Uçucu kül topraklarının maksimum bor tutma kapasitesi, 0.0025 g/ml çözünen adsorban solisyonu için 6.9 mg/g olarak elde edilmiştir. Başlangıç bor konsantrasyonu 100 mg/L için %90 bor giderme verimi elde edilmiştir. Elde edilen deneysel verilerin sonuçlarına göre adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğu görülmüştür. Freundlich izoterm verilerine göre Langmuir izoterm verilerinin daha yeterli olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar göz önüne alındığında sıcaklığın artışı ile bor adsorpsiyonunun arttığı bulunmuştur. Çalışmalar sonucunda kül topraklarının düşük maliyette sulardan bor gideriminde etkili ve kullanılabilir bir yöntem olarak belirlenmiştir (Polowczyk ve ark., 2013).

Sulu çözeltilerden bor giderimi için kil ve modifiye edilmiş killer denenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacı ile bentonit, sepiyolit ve illit minerallerin nonilamonyum klorür ile modifiye edilmiştir. Numunelerin özgül yüzey alanı BET methodu kullanılarak belirlenmiştir. Kil ve modifiye edilmiş kil numunelerinin yüzey tanımlamaları bor adsorpsiyonundan önce ve sonra FT-IR tekniği kullanılarak yapılmıştır. Kil ve modifiye edilmiş kil üzerinde bor adsorpsiyonunun optimizasyonu için pH ve iyonik kuvvet etkisi incelenmiştir. En iyi bor adsorpsiyonu, yüksek iyonik kuvvet ve pH değerinin 8-10 aralığında olması durumunda sağlanmıştır. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermelerinden hangisinin özelliklerini gösterdiğini bulmak için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmış, sonuçlara göre Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermelerine uygun olduğu görülmüştür. Nonilamonyum klorür ile kaplı bentonit ve illit killerinin sulu çözeltilerden bor adsorpsiyonunu arttırdığı görülmüştür (Karahan ve ark., 2006).

Sulardan bor giderimi için silika yüzeyine trimetoksisilan N-metil-D- glukamin modifiyesi ile demir sentezlenmiştir. Adsorban yüzeyi FT-IR, XPS SEM elementel analizi ile karakterize edilmiş ve silika yüzeyinin modifikasyonunun başarılı bir

şekilde gerçekleştirilmiş olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon işleminin özellikleri de Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak değerlendirilmiştir ve silika yüzeyi için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 1.54 mmol/g olarak bulunmuştur. 30 dakika içinde adsorpsiyon dengeye ulaşmıştır ve elde edilen deneysel veriler ikinci dereceden kinetik model ile uyum sağlamıştır. Modifiye edilmiş silika yüzeyin adsorban sulardan bor giderilmesi için umut verici olduğu görülmüştür (Xu ve ark., 2012).

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Borun Özellikleri

Atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81 g/mol ve kimyasal sembolü B olan bor, periyodik cetvelin IIIA grubunun metal olmayan tek elementidir. III A grubunda en küçük yapıya ve en yüksek iyonlaşma potansiyeline sahip olması nedeniyle yarı metal olarak kabul edilir. Kütle numaraları 10 (10B(%19.8)) ve 11 (10B(%80.2)) olan iki kararlı izotopa sahiptir (Çalık, 2002; EPA, 2004; WHO, 1998; Balkı, 1982). Bor ve bazı bor bileşiklerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Bor doğada Ca, Na ve Mg’un tuzları şeklinde bulunur. Amerika Birleşik Devletleri (ABD)’nin batı bölgeleri ve Akdeniz’den Kazakistan’a kadar uzanan bölgede yüksek konsantrasyonlarda bor bulunmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları; borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri şeklinde daha çok Türkiye ve ABD’nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bölgelerinde bulunmaktadır. Doğada yaklaşık olarak bilinen 250 çeşit doğal bor minerali mevcuttur (Ünlü ve diğ., 2011; Roskill, 2010).

Bor, yeryüzünde yüzden fazla minerali bulunan, değişik amaçlar ile kullanılan bir elementtir (Çalık, 2002). Bor bileşikleri toprak, kaya, yeraltı suyu, deniz suyu, yüzeysel su, bitki ve hayvanlarda doğal olarak bulunur. Ancak genellikle deniz suyunda ve kaplıca sularında bulunan bir elementtir. Doğada yaygın olarak bulunan bu element genellikle düşük konsantrasyondadır. Yerkabuğundaki ortalama bor konsantrasyonu 10 mg/L’dir (Badruk ve diğ., 1999; Volska ve diğ., 2010). Bor elementinin yerkabuğundaki genel dağılımı oldukça düşük konsantrasyonlarda olmasına karşın, bazı bölgelerdeki yüksek bor konsantrasyonları, ekonomik bor yataklarının oluşumuna neden olmaktadır (Çalık, 2002).

Son yıllarda Etibank tarafından yapılan arama, üretim ve zenginleştirme çalışmaları, ülkemizin bor rezervlerinin; büyüklüğü, minerallerin dünya pazarlarında

aranılan nitelikleri ve çeşitliliği açısından dünyada birinci sırada olduğunu göstermiştir. Türkiye'nin sahip olduğu madenler içerisinde, rezerv ve üretim kapasitesi, yüksek tenoru, rezerv büyüklüğü, işletme kolaylıkları ile gerek kalite ve çeşitlilik, gerekse de üretim maliyetlerindeki rekabet üstünlükleri açısından dünyada söz sahibi olabileceği en önemli maden, dünya rezervinin %72'sine sahip olması sebebiyle bor cevherleridir (Poslu ve Arslan, 1995; Buluttekın, 2008).

Yerkabuğunda 51. element olan bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0.5-9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.01-1.5 ppm aralığındadır. Yeraltı sularında bor konsantrasyonu bütün dünyada 0.3-100 mg/L arasında değişmektedir. Ayrıca kanalizasyon atık sularında da bora rastlanmakta olup, bor konsantrasyonu 5-100 mg/L arasındadır (Ünlü ve diğ., 2011; Kabay ve diğ., 2006).

Tablo 2.1: Bor ve bazı bor bileşiklerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri (EPA, 2004)

	Bor	Borik Asit	Boraks	Pentahidrat	Susuz Boraks	Bor Oksit
Molekül Formülü	B	H ₃ BO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇	B ₂ O ₃
Molekül Ağırlığı	10.81	61.83	381.43	291.35	201.27	69.62
Bor İçeriği (%)	100	17.48	11.34	14.85	21.49	31.06
Fiziksel Görünüş	Siyah kristal veya sarı -kahverengi amorf toz	Beyaz veya renksiz kristal granül veya Toz	Beyaz veya renksiz kristal granül veya toz	Beyaz veya renksiz kristal granül veya Toz	Beyaz veya renksiz cam Granül	Beyaz veya renksiz cam granül
Özgül Ağırlığı 20°C	2.34	1.51	1.73	1.81	2.37	2.46
Sudaki Çözünürlüğü (%)	Çözünmez	472 20°C 27.53 100°C	4.71 20°C 65.63 100°C	3.6 20°C 50.15 100°C	2.48 20°C 34.5 100°C	Hızlı bir şekilde borik asite hidratlaşır
Buhar Basıncı (mmHg)	1.56 x 10 ⁻⁵ atm 2140°C	Veri Yok	Veri Yok	Veri Yok	Veri Yok	Veri Yok

2.2 Borun Önemi

Temel mikronutrientlerden biri olması nedeniyle pek çok ürünün yetiştirilebilmesinde sulama suyundaki konsantrasyonu kritik bir rol oynar. Sulama suyunda belirli metabolik faaliyetler için mutlaka bor bulunması gerekmektedir (Harite, 2008).

Sulama suyundaki ve topraktaki bor konsantrasyonu hem ürünlerin yetişmesinde hem de kalitesinde önemli bir rol oynar (Hilal ve diğ., 2011; Brown ve diğ., 2002). Borun hücre duvarlarının yapısal bir bileşeni olarak önemli bir rolü vardır (Reid, 2007). Hücre duvarı oluşumundaki rolünün yanı sıra bor hücre duvarının yapısının stabilitesini sağlayan yapısal bütünlük için de gereklidir. Bor aynı zamanda membran taşınımı, enzim etkileşimleri, nükleik asit sentezi, fenol ve karbonhidrat metabolizması ve şeker, poliol ve hidrosiasit taşınımında da önemli bir elementtir. (Brown ve diğ., 2002; Blevins ve Lukaszewski, 1998; Bolanos ve diğ., 2004; Goldbach ve Wimmer, 2007). Dolayısıyla ekonomik açıdan önemli sebze ve meyvelerin yetiştirilmesi için gerekli bir iz element olarak düşünülebilir. Bor, bitkilerin gelişmelerini tamamlamaları ve iyi ürün verebilmeleri için gerekli bir mikro besin elementi olmanın yanı sıra, gerekli tüm besin elementleri içerisinde, eksiklik belirtilerine neden olan miktarı ile toksik etki yapan miktarı, birbirine çok yakın olan tek elementtir (Harite, 2008).

Sulama suyundaki bor konsantrasyonunun yüksek olması, bitkilerde toksik semptomların görünmesine, bitkilerin fotosentez kapasitesinin ve üretkenliğinin azalmasına neden olmakta, bitki büyümesini olumsuz yönde etkilemekte ve bitki ölümünü hızlandırmaktadır (Parks ve Edwards, 2005; Kabay ve diğ., 2010; Wei ve diğ., 2011; Kavak, 2009). Bor aynı zamanda insanların ve hayvanların beslenmesinde de önemli bir elementtir (Rainey ve diğ., 1999). Yetişkin bir insan için günlük olarak alınması gereken bor miktarı yaklaşık 3 mg'dır ve bu miktar normal besin tüketimiyle sağlanmaktadır. Bundan dolayı bu elementi tamamlayıcı bir kaynağa ihtiyaç bulunmamaktadır.

İnsan ve hayvanlar için borun oldukça önemli en azından faydalı bir element olduğuna dair yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır (Hunt, 2003; Nielsen ve diğ.,

2007). Fort ve arkadaşları (1999) borun en azından omurgalı hayvanların embriyolarının gelişiminde oldukça önemli olduğunu, bor yetersizliği durumunda gelişimsel bozuklukların ortaya çıktığını göstermişlerdir. Beslenmeyle ilgili yapılan çalışmalar da borun kemik metabolizması ile ilgili oldukça faydalı etkileri olduğunu göstermektedir (Hunt ve Nielsen, 1982; Bai ve Hunt, 1996). Ayrıca gıdalardaki bor organizmaların bağışıklık sistemlerini de etkilemektedir (Hunt, 2003; Spears ve Armstrong, 2007).

2.3 Dünyadaki ve Türkiye'deki Bor Yatakları

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

Türkiye'deki yatakların en önemli minerali kolemanittir ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Susurluk'ta panderit ($5\text{CaO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Bigadiç'te üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Kırka'da ise tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) rastlanan minerallerdir (Balkı, 1982).

Türkiye'de bilinen bor rezervleri dört ana bölgede toplanmıştır. Bunlar Emet, Bigadiç, Kırka ve Mustafa Kemal Paşa'dır (Şener ve Özkara, 1988).

2.3.1 Emet bölgesi

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

2.3.2 Bigadiç bölgesi

Balıkesir ilinin 40 km kadar güneyinde yer alan Bigadiç yöresinde bazı kuruluşlar tarafından işletilen 12 ocak bulunmaktadır. Yatakların toplam rezervi 8 milyon ton (%40 B_2O_3) kadardır. Bu yataklar sonradan Etibank'a devredilmiştir.

Mercekler veya tabakalar şeklinde olan boratların ana minerali kolemanittir. Kolemanitin yanında iyonit, üleksit, pandemit ve hidroboraksit mineralleri de gözlenmektedir. Kolemanit, yatakların çoğunda içeriye doğru ışınsal gelişmiş yumrular şeklinde kil içinde gömülmüş olarak bulunmaktadır (Sarıiz ve Nuhoglu, 1992).

2.3.3 Kırka bölgesi

Eskişehir'in güney-batısında yer alan Kırka borat yatakları Türkiye'de bilinen tek sodyumlu borat yataklarıdır ve Etibank tarafından işletilirler. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda %30 B₂O₃ içeren 400 milyon ton üzerinde cevherin varlığı saptanmıştır. Bu bölgede genellikle açık maden işletmeciliği yapılmaktadır (Sarıiz ve Nuhoglu, 1992; Balkı, 1982).

2.3.4 Mustafa Kemal Paşa bölgesi

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

2.4 Bor Mineralleri ve Bileşikleri

Borun oksijene karşı yüksek bir ilgisi vardır ve oksit formlardan oluşur (Wyness ve diğ., 2003). Toprak ve kayada, en yaygın türü boraks olmak üzere, borat olarak bulunmakta, (Volska ve diğ., 2010); su ortamında ise genellikle borik asit ve kısmen de borat tuzları formlarında bulunmaktadır (Xu ve Jiang, 2008). Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Yaygın olarak bulunan bor minerallerinden bir tanesi bir tür aluminoborosilikat minerali olan ve yapısında %10'a kadar bor içerebilen turmalin'dir. Ancak, sanayide alkali ve toprak alkali bor mineralleri olan tinkal (Na₄B₄O₂.10H₂O), kernit (Na₂B₄O₇.4H₂O), kolemanit (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O) ve üleksit (NaCaB₅O₉.8H₂O) kullanılmaktadır.

Bor içeren yüzü aşkın mineral olmasına rağmen, bunlardan ancak bir kısmı ticari değere sahiptir ve uluslararası pazarlarda işlem görmektedir. Ticari önemi olan bor bileşiklerinin çoğu, borun oksijenle ve toprak alkalilerle yapmış olduğu bileşiklerdir. Bir borat anyonu, metalik bir katyon ya da hidrojenle birleşerek bu mineralleri oluşturur ve mineraller birleştikleri metal katyonunun adı ile tanınırlar

(sodyum borat, kalsiyum borat gibi). İnorganik olan bu mineraller uluslararası pazarlarda B_2O_3 içerikleri göz önüne alınarak pazarlanmaktadır (Polat 1987).

Bor mineralleri yapılarında bulunan Ca, Mg, Na elementlerine göre isimlendirilmektedir. Na kökenli olanlar tinkal (boraks), Ca kökenli olanlar kolemanit ve Na-Ca kökenli olanlar üleksit olarak adlandırılmaktadır.

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

Birçok doğal bor mineralinin kristal sisteminin halen tayin edilememiş olması nedeniyle, sistematik bir minerolojik sınıflandırma yapılamamaktadır. Bor bileşiklerine ilişkin sınıflandırma yapılırken; minerallerin içindeki kristal suyu, hidroksit ve halojen miktarları göz önünde bulundurulmaktadır. Buna göre bor minerallerini;

- Kristal suyu içeren boratlar
- Bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile)
- Borik asit
- Susuz boratlar
- Borofloritler
- Borosilikat mineralleri olmak üzere çeşitli alt sınıflara ayırmak mümkün olmaktadır.

Ticari önemi olan ve kristal suyu içeren boratlardan en önemlileri, kimyasalkompozisyonları ile birlikte Tablo 2.2'de verilmektedir.

Tablo 2.2: Ticari önemi olan bor mineralleri (Buluttekin, 2008)

Mineral	Formülü	% B ₂ O ₃	Dünya'da Bulunduğu Yer	Türkiye'de Bulunduğu Yer
Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,6	Türkiye, ABD	Eskişehir
Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ .+H ₂ O	51,0	Türkiye, ABD, Arjantin	Kırka
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	Türkiye, Arjantin	Kırka, Emet, Bigadiç
Propertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6	Türkiye, ABD	M. Kemal Paşa, Kestelek, Emet, Doğanlar
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	Türkiye, ABD	Emet, Bigadiç, Kırka, Kestelek, M.Kemal Paşa
Pandermit(Priseit)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	Türkiye	Sultançayırı, Bigadiç
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	Türkiye	Susurluk
Hidroborasit	CaMgBO ₁₁ .6H ₂ O	50,5	Türkiye	Emet, Doğanlar, İğdeköy, Kestelek

2.4.1 Boraks (Tinkal)

Kimyasal bileşimi Na₂B₄O₇.10H₂O olan boraks %36.5 oranında B₂O₃ (bor oksit) içermektedir. Genellikle renksiz ve saydam olmakla beraber içinde bulunabilen bazı maddelerden ötürü pembe, gri veya sarı olabilmektedir. Kristal haldeki sertliği 2-2.5; özgül ağırlığı 1.7 g/cm³'tür. Boraks suyunu kolayca kaybederek tinkal kolinite dönüşür, suda kolaylıkla çözünür ve çözünürlüğü çözeltinin sıcaklığının artması ile artmaktadır.

Dünyanın en büyük boraks yatakları Türkiye (Eskişehir) ve ABD'de bulunmaktadır (Sarız ve Nuhoglu, 1992).

2.4.2 Kolemanit

Formülü Ca₂B₆O₁₁.5H₂O, bor içeriği %15.7, bor oksit içeriği %50.8'dir. Doğada renksiz ve saydam şekilde bulunmaktadır. Sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı 2.42 g/cm³'tür. Suda yavaş, hidroklorik asitte (HCl) ise hızlı çözünmektedir. Bor mineralleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de, Kütahya (Emet), Balıkesir

(Bigadiç), Eskişehir (Kırka), Bursa (Mustafa Kemal Paşa), Kestelek Köyünde ve ABD’de bulunmaktadır (Önem, 2000).

2.4.3 Üleksit

Kimyasal bileşimi $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ’dur. %43 oranında bor oksit içermektedir. Sertliği 1 g/m^3 , özgül ağırlığı 1.65 g/m^3 ’tür. Tek ve büyük kristaller şeklinde bulunmamaktadır. Daha çok ipek gibi ince kılcal iğnecik kümelerinden oluşmuş beyaz yumurtalar şeklinde bulunmaktadır. Bu görünümünden dolayı “pamuk yumağı” olarak adlandırılmaktadır. Genellikle kolemanit, probertit ve hidroborositle oluşmaktadır. Türkiye’de Eskişehir (Kırka), Kütahya (Emet) ve Balıkesir (Bigadiç) yöresinde ve Arjantin’de bulunmaktadır (Sarıiz ve Nuhoglu 1992).

2.4.4 Kernit (Razorit)

Formülü $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ’dur. %51 oranında bor oksit içermektedir. Doğada renksiz, saydam ve iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunmaktadır. Sertliği 3 g/cm^3 , özgül ağırlığı 1.95 g/cm^3 ’tür. Soğuk suda zorlukla çözülmemektedir. Türkiye’de, Eskişehir’de (Kırka), dünyada Arjantin ile ABD’de bulunmaktadır (Önem, 2000).

2.4.5 Probertit

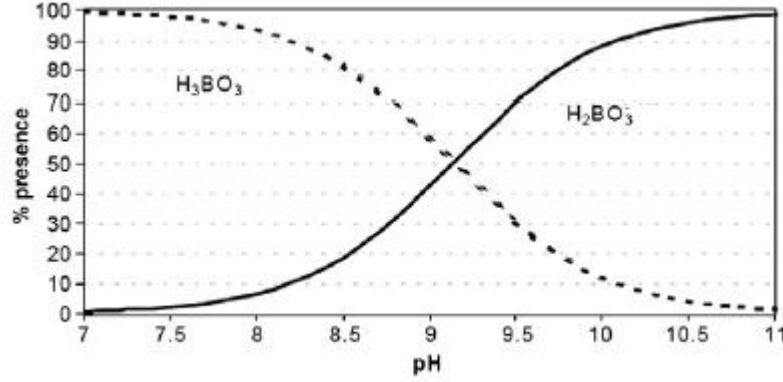
Formülü $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ’dur. %49,6 oranında bor oksit içermektedir. Doğada, kirli beyaz veya açık sarı renklerde, lifsi görünümlü olarak bulunmaktadır. Kristalleri 5 mm ’den 5 cm ’ye kadar uzayabilmektedir. Türkiye’de Bursa (Mustafa Kemal Paşa), Kestelek Köyü çevresinde üleksit yatakları bulunmaktadır. Ayrıca, Emet, Doğanlar ve İğdeköy’de kalın tabakalar halinde mevcuttur. Dünyada sadece ABD’de önemli ölçüde bulunmaktadır (Önem, 2000).

2.4.6 Sasolit (Borik asit)

Kimyasal bileşimi H_3BO_3 olan sasolit (katı borik asit) sertliği 1 g/cm^3 , özgül ağırlığı 1.48 g/cm^3 ’dür. Bor içeriği %17.5, B_2O_3 içeriği %56.4’dir. Küçük özbiçimli, beyaz ve yağlı parlak görünümlü kristaller şeklinde, doğal olarak amonyum tuzları ve kükürtle birlikte volkan bacalarında ve sıcak su kaynakları civarında bulunmaktadır. Endüstride genellikle yapay olarak borik asit kolemanitten üretilmektedir (Önem, 2000; Sarıiz ve Nuhoglu,1992).

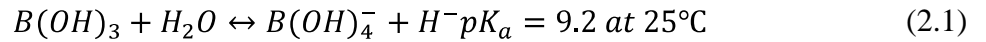
2.5 Bor Kimyası

Borik asit 9.2 pKa değerine sahip çok zayıf bir asittir. pH değerinin 7'den küçük olduğu durumlarda çözünmeyen formu olan borik asit şeklinde, pH değerinin 10.5'den daha büyük olduğu durumlarda ise çözülmüş borat formunda bulunmaktadır. Düşük pH'larda borik asitin esas türü Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi nötral formdadır (Kabay ve diğ., 2010).

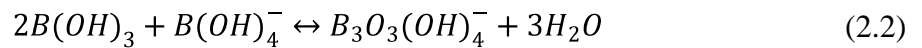


Şekil 2.1: pH'nin bir fonksiyonu olarak H₃BO₃/H₂BO₃⁻ dağılımı (Kabay ve diğ., 2010).

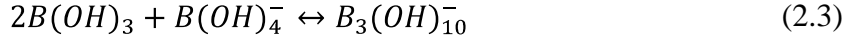
Borik asit ve boratın herhangi bir sıvı sistem içerisindeki oranı temel olarak pH değerine bağlıdır. Yüksek pH değerlerinde tek değerlikli borat anyonu B(OH)₄⁻ hakim olurken, daha düşük pH'larda iyonize olmamış borik asit B(OH)₃ baskın olarak bulunmaktadır. Borik asitin suda çözünmesi aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir (Kabay ve diğ., 2010):



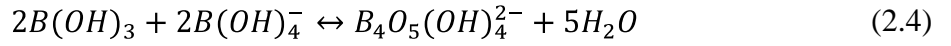
pH 6-11 arasında ve yüksek konsantrasyonlarda (>0.025 mol/L), B₃O₃(OH)₄⁻, B₄O₅(OH)₄⁻ ve B₅O₆(OH)₄ gibi yüksek çözünürlüklü poliborat iyonları oluşmaktadır. Trimer borat oluşumu iki şekilde gerçekleşmektedir. Trimerik hidroksiboratın (B₃O₃(OH)₄⁻) halka tipinin yapısı ve yüksek çözünürlüğü nedeniyle, ilk reaksiyon B₃O₃(OH)₄⁻ oluşturmaktadır (Edwards 1953):



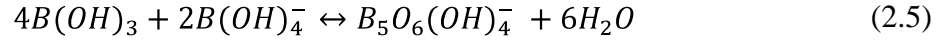
İkincisi reaksiyon ise aşağıdaki gibidir (Mesmer 1972):



Sonuç olarak $B_3(OH)_{10}^-$ oluşumuna neden olmaktadır. Yüksek bor konsantrasyonlarında, tetraboratların oluşumu aşağıdaki reaksiyon sonucu gerçekleşmektedir (Cotton 1980):



Pentaborat oluşumu aşağıda verilmiştir (Ross ve Edwards 1967):



2.6. Bor Kullanım Alanları

Bor pek çok endüstri için oldukça faydalı bir bileşendir. Bor bileşikleri ilaç üretiminden metal endüstrisine kadar geniş bir aralıkta kullanılmaktadır (Haradave diğ., 2011). Cam endüstrisi dünyadaki toplam bor bileşiklerinin üretiminin yarısından fazlasını kullanan en önemli endüstridir. Cam endüstrisinin yanı sıra bor, temizleme ürünlerinde, yarı iletkenlerde, kanser tedavisinde ve kozmetik üretiminde de kullanılmaktadır (Adair, 2007). Nükleer endüstride, nükleer reaksiyon hızını kontrol etmek ve nükleer bir patlamadan kaçınmak amacıyla bor-10 izotopu kullanımı oldukça önemlidir (Duderstad ve Hamilton, 1976).

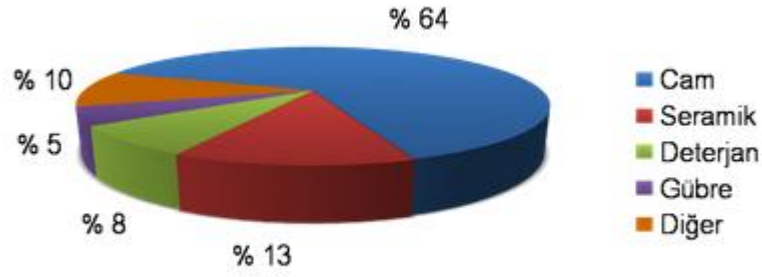
Günümüzde bor bileşiklerinin görevini aynı kalitede ve ucuzlukta görebilecek başka bir mineral olmaması borun önemini arttırmaktadır (Polat, 1987).

ABD’de bor ürünlerinin tüketimi başlıca altı ana grupta toplanmaktadır. Bu gruplar Tablo 2.3’ de verilmiştir. Tabloda verilen sanayilerin tüketim payları, gelişme hızları ve nüfus artışları göz önünde tutulursa ileriki yıllarda bor tüketiminin daha fazla olacağı tahmin edilmektedir (Baysal, 1980).

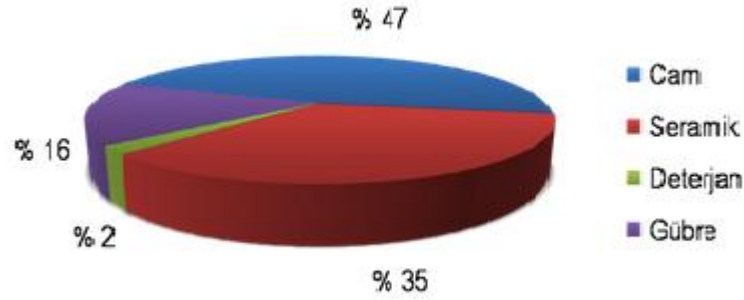
Tablo 2.3: Bor ve bazı bileşiklerinin kullanım alanları (Baysal 1980).

Sanayinin Adı	Tüketim Payı %
Cam ve cam eşya	34
Sabun deterjan	16
Porselen emaye	14
Tarım	14
Metal	2
Diğer	20

Ülkemizde üretilen bor ürünlerinin toplam satışlarının ve yurtiçi satışlarının sektörel dağılımı Şekil 2.2 ve 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Bor ürünlerinin toplam satışlarının sektörel dağılımı (%). (Eti Maden)



Şekil 2.3: Bor ürünlerinin yurtiçi satışlarının sektörel dağılımı (%). (Eti Maden)

Borun kullanım alanlarında tüketimin hızla artışı kadar, yeni kullanım alanlarının da günden güne artışı ve borun yakın gelecekte enerji üretim kaynağı olarak kullanılabilme olasılığı, bu hammaddeye diğerleri arasında bir ayrıcalık kazandırmaktadır (Sarıöz ve Nuhoglu, 1992).

2.6.1 Cam ve seramik endüstrisi

Bazı cam ürünlerinin üretimi sırasında, cam hamuruna %0.5-23 arasında B_2O_3 katılarak borosilikatların oluşması sağlanmaktadır ve istenilen özelliklerde özel camlar elde edilmektedir. Borun katılmasıyla camın ısı ile genişleme katsayısı düşmekte ve cam ısıya dayanıklı duruma gelmektedir. Bor işlem sırasında erimeyi ve camlaşmayı kolaylaştırdığı gibi katılmış camda rengi iyileştirmekte ve çizilmeye karşı dayanımı artırmaktadır. Camı asitlere karşı duyarsız duruma getirmektedir.

Endüstriyel amaçlar için iki tip borasilikat cam üretilmektedir:

- Saydam camlar; çamaşır makinelerinin, mutfak fırınlarının ön camları, mutfak eşyaları, laboratuvar araçları (deney tüpler, erlen, beher) yapımında kullanılmaktadır.
- Opak borasilikat camları; daha çok opak ve kalın mutfak eşyaları yapılmaktadır.

Cam lifi yapımında %5-7 oranında normal cama katılan B_2O_3 çoğunlukla kolemanit bileşimindedir. Cam lifi hafifliği ve geniş yüzey alanına sahip olması nedeniyle, yanmaya karşı dayanıklı ve ısıya karşı koruyucudur. Cam lifi üretiminde borun kullanılmasının en önemli nedeni, cam liflerinin bozulmasını sağlayan diğer kimyasal maddelerin hava ve su ile çözünüp taşınmasını önleyici olmasıdır. Cam lifleri plastiklerin, endüstriyel dokumaların, çeşitli lastiklerin ve endüstride kullanılan kâğıtların dayanımını artırmak için katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan cam liflerinin bozulmaya daha fazla dayanıklı olması için kullanılan bor miktarı da (%8-9 B_2O_3) daha fazladır (Sarız ve Nuhoglu, 1992).

Boraks seramiklerin sırlanmasında da kullanılmaktadır. Boraks katıldığı diğer maddelerin özellikle silisin, kolay erimesini ve eridikten sonra seramik yüzeyinde çabuk yayılmasını sağlamaktadır. Sır için kullanılan karışımda silis miktarı azaltılmakta, boraks miktarı artırılırsa sır daha sert, daha dayanıklı ve parlak bir şekilde olmaktadır. Sırlamada kullanılan boraks miktarı istenilen amaca göre %20-40 arasında değiştirilmektedir (Sarız ve Nuhoglu, 1992).

2.6.2 Sabun ve diğer temizleyiciler

Sodyum tetraborat veya boraks bakteri öldürücü özellikleri nedeniyle suların temizlenmesinde kullanıldığı gibi, sıcak suda ani çözülmeleri ve geniş yüzey alanı

oluşturmaları nedeniyle, sabun ve benzeri temizleyicilerde aranılan bir hammadde olarak kullanılmaktadır.

2.6.3 Tarım

Bitkilerin büyümesinde gereksinim duyulan bor aşırı kullanımında da bitkilerde toksin etki yaratabilmektedir. Bu nedenle bor hem kimyasal gübre yapımında hem de pestisitlerde kullanılabilir. En uygun bileşikler kuru boraks veya boraks dehidratlardır. Diğer yandan çözünürlüğü fazla olan sodyum pentaborat ve disodyum oktaborat tetrahidrat bitkilere doğrudan püskürtülerek uygulanabilmektedir. Uzun süre etkili olması istenilen gübrelemelerde ise katı ve yavaş çözülen borasilikatların uygulanmasını istemektedir. Bu uygulama yavaş çözülen borun zehirleyici etki yapmaması açısından önemli bir etkidir.

Fazla kullanılan borun bitkilerde zehirleyici etki yapması nedeniyle, bitki büyümesi istenmeyen alanların ilaçlanmasında bor bileşikleri özellikle boraks, önemli miktarda tüketilmektedir. Örneğin, havaalanları, askeri alanlar, demir yolları ve benzeri alanlar borlu ilaçlar ile ilaçlandığında uzun süre otların büyümesi önlenmektedir.

2.6.4 Emaye

Bor bileşikleri banyo küvetleri, buzdolabı, çamaşır makinesi, fırın ve soba üretiminde de kullanılmaktadır. Bu alandaki tüketim yıllık %4 oranında artış göstermektedir. Fakat gelişmekte olan ülkelerin kalkınmalarına paralel olarak tüketimin yakın gelecekte artması beklenmektedir (Sarıiz ve Nuhoglu, 1992).

2.6.5 Metalurji

Bor ve bileşikleri, çelik sanayinde cüruf yapıcı alaşım elementi ve yüzey sertleştirici olarak kullanılmaktadır. Borla yüzeyi sertleştirilmiş çelik grubu malzemeler, borlu tabakanın çok sert, aşınmaya dayanıklı ve sürtünme katsayısının çok düşük olması nedeniyle endüstrilerde oldukça fazla kullanım alanı bulmuştur (Bozkurt, 1984). Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu bir cüruf oluşturucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Çelik yapımında, çeliğe 50 ppm gibi küçük bir oranda katılması, diğer sertleştirici maddelerin etkisini artırmaktadır. Borlu çelikler aynı zamanda enerji tasarrufu da sağlamaktadır.

2.6.6 Diğer kullanım alanları

Borun az miktarda kullanıldığı başka alanlar da bulunmaktadır. Karbona benzeyen yapısı ile bor bileşik yapma özelliğine sahiptir. Bor ürünleri özel durumlarda, örneğin uzay araçlarında yakıt olarak kullanıldığı gibi, diğer araçlarda kullanılan yakıtların yanmasını daha etkin kılmak için katkı olarak da kullanılmaktadır.

Bor üzerinde yapılan araştırmalar, özellikle savaş ve uzay endüstrisi açışından önem kazanmaktadır. Örneğin bor karbür, (B_4C), $2450^{\circ}C$ 'de eriyen, kimyasal tepkimelere ve radyasyona duyarsız, oldukça sert bir maddedir. Özgöl ağırlığının 2.4 gr/cm^3 olması yanında, elmas ve bor nitrürden sonra en sert ve en dayanıklı madde olması nedeniyle de uçak ve diğer askeri araç ve gereçlerin yapımında yeri tutulamaz. Bor karbür nükleer enerji santrallerinde, nötron emici özelliği nedeniyle, denetim çubukları yapımında da önemli bir maddedir. Aşağıdaki Tablo 2.4'te bazı bor ürünlerinin kullanım alanları özet olarak gösterilmiştir.

Tablo 2.4: Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları (Ayyıldız 2004)

Ürün	Kullanım Alanları
Amorf bor ve kristal bor	Askeri proteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktöründe muhafaza
Bor filamentleri	Havacılık için kompozitler, spor malzemeleri için kompozit
Bor halidleri	İlaç sanayi, katalistler, spor malzemeleri için kompozitler
Özel sodyum borat	Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiriciler, gübre ve zirai ilaçlar
Fluorik asit	Kaplama solüsyonları, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrürler
Trimetil borat	Kaplama solüsyonları, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrürler
Sodyum bor hidrürler	Özel kimyasalları saflaştırılması, kâğıt hamurunu beyazlaştırılması, metal yüzeylerin temizlenmesi
Bor esterleri	Polimerizasyon reaksiyonları için katalist, polimer stabilizatörleri, yangın geciktiriciler
Kolemanit	Tekstil cam elyafı, bor alaşımları, cüruf yapıcı, nükleer atık muhafazası
Sodyum bor cevheri (üleksit ve proberit)	Yalıtım, cam elyafı, borasilikat cam
Borik asit	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalist, cam elyafı, emaye, sır
Susuz boraks	Gübre, cam, elyaf, cüruf yapıcı, emaye, sır, nükleer yangın geciktirici
Sodyum perborat	Deterjan ve beyazlatıcı, tekstil sodyum metaborat yapıştırıcı, deterjan, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Sodyum pentoborat	Yangın geciktirici, gübre

2.7 İçme ve Sulama Sularında Borun Oluşumu ve Kaynakları

Bor, yeraltı suyunda doğal olarak, yüzey sularında endüstriyel kirletici olarak veya tarımsal yüzey akışların ve çürüyen bitki materyallerinin bir ürünü olarak bulunabilmektedir. Ülkemizde sulama sularını en çok kirleten toksik elementlerin başında bor gelmektedir.

Pek çok endüstride kullanım alanı bulan bor bileşiklerinin endüstriyel gelişmelere bağlı olarak yüzeysel sularda bulunan konsantrasyonu artış göstermektedir. Yüzeysel sularda bulunan borun temel kaynakları deterjan ve temizleme ürünleri bakımından zengin evsel atık sular, özellikle tarımda kullanılan

çeşitli kimyasalların üretildiği endüstrilerden kaynaklanan atıklardır (García-Soto ve Camacho, 2006; Yüksel ve Yürüm, 2010). Bununla beraber ülkemizde içme suyu kaynağı olarak en çok kullanılan yeraltı sularındaki bor genellikle doğal kaynaklıdır.

Dünya topraklarında genellikle kıtlığı gözlenen bor elementinin, Türkiye topraklarında bolluğu gözlenmektedir. Dünyadaki en fazla bor rezervine sahip ülke olan Türkiye’de de bazı yer altı sularında yüksek konsantrasyonda bor bulunduğu görülmektedir. Bor kirliliği ülkemiz açısından önemli bir sorundur. Bor madenleri ve borik asit tesislerinden kaynaklanan atıklar kirliliğin esas kaynaklarıdır. Ayrıca özellikle Türkiye’nin Batı Anadolu Bölgesinde yüksek miktarda bor içeren jeotermal sular bulunmaktadır (Kavak, 2009). Batı Anadolu’da bulunan akiferlerdeki bor konsantrasyonunun 1-63 mg/L aralığında olduğu rapor edilmiştir (Dinçer, 2004). Türkiye’deki çeşitli bor tesisleri önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır. Tesislerden yüksek bor içeren (yaklaşık 1500 mg/L) atıksular göletlere boşaltılmaktadır. Bu göletler bor tesis alanından daha geniş bir alanı işgal etmektedir (Öztürk ve Kavak, 2003).

Türkiye’de bor içeriği yüksek sular sebebiyle, Afyon, Aksaray, Bigadiç, Burdur, Konya-Ereğli, Eskişehir, Germencik-Ömerbeyli, Iğdır, Karasaz, Kayseri, Yüksekova ve Salihli yörelerindeki topraklarda yüksek düzeyde bor kirliliği görülmektedir. Bununla birlikte, bor mineralince zengin olan yeraltı sıcak su kaynaklarının, sulama sularına karışması önemli bir sorundur. Büyük Menderes Vadisi, jeotermal sıcak su kaynakları bakımından oldukça zengin bir bölgedir. Burada bulunan tesislerin birçoğu atık sularını Büyük Menderes Nehrine boşalttığı için Büyük Menderes Nehri suyunda ve bu suyun kullanıldığı tarım alanlarında bor kirliliği giderek artmaktadır (Harite, 2008).

2.8 Borun Sağlık Üzerine Etkileri

Yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bor insan sağlığı ve bitki türleri üzerinde toksik etki yapan bir elementtir. Bitkilerin büyümesinde oldukça önemli bir element olan bor, gereken miktarından çok az daha fazla alınması durumunda bitkiler için toksik olmaktadır. Bor konsantrasyonunun yetersizliği ile fazlalığı arasında oldukça dar bir aralık bulunmaktadır. Mesela, ayçiçeklerinde 0.5 ppm bor iyi bir büyüme için gerekliken 1 ppm bor kesinlikle toksik etki

yapmaktadır (Eaton, 1940). Tablo 2.5 çeşitli ürünlerin yetiştirilmesinde toprak suyunda maksimum izin verilen bor konsantrasyonunu ve bu ürünlerin bora duyarlılığını göstermektedir.

Tablo 2.5: Bazı tarım ürünleri için bor duyarlılık limitleri (Hilal ve ark., 2011)

Tolerans	Bor konsantrasyonu (mg/L)	Tarım ürünü
Son derece duyarlı	< 0.5	Böğürtlen, Limon
Çok duyarlı	0.5-0.75	Avokado, Greyfurt, portakal, kayısı, Şeftali, kiraz, erik, Trabzon hurması, üzüm, ceviz, soğan
Duyarlı	0.75-1.0	Sarımsak, tatlı patates, buğday, ayçiçeği, fasulye Çilek, yer elması, barbunya, Lima fasulyesi, fıstık
Orta derecede duyarlı	1.0-2.0	Brokoli, kırmızıbiber, bezelye, havuç, turp, patates, salatalık, marul
Orta derecede toleranslı	2.0-4.0	Şalgam, arpa, börülce, yulaf, mısır, enginar, tütün, hardal, tatlı yonca, kabak, kavun, karnabahar
Toleranslı	4.0-6.0	Mor fiğ, maydanoz, kırmızı pancar, şeker pancarı, domates
Çok toleranslı	6.0-10.0	Sorgum, pamuk, kereviz
Son derece toleranslı	10.0-10.5	Kuşkonmaz

Bitkiler üzerine borun olumsuz etkileri ile ilgili oldukça geniş çaplı araştırmalar yapılmıştır. Borun fizyolojik etkileri arasında kök hücre bölünmesi, gecikmeli filiz ve kök büyümesi, fotosentezin engellenmesi ve yapraklarda klorofilin azalması gösterilebilir (Reid, 2007). Pek çok üründe bor toksisitesi semptomları arasında yaşlı yapraklar üzerinde kenarlarda yanıklar, yaprakların sararması, bozulmanın hızlanması ve sonunda ölmesi yer almaktadır. Bu belirtiler bor miktarına ve bitkinin toleransına göre değişmektedir (Nadav, 1999). Topraklarda gereğinden fazla miktarda bulunan borun, toksik etkileri nedeniyle bitki büyüme ve gelişmesini sınırlandırıcı etkisi, orta Anadolu'da karşılaşılan en yaygın mikro besin elementi sorunlarından (Çakmak ve diğ., 1996; Harite 2008).

Borun hayvanlar ve insanlar üzerine toksik etkileri çok iyi bilinmemektedir. Bor toksisitesi, maruz kalınma süresine, sıklığına ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Dolayısıyla toksisitenin ölçümü oldukça zordur. Yapılan çalışmaların büyük bir bölümü borun hayvanlar üzerine olan toksik etkisinin ortaya çıkarılması adınadır. Görülen en önemli rahatsızlıklar arasında deri ile ilgili hastalıklar, büyümenin gecikmesi ve tavşan ve farelerde üreme sisteminde olumsuz etkiler sayılabilmektedir (Tarasenko ve diğ., 1972; Lee, Sherins ve Dixon, 1978; National Toxicology Program, 1987; Ku ve diğ., 1991).

Bor bileşikleri; insan vücuda solunum ve sindirim yollarıyla veya mukoz membranlar aracılığı ile girmektedir. Çözünen bor bileşikleri alınmasından sonra, beyin omurilik sıvısının derişimi artmakta, en yüksek derişimlere beyin, karaciğer ve yağ dokularında rastlanmaktadır. En fazla kemiklerde birikmektedir. Genellikle üre, dışkı, süt ve ter ile vücuttan atılmaktadır. İnsan üzerinde borik asit ve boraksın etkisi, mide bulantısı, şiddetli kusma, karın ağrısı ve ishal ile kendini göstermektedir. Karakteristik diğere bir belirti de deri döküntüleri ile sonuçlanan kızartılı isiliktir. Ciddi durumlarda taşikarti ve akteriyal basınçta düşme ile şok olabilmektedir. Öldürücü doz çocuklar için 5-6 g, yetişkinler için ise 10-25 g'dır (Uygun ve Çetin, 2004; Baykut, 1987).

Vücuda nasıl girerse girsin, %90-95 kadarı vücutta birikmeden hemen üre ile dışarı atılmaktadır. Yani vücutta pek tutulmamaktadır. Yalnızca, kemik, tırnak ve kıllarla karaciğer ve dalak gibi organlarda biraz birikmektedir (Uygun ve Çetin, 2004; Cantürk, 2002).

2.9 Bor İle İlgili Standartlar

Uzun yıllar boyunca bor toksik bir element olarak kabul edilmemiştir. 1958, 1963 ve 1971 yıllarında DSÖ hazırladığı içme suları için Uluslararası Standartlarda bordan bahsedilmemiştir. İçme sularında bordan ilk defa 1984 yılında yayınlanan İçme Suyu Kalitesi dokümanında bahsedilmiş ve bor giderimi ile ilgili herhangi bir işleme gerek olmadığı sonucuna varılmıştır. Diğere bir deyişle bor zararlı olarak kabul edilmemiştir. DSÖ tarafından içme sularında bor konsantrasyonu için yönerge ilk kez 1993'de çıkarılmıştır. Laboratuar çalışmalarında borun hayvanlar üzerindeki çeşitli zararlı etkilere neden olduğu görülerek 1993 standartlarında önerilen değer 0.3 mg/L

olarak belirlenmiştir. Ancak sulardan bor gideriminde kullanılan proseslerin performanslarının kötü olması nedeniyle bu değer 1998 yılında 0.5 mg/L'ye yükseltilmiştir. Bu değer günümüzde de geçerlidir (Hilal ve diğ., 2011).

Tablo 2.6 dünyanın çeşitli bölgelerinde bor için içme sularında izin verilen maksimum konsantrasyonları göstermektedir. Tablodan da görüldüğü gibi birçok ülke DSÖ'nün önerisine uymamaktadır. Suudi Arabistan DSÖ'nün hazırladığı kılavuz değere uyan tek ülke olarak görülmektedir. Bu arada ABD içme sularındaki bor konsantrasyonu açısından herhangi bir yönetmeliğe sahip değilken, Kanada ve Avustralya ise belirlenen değerden çok daha yüksek maksimum bor konsantrasyonuna izin vermektedir. Bunun iki nedeni bulunmaktadır. Birincisi insan üzerindeki zararlı etkilerini kanıtlayan yeterli bilginin olmamasıdır. İkincisi ise standartlardaki değeri elde edebilmek için uygulanan sulardan bor giderim yöntemleri oldukça zor ve pahalı bir yöntemlerdir (Hilal ve diğ., 2011). Ülkemizde de İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'e göre içme sularında izin verilen maksimum bor konsantrasyonu 1 mg/L'dir.

Tablo 2.6: Dünyanın çeşitli bölgelerine ait içme suyunda izin verilen maksimum bor konsantrasyonları (Hilal ve diğ., 2011)

Bölgeler	Maksimum bor konsantrasyonu mg/L
Suudi Arabistan	0.5
Amerika Birleşik Devletleri	-
Minnesota	0.6
New Hampshire	0.63
Florida	0.63
Maine	0.63
Wisconsin	0.9
Avrupa Birliği - Birleşik krallıklar dahil	1
Güney Kore	1
Japonya	1
Yeni Zelanda	1.4
İsrail	<1.5
Avustralya	4
Kanada	5
Türkiye	1
DSÖ'nün tavsiye ettiği değer	0.5

2.10 Bor Giderim Yöntemleri

Tarımsal üretimi ve insan sağlığını olumsuz etkileyen içme ve sulama sularındaki borun giderimi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. En çok kullanılan bor giderme yöntemleri ve elde edilen verimler karşılaştırmalı olarak Tablo 2.7’de verilmiştir (Bilici Başkan ve Atalay, 2014).

Dünyada tatlı su kaynaklarının hızla azalmaya başlaması nedeniyle, yaklaşık 5 mg/L bor içeren deniz suyunun hem içme suyu hem de sulama suyu amaçlı alternatif bir su kaynağı olarak kullanımı cazip hale gelmiştir. Dolayısıyla farklı uygulamalar için arıtılmış deniz suyundaki bor konsantrasyonunun kontrolü oldukça önemlidir. Sulardan bor giderimi için uygulanan temel yöntemler arasında çöktürme – koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu, elektrokoagülasyon ve ultrafiltrasyon, ters osmoz yer almaktadır. Ancak bu yöntemlerle bor gideriminde bazı kısıtlar nedeniyle standartlar sağlanamamaktadır. Bu yöntemler özellikle düşük bor konsantrasyonlarında çeşitli sınırlamalara sahiptir. Mesela, ters osmoz yöntemi, normal pH şartlarında deniz suyundan bor giderimi için yetersiz kalmaktadır. Bu yöntemde pH’ın yükseltilmesi bor giderimini arttırsa da yüksek pH tortu oluşturma, korozyon ve yüksek maliyet gibi dezavantajlara sahiptir (Bektas ve diğ., 2004; Glueckstern ve Priel, 2003; Karahan ve ark., 2006; Kluczka ve diğ., 2007; Nadav ve diğ., 2005; Prats ve diğ., 2000). Elektrokoagülasyon yöntemi ile yapılan bir çalışmada bor gideriminde alüminyum (Yılmaz ve diğ., 2005), demir (Sayiner ve diğ., 2008), çinko (Vasudevan ve diğ., 2012) elektrot denenmiş ve yüksek bir bor konsantrasyonunda %90 üzerinde verim elde edilmiştir. Sulardan bor giderimi ile yapılan bir başka çalışmada kimyasal koagülasyon ile elektrokoagülasyon yöntemi karşılaştırılmıştır (Yılmaz ve diğ., 2007). Elektrokoagülasyon yönteminde alüminyum elektrotların, kimyasal koagülasyon yönteminde ise koagülant olarak alüminyum klorürün kullanıldığı çalışmada, elektrokoagülasyon ile çok daha yüksek bor giderme verimi elde edilmiştir. Elektrokoagülasyon yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen verim %90’ın üzerinde iken, kimyasal koagülasyon kullanılarak sadece %24 verim elde edilebilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda yüksek uygulama ve rejenerasyon maliyetine rağmen içme sularından bor giderimi için en uygun yöntemin borat anyonları ile kompleks oluşturan bor seçici reçinelerin kullanımı olduğu görülmüştür (Simonnat ve ark., 2000). Ancak bu yöntemle bor

giderimi çok da ekonomik olmadığı için daha etkili ve ekonomik bir teknolojiye ihtiyaç duyulmaktadır.

Tablo 2.7: Sulardan bor giderme yöntemleri ve verimleri

Yöntem	İşletme Şartları	Verim/Kapasite	Referans
Kimyasal Koagülasyon (KK) + Elektrokoagülasyon (EK)	Elektrot türü: Alüminyum Koagülant türü: Alüminyum klorür B = 500-1000 mg/L, optimum pH = 8 Alüminyum dozu = 7.45 g/L Uygulanan elektrik akımı = 0-5 A	KK ile %24 EK ile %94	Yılmaz ve diğ., 2007
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	Yılmaz ve diğ., 2005
İyon Değişimi	Reçine türü: Dowex 2x8 anyon değiştirici reçine Optimum pH = 8, Sıcaklık = 25°C, B = 600 mg/L, Reçine miktarı = 1g/50 ml, Temas süresi 480 dak	%50	Öztürk ve Köse, 2008
Adsorpsiyon	Adsorban madde ve miktarı: Uçucu kül (UK), 100 g/L, zeolit (Z), 50 mg/L; demineralize linyit (DL), 50 mg/L Optimum pH = 10, B = 10 ppm, Denge zamanı = 24 saat, Sıcaklık = 25°C	UK ile > %90 Z ile < %20 DL ile < %20	Yüksel ve Yürüm, 2010
Adsorpsiyon	Adsorpsiyon madde ve miktarı: nötralize edilmiş kırmızı çamur 6 g/L Denge zamanı = 20 dak, B = 10-200 mg/L Optimum pH = 7, Sıcaklık 25°C	%90	Cengeloğlu ve diğ., 2007
Adsorpsiyon	Adsorpsiyon madde: atık lüle taşı (LT) ve modifiye edilmiş atık lüle taşı (MLT) Denege zamanı = 48 saat, Sıcaklık = 20°C, Optimum pH = 10 B = 600 mg/L	LT ile %96.15 mg/g MLT ile 178.57 mg/g	Öztürk ve Kavak, 2004
Ters Osmoz	Kullanılan membran: SWHR, Basınç = max. 40 Bar Optimum pH = 11, Sıcaklık = 34°C, B = 24.8 ve 9.4 mg/L	%99	Cengeloğlu ve diğ., 2008
Ters Osmoz	B = 5 mg/L, Sıcaklık = 21,9°C, Optimum pH = 9	%69	Öztürk ve diğ., 2008

Son yıllarda, bazı sorpsiyon (adsorpsiyon, biyosorpsiyon ve iyon değişimi) prosesleri, bazı yeni materyallerin kullanılmaya başlanmasından dolayı sulardan toksik maddelerin gideriminde etkili yöntemler olarak önem kazanmışlardır. Şimdiye kadar modifiye edilmiş veya edilmemiş kil mineralleri, polimerik jeller ve aktif karbon gibi pek çok farklı materyal adsorpsiyon yöntemi ile su ve atıksulardan bor giderimi için kullanılmışlardır. Bor gideriminde adsorban madde olarak kullanılan materyaller arasında sepiyolit (Öztürk ve Kavak, 2004); kırmızı çamur (Cengeloglu ve diğ., 2007); magnezyum oksit (Soto ve Camacho, 2006); hidrotalsit benzeri bileşikler (Ferreira ve diğ., 2006) ve modifiye edilmiş bentonit (Karahana ve diğ., 2006) yer almaktadır.

Su ve atıksuların adsorpsiyon yöntemi ile arıtımında düşük maliyetli ve kolaylıkla elde edilebilir materyallerin kullanılması ile ilgili son yıllarda oldukça fazla araştırma bulunmaktadır. Adsorpsiyon, düşük kirletici konsantrasyonlarında nispeten daha kullanışlı ve ekonomik bir yöntemdir. Yüksel ve Yürüm (2010) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada sulardan klinoptilolit kullanılarak bor gideriminde önemli bir verim elde edilememiştir.

2.11 Adsorpsiyon

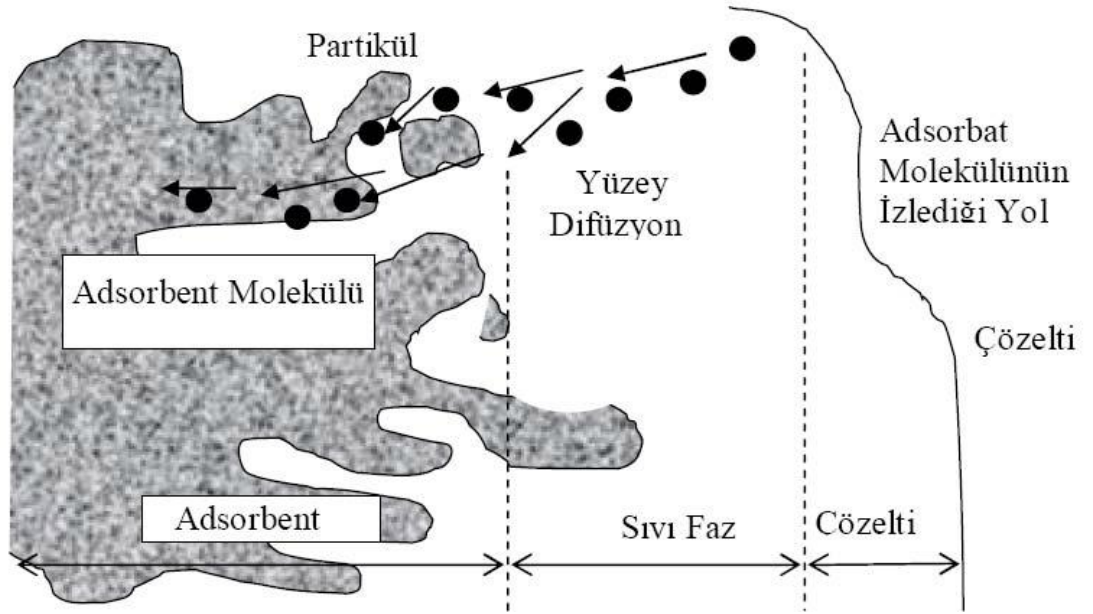
Adsorpsiyon; bir yüzey veya ara kesit üzerinde maddenin birikimi ve derişimini artırması olarak tanımlanabilir. Bu işlem herhangi iki değişik fazın arakesitinde meydana gelebilir; sıvı–sıvı, gaz–katı, sıvı–katı gibi. Yüzeyde tutulan maddeye ‘adsorplanan’, yüzeyinde tutanlara ‘adsorban’ denir (Şengül ve Küçükgül, 1990).

Konsantrasyonun artışı haline pozitif adsorpsiyon, azalışı haline negatif adsorpsiyon denir.

2.11.1 Adsorpsiyonun oluşum mekanizması

Sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan moleküller (adsorplanan), adsorpsiyon prosesi esnasında adsorban tarafından tutularak çözültiden uzaklaştırılırlar. Sıvı içerisinde büyük moleküller adsorbanın gözenekleri içerisindeki geniş yüzeylerde tutulurlar. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözültide adsorban madde üzerine olan çözülmüş madde akışı, çözültide kalan çözülmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye

kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözülmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve özel bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir unsurdur (Koby, 2001). Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için Şekil 2.4’de gösterilen üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir. Birincisi, adsorblanan maddenin adsorplayıcının dış yüzeyine bir film olarak taşınımı (film difüzyonu), ikincisi ise adsorplayıcı gözenekleri içindeki yayınımdır (gözenek difüzyonu). Son basamakta ise, adsorplanacak maddenin adsorplayıcı gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir. Genellikle son basamak çok hızlıdır.



Şekil 2.4: Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu (Baran, 2012)

Sıvıların adsorpsiyonu, adsorban katı maddenin çözünenine karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorplayıcıya elektriksel çekiminden, Van der Waals kuvvetleri ya da kimyasal yapıdan kaynaklanmaktadır.

2.11.2 Adsorpsiyon türleri

Adsorplanan moleküller ile adsorplayıcı yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç farklı adsorpsiyon tipi bulunmaktadır.

2.11.2.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki fiziksel çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon şeklidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerini adsorplayıcı yüzeyine bağlayan kuvvetler, zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Çekim kuvvetleri zayıf olduğu için desorpsiyon daha kolay ve hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve buna bağlı olarak düşük enerjili bir adsorpsiyon ile karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olup, proses çok çabuktur. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında (çok tabaka) da olabilir (Berkem ve Baykut, 1984).

Proses esnasında açığa çıkan ısı 2–5 kcal/mol dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir. Ancak elektrostatik kuvvetler aracılık etmektedir (Dinçyürek, 2006).

2.11.2.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan molekülleri ile Adsorplayıcı yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki kimyasal bağdan ileri gelir. Bu tür adsorpsiyonda kimyasal etkileşim söz konusu olduğu için daha güç desorpsiyon olur. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller ara yüzeyde serbest olarak hareket edemezler. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanan, adsorplayıcı üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki bağ, kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir (Arıkan, 1991; Yener, 1997).

Kimyasal adsorpsiyonda (Kemosorpsiyon); açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10–50 kcal/mol dür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir (Şengül ve Küçükgül, 1990).

2.11.2.3 İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorplanan ve adsorplayıcı arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunması olayıdır. Burada Adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin zıt elektrik yüklerine sahip olması ve yüzeylerin birbirini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanırlar (Kahraman, 2010).

2.11.3 Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Adsorpsiyon prosesi su ve atık su arıtımında;

- İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara girmemesi için ileri arıtma yöntemi,
- Küçük miktarlarda toksin bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve klor bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklerinasyon (klor giderme), amaçları için kullanılır (Şengül ve Küçükgül, 1990).

2.11.4 Adsorpsiyona etki eden parametreler

Adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli parametrelerden bazıları aşağıda özetlenmiştir (Sawyer ve diğ., 1978, Monser ve diğ., 2002).

2.11.4.1 Yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır. Adsorplayıcının tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması genel olarak adsorpsiyonu artırır. Ayrıca yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar da adsorplayıcının adsorplama davranışını etkileyen önemli faktörlerdendir (Kahraman, 2010).

Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artmaktadır (Baran, 2012).

2.11.4.2 Adsorplayıcı ile adsorplanan maddenin cinsi ve özellikleri

Sıvılarda çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki

çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda az çözünen (hidrofobik) maddeye göre daha az adsorplanır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorplayıcının gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorplanır.

Bir maddenin adsorplanan miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında Lundelius kuralı olarak bilinen ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorban çözelti arasındaki etkileşim o kadar kuvvetli ve adsorplanan miktar da o kadar düşüktür (Sencan, 2001). Ayrıca, hidrofobik grupların (-CH₂-) moleküle bağlanması ile adsorbanın su içerisindeki çözünürlüğü azalmakta ve çözünmüş maddenin adsorbanın gözenekleri içerisine adsorplanması artmaktadır.

Bir adsorbanın tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorplama hızı, parçacık boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorplama hızı ve adsorplama oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbanın dozajı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanın boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacaktır ve dolayısı ile adsorplanan miktar artacaktır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbanın adsorplama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbanın adsorplama hızından daha büyüktür (Keskinler ve diğ., 1994).

2.11.4.3 Temas Süresi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon hızına ve miktarına etki eden en önemli etkenlerden birisi de temas süresidir. Adsorplama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorplama miktarında bir artış beklenmektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle yani adsorban miktarının azalmasına bağlı olarak adsorplama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir.

Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbanın gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplananın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz olan adsorbanların denge noktasına kısa bir sürede ulaşmakta ve adsorpsiyon hızı

zamanla hızla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbanların ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır (Yu ve diğ., 2000).

2.11.4.4 Sıcaklık

Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorban moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerine doğru, sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir (Wang ve Li, 2007).

Adsorplama işlemi, sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olarak değişir. Genel itibariyle sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının da arttığı bilinmektedir. Adsorpsiyonda sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorblama hızını ve miktarını etkilemektedir.

2.11.4.5 Ortamın pH'ı

Adsorpsiyon olayında çözeltinin pH değeri önemli bir kontrol parametresidir. H^+ ve OH^- iyonlarının kuvvetli adsorplanmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH değerinden etkilenir. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerinde adsorpsiyon hızı artar. Ortamda fazlaca hidrojen veya hidroksil iyonu bulunursa bu iyonlar adsorplanan madde iyonları ile yüzeye tutunma yarışına girerler. Bu da yüzeyin adsorplanan madde molekülleri ile daha az kaplanmasına yani daha az adsorpsiyona neden olabilir.

2.11.4.6 Başlangıç adsorban derişimi

Adsorplama miktarı ve hızı çözeltinin içerisinde bulunan adsorbanın derişimine bağlı olarak değişecektir. Değişik derişim değerlerinde, birim hacimdeki adsorban miktarı değişeceği için buna bağlı olarak, adsorban tarafından adsorplanan molekül miktarı da değişecektir. Adsorpsiyon ilerledikçe çözelti içerisindeki adsorban miktarı azalacağından, adsorplamanın da yavaşlanması beklenmelidir. Farklı adsorbanın ve adsorblananların kullanıldığında başlangıç derişiminin etkisi de değişmektedir. Örneğin, yüksek metal derişimleri adsorpsiyon için uygun olmamaktadır. Genel olarak metal iyonlarının adsorplama yüzdeleri sulu çözeltide metal iyonu derişimi arttıkça azalmaktadır (Erdem ve diğ., 2004).

2.11.5 Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi veya basıncı arasındaki bağıntılara adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Adsorpsiyon olayının incelenmesi için çeşitli izoterm modelleri geliştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerini adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiği esas alınarak farklı yöntemlerle türetmek mümkündür. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden en önemli modeller aşağıda sıralanmaktadır (Kahraman, 2010).

- Langmuir izoterm denklemleri
- Freundlich izoterm denklemleri
- Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemleri
- Dubinin–Radushkevich–Kagener (DRK) izoterm denklemleri
- Polanyi denklemleri

Yapılan deneylerde sıvı ve katı fazlarda çalışıldığı için sadece Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerine değinilmiştir.

2.11.5.1 Langmuir izoterm denklemleri

Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç derişimi ile birlikte lineer olarak artar.

Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemleri şu şekilde tanımlanmaktadır (Langmuir, 1918).

$$q_{denge} = \frac{q_m b C_{denge}}{1 + b C_{denge}} \quad (2.6)$$

q_m : Adsorplayıcının maksimum yüzey derişimi (mg/g)

q_{denge} : Adsorplanmış fazda adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

C_{denge} : Denge sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

b : Langmuir adsorpsiyon sabiti; adsorpsiyon enerjisi ile ilgilidir (L/mg)

2.11.5.2 Freundlich izoterm denklemleri

Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) çözelti fazından çeşitli adsorplanan moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki matematiksel denklemleri türetmiştir (Freundlich, 1906).

$$q_{denge} = k(C_{denge})^{1/n} \quad (2.7)$$

Bu eşitlik orta ve düşük derişim aralığında yaygın olarak kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin doğal logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden k ve n sabitleri bulunur (Hines ve Maddox, 1985, Rudzinski ve Everett, 1992).

$$\ln q_{denge} = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_{denge} \quad (2.8)$$

q_{denge} : Adsorplanmış faz için adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

C_{denge} : Denegede sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

k (sabit) : Freundlich sabiti, adsorplayıcı kapasitenin bir ölçüsüdür.

n (sabit) : Freundlich sabiti, adsorpsiyon yoğunluğunun (şiddetini) belirler.

2.11.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir adsorpsiyon prosesinde, dış taraf kütle aktarımı, partikül içi difüzyon ve adsorpsiyon hızını kontrol eden basamaklardan biri ve ya bir kaç olabilir. Bu hız kontrol basamaklarını ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Adsorban maddenin adsorban kinetiğinin de dış ve iç difüzyon ile yüzeylere adsorpsiyon proseslerini içeren ardışık üç basamak tarafından kontrol edildiği kabul edilir:

- Film tabakasından adsorban maddenin yüzeyine taşınımı,
- Yüzeyden içerideki aktif merkezlere aktarımı
- Aktif merkezlere bağlanması

Aşağıda verilen birinci ve ikinci dereceden kinetik modellerden yararlanılarak, tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanabilir.

2.11.6.1 Birinci dereceden kinetik model

Birinci dereceden yalancı (YBD) kinetik model eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\log \frac{q_e - q_t}{q_e} = - \frac{k_{1,ad} t}{2,303} \quad (2.9)$$

$k_{1,ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

2.11.6.2 Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci dereceden (YİD) kinetik model de katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon sürecinde olan davranışı tahmin eder. Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad} q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (2.10)$$

Sınır koşullar uygulanarak yukarıdaki eşitlik integre edildiğinde aşağıdaki ikinci dereceden hız eşitliği bulunur:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (2.11)$$

$k_{2,ad}$: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

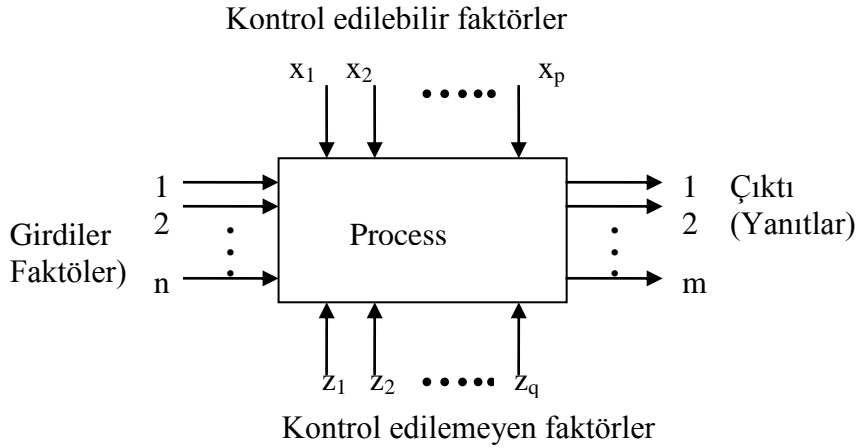
q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur (Peltek, 2012).

2.12 Deneysel Tasarım Yöntemleri

Deney tasarımı, Şekil 2.5'te görüldüğü gibi, bir proses veya sistemin girdi değişkenlerinde yani o proses veya sistemi etkileyen faktörlerde yapılan değişikliklerin yanıt fonksiyonunda neden olduğu değişiklikleri gözlemlemeye ve tanımlamaya yarayan deneyler (testler) serisidir (Montgomery, 1991). Buradaki girdi değişkenler kontrol edilebilir veya kontrol edilemeyen faktörler olabilir.



Şekil 2.5: Bir proses veya sistemin genel modeli

Deneysel tasarım metotları pek çok bilim dalında geniş bir uygulama alanına sahiptir ve mühendislik tasarımlarında da önemli bir rol oynar. Deneysel tasarım yönteminin kullanılması işletme ve bakım masraflarının azalmasına ve daha az zaman harcanmasına neden olur.

Bir deneyin yönetilmesi çeşitli aşamalardan oluşur. İlk aşama çözülecek problemin tanımlanmasıdır. Daha sonra yanıt fonksiyonunu etkileyen faktörler ve seviyelerinin belirlenmesi gelmektedir. Bundan sonra deneysel tasarım yönteminin seçimi, deneylerin yapılması ve verilerin analiz edilmesi gelir (Montgomery, 1991; Sullivan, 2004).

Deneyisel tasarım yöntemleri dört grupta incelenebilir. Bunlar, karşılaştırmalı tasarım, eleme tasarımı, yanıt yüzeyi tasarımı ve regresyon modelidir. Deneyisel tasarım yönteminin hangisinin seçileceğini deneyin amaçları ve faktör sayısı belirler.

Yanıt yüzeyi yöntemi, problemlerin modellenmesinde ve analizlenmesinde faydalı bir matematiksel ve istatistiksel tekniktir. Bu yöntemde yanıt fonksiyonu çeşitli değişkenler tarafından etkilenmektedir ve amaç bu yanıt fonksiyonunu optimize etmektir (Montgomery, 1991; Sematech, 2007).

Yanıt yüzeyi yöntemi, ana faktörleri, bunların birbirleriyle etkileşimlerini ve eğri oluşturmak için ikinci dereceden veya üçüncü dereceden terimleri içerebilir. İkinci dereceden ve kübik modeller için denklemler (Sematech, 2007);

İkinci dereceden model;

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (2.12)$$

Kübik model;

$$y = \text{Quadratic model} + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{112}x_1^2x_2 + b_{113}x_1^2x_3 + b_{122}x_1x_2^2 + b_{133}x_1x_3^2 + b_{223}x_2^2x_3 + b_{233}x_2x_3^2 + b_{111}x_1^3 + b_{222}x_2^3 + b_{333}x_3^3 \quad (2.13)$$

İkinci dereceden modeller pek çok alanda hemen hemen her zaman yeterli olmuştur. İkinci derece dizaynlar içinde iki önemli kategori Box-Wilson ve Box-Behnken dizaynlarıdır.

2.12.1 Box-Behnken dizayn

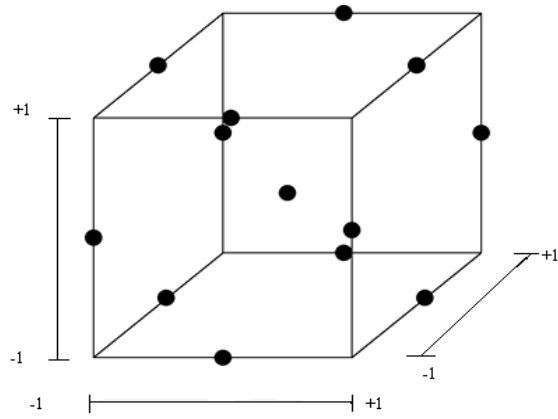
Box-Behnken dizayn proses veya sistemin kenarlarının orta noktalarından ve merkezdeki noktadan oluşur. Bu dizayn her bir faktör için 3 seviye gerektirir (Sematch, 2007).

Bu dizayn her bir değişkenin maksimum ve minimum değerleriyle oluşturulan kübik bölgenin köşelerinde herhangi bir nokta içermez. Bu durum bu köşe noktalarda yapılacak deneylerin fiziksel kısıtlardan dolayı oldukça pahalı veya imkansız olduğu durumlarda bir avantajdır (Montgomery 1991). Merkez nokta için yapılan deneyler kontrol edilemeyen faktörlerin etkisini ortadan kaldırmak için 5 kere tekrarlanmaktadır.

Tablo 2.8 üç değişkenli Box-Behnken dizaynının yapısını, deney şartlarını göstermektedir. Şekil 2.6’da ise Box-Behnken dizaynının geometrik gösterimi yer almaktadır.

Tablo 2.8: Üç değişkenli Box-Behnken dizayn

Adım	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0



Şekil 2.6: Üç değişkenli Box-Behnken dizaynının geometrik gösterimi

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Deneysel Malzemler

Yapılan deneylerde adsorban madde olarak kullanılan granül demir hidroksit (GDH); 0.2-2.0 mm tanecik boyutuna sahip olarak, GEH -Wasserchemic (Germany)'den temin edilmiş ve Şekil 3.1de gösterilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan stok bor çözeltileri, Merck (Germany-Darmstard)'dan satın alınan borik asit (H_3BO_3) kullanılarak hazırlanmıştır ve çalışmalar bu stok çözeltiden istenilen oranda seyreltme yapıldıktan sonra gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde çözeltilerin hazırlanması ve seyreltilmesi aşamalarında, iletkenlik $0,055 \mu S/cm$ olan deiyonize saf su kullanılmıştır. Yüksek saflıktaki su Sartorius ARİUM 611UV marka ve modelli saf su cihazından alınmıştır. Çözeltilerin pH'ı nitrik asit (HNO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.1: Bu çalışmada adsorban madde olarak kullanılan GDH materyali

3.2 Adsorpsiyon Deneyleri

Borun GDH materyali üzerine adsorpsiyonu sonucu sulardan uzaklaştırılması amacıyla uygulanan kesikli adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında ($25\pm 2^{\circ}C$)

gerçekleştirilmiştir. Denge zamanının belirlenebilmesi amacıyla başlangıç bor konsantrasyonu 100 mgB/L olan bor çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla, 80 g/L GDH materyali 50 ml bor çözeltisine ilave edilmiştir. Çözeltilerin başlangıç pH 10 değerinde ayarlandıktan sonra, bu örnekler 24 saat boyunca oda sıcaklığında 150 rpm’de çalkalanmıştır. Şekil 3.2’de örneklerin çalkalama işlemi görülmektedir. 24 saat boyunca çalkalama işlemi devam etmiştir ve çeşitli aralıklarla (5 dakika – 24 saat arası) alınan örnekler 7500 rpm’de 3 dakika boyunca santrifüje tabi tutulmuş ve daha sonra süspansiyon, katı fazın ayrılması için 0.45 µm gözenek boyutlu membran filtresi kullanılarak süzülmüştür.



Şekil 3.2: Adsorpsiyon denge zamanı belirleme çalışmaları

Örneklere, çalışmanın sonunda nitrik asit ilavesi ile pH<2 olacak şekilde ayarlanmış ve analiz edilene kadar polietilen saklama kaplarında buzdolabında muhafaza edilmiştir. Adsorplanan bor konsantrasyonu aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.1)$$

Burada q , gram adsorban madde miktarı başına adsorplanan bor miktarını, C_0 başlangıç bor konsantrasyonunu (mg/L), C_e denge zamanında çözeltideki bor konsantrasyonunu (mg/L), V çözelti hacmini (L), m ise adsorban madde miktarını (gram) göstermektedir.

Bor gideriminde etkili olan adsorban madde için Box-Behnken deney tasarım yöntemi kullanılarak pH, adsorban madde miktarı ve başlangıç bor konsantrasyonu gibi parametrelerin bor giderme verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Adsorpsiyon kinetik çalışmaları ise zamanın bir fonksiyonu olarak 3 farklı başlangıç bor konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. GDH üzerine bor adsorpsiyonunun Birinci dereceden ve ikinci dereceden yalancı kinetik modellerin hangisine uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak GDH üzerine bor adsorpsiyonu hakkında daha detaylı bilgi edinilmiştir.

GDH üzerine adsorbe edilen borun miktarı kütle dengesi ile hesaplanmıştır. Bu çalışmada bütün deneyler aynı koşullar altında iki kez tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir.

3.3 Analitik Yöntemler

Sulu çözeltilerdeki bor konsantrasyonu ICP (Endüktif Eşleşmiş Plazma) atomik emisyon spektrometre kullanılarak ölçülmüştür. Tüm analizler 2 kere tekrarlanmış ve sunulan çalışmada elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması verilmiştir. Cihazın minimum bor konsantrasyonu ölçüm miktarı 249.677 nm'de 0.05 mg/L olarak belirlenmiştir.

3.4 İstatistiksel Deney Tasarım Yönteminin Uygulanması

Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi bor giderme verimi üzerine ana işletme parametrelerinin etkisinin belirlenmesi ve maksimum bor giderme verimini sağlayan kombinasyonun bulunması için kullanılmıştır.

Adsorpsiyon yöntemi için önemli işletme parametreleri arasında yer alan başlangıç bor konsantrasyonu, adsorban madde miktarı ve işletme pH değeri bağımsız değişkenler olarak seçilirken bor giderme verimi bağımlı değişken olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan 3 bağımsız değişkenli Box-Behnken için değişkenlerin aralıkları başlangıç bor konsantrasyonu (X_1) için 1-100 mg/L, GDH miktarı (X_2) için 20-100 g/L ve pH (X_3) için ise 2-10 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin belirlenmesinde bu konuda daha önce yapılan çalışmalar ile dünyadaki ve Türkiye'deki içme ve sulama sularında bor için izin verilen maksimum kirletici

seviyesi göz önünde bulundurulmuştur. Tablo 3.1’de 3 bağımsız değişkenli Box-Behnken için her bir faktörün seviyeleri ve kodlanmış değerleri görülmektedir.

Tablo 3.1: Box-Behnken için her bir faktörün seviyeleri

Bağımsız faktörler	Birim	Sembol	Kodlanmış seviyeler		
			-1	0	+1
Başlangıç bor konsantrasyonu	mg/L	X_1	1	50.5	100
Adsorban madde miktarı	g/L	X_2	20	60	100
pH	-	X_3	2	6	10

Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanılarak GDH ile bor giderimi için belirlenen deney noktaları Tablo 3.2’de gösterilmiştir. Gerçekleştirilmesi gereken deneyler arasında yer alan orta noktaları temsil eden deneyler hataları tahmin edebilmek için Tablo 3.2’de de görüldüğü gibi 5 kere tekrarlanmıştır.

Tablo 3.2: GDH için Box-Behnken deneysel tasarım yönteminde kullanılan deney noktaları

No	Başlangıç Bor Konsantrasyonu (mg/L)	GDH Miktarı (g/L)	pH
1	1.0	20	6
2	50.5	60	6
3	50.5	60	6
4	50.5	20	10
5	1.0	60	2
6	100.0	20	6
7	50.5	60	6
8	50.5	60	6
9	50.5	20	2
10	100.0	100	6
11	50.5	100	2
12	50.5	100	10
13	1.0	100	6
14	1.0	60	10
15	100.0	60	10
16	50.5	60	6
17	100.0	60	2

Bor giderme verimi Y ’nin diğer bağımsız değişkenlerle (X_1 , X_2 ve X_3) korelasyonunda aşağıda verilen yanıt yüzey fonksiyonu kullanılmıştır.

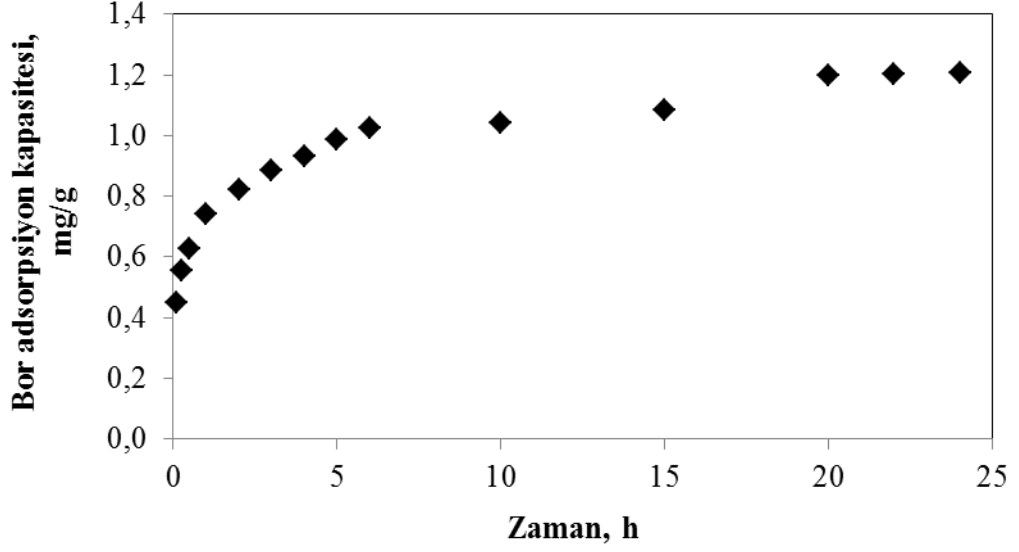
$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+b_{12}X_1X_2+b_{13}X_1X_3+b_{23}X_2X_3+b_{11}X_1^2+b_{22}X_2^2+b_{33}X_3^2 \quad (3.2)$$

Burada Y tahmin edilen yanıt yüzey fonksiyonu yani bor giderme verimini, b_0 bütün bağımsız değişkenlerin etkilerinin sıfır olması durumunda Y 'nin aldığı değeri, X_1 , X_2 ve X_3 bağımsız değişkenleri göstermektedir. b_1 - b_3 lineer katsayıları, b_{12} , b_{13} , ve b_{23} ise bağımsız değişkenlerin arasındaki etkileşimin katsayılarını, b_{11} , b_{22} ve b_{33} ise ikinci dereceden katsayıları göstermektedir. Deneysel tasarımın gerçekleştirilmesi, katsayıların belirlenmesi, veri analizi ve grafiklerin çizilmesi için Design Expert (8.0.7.1) programından faydalanılmıştır. Elde edilen modelin geçerliliği deneysel veriler ve tahmin edilen veriler karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yanıt fonksiyonu kullanılarak elde edilen bor giderme verimleri istatistiksel deney stratejisinin güvenilirliğini doğrulamak adına ek bir çalışma gerçekleştirilerek deneysel olarak da doğrulanmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

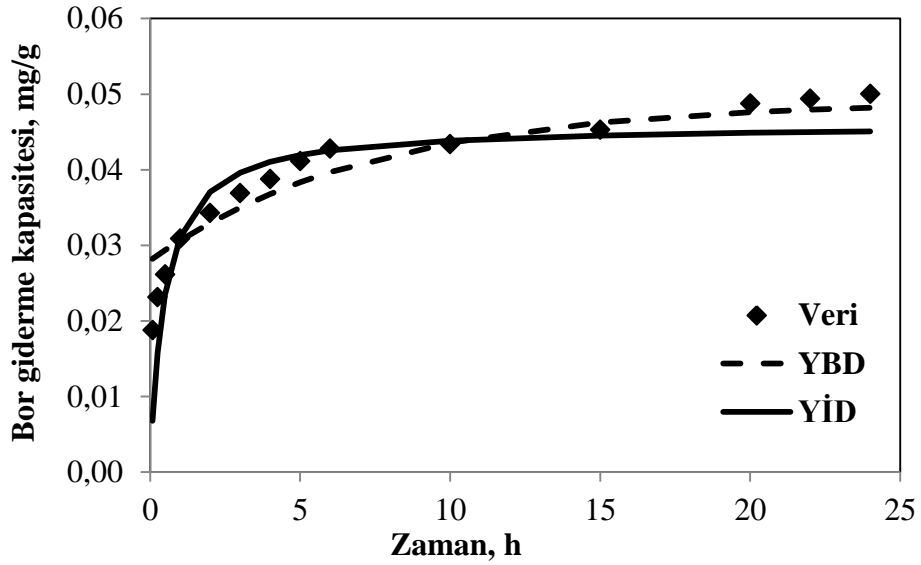
4.1 Temas Süresinin Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği

Maksimum bor gideriminin gerçekleştiği optimum denge zamanının belirlenmesi deneyleri, 100 mg/L başlangıç bor konsantrasyonuna sahip suya 80 g/L GDH eklenerek gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin pH değeri 10 olacak şekilde ayarlanarak gerçekleştirilen denge zamanı belirleme deneylerinin sonuçları Şekil 4.1’de gösterilmiştir. 5 dakika ile 24 saat arasında çeşitli zaman dilimlerinde alınan numunelerde gerçekleştirilen bor analizi sonucunda Şekil 4.1’de de görüldüğü gibi maksimum bor giderme verimi zamanla birlikte artış göstermiştir. GDH materyali, adsorpsiyon deneyinin başlarında hızlı bir adsorpsiyon gerçekleştirirken zamanla adsorpsiyon kinetiği azalmış ve denge zamanı eğrisi düzlüğe ulaşmıştır. İlk 6 saat içerisinde yaklaşık %82’lik bir bor giderme verimi elde edilerek sudaki bor konsantrasyonu 18 mg/L’ye düşürülebilmesine rağmen, adsorpsiyon deneylerinde maksimum adsorpsiyon 20 saatlik çalkalanma süresi sonunda gerçekleşmiştir. Bu süre sonunda bor konsantrasyonu 4 mg/L’ye düşürülerek yaklaşık %96’lık bir bor giderme verimi elde edilmiştir. 20 ile 24 saat arasında bor giderme verimliliğinde önemli bir artış olmamıştır. Dolayısıyla çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde maksimum bor giderimi sağlamak için adsorpsiyon deneyleri alıkonma süresi 20 saat alınarak gerçekleştirilmiştir (Bilici Başkan ve Atalay, 2014) .



Şekil 4.1: Zamanın bir fonksiyonu olarak GDH materyalinin bor adsorpsiyonu

Gerçekleştirilen çalışmada, GDH üzerine bor adsorpsiyon hızını tahmin etmek ve adsorpsiyon tekniğini araştırmak için iki önemli kinetik model olan YBD ve YİD kinetik modeller kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2' de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: GDH materyali üzerine bor adsorpsiyonunun kinetik eğrileri (100 mg/L başlangıç bor konsantrasyonu ve 80 g/L GDH miktarı)

YBD kinetik model aşağıda verilen formül kullanılarak gösterilebilir:

$$\log q_e - q_t = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (4.1)$$

Burada; q_e ve q_t sırasıyla denge zamanında ve herhangi bir t (s) zamanında GDH üzerine adsorblanan bor miktarını ve $K_1(s^{-1})$ ise YBD kinetik modelin hız sabitini göstermektedir. 100 mg/L başlangıç bor konsantrasyonu için; K_1 ve teorik denge adsorpsiyon kapasitesi q_e (hesaplanan); GDH için, zamana karşı çizilen $\log(q_e - q_t)$ grafiğın sırasıyla eğimi ve y eksenini kestiği noktadan faydalanılarak hesaplanmıştır.

YİD kinetik model ise aşağıdaki formül kullanılarak gösterilebilir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.2)$$

Burada; $K_2(g/mg.s)$ YİD kinetik model için hız sabitini göstermektedir. 100 mg/L başlangıç bor konsantrasyonu için q_e (hesaplanan) ve K_2 değerleri; GDH için, zamana karşı çizilen t/q_t grafiğının sırasıyla eğimi ve y eksenini kestiği nokta kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan YBD ve YİD kinetik parametreler ile kinetik modellere ait korelasyon kat sayıları Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: GDH üzerine bor adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

Kinetik Model	Değer
YBD kinetik model	
q_e (deneysel) (mg/g)	1.200
K_1 (1/s)	1.164
q_e (hesaplanan) (mg/g)	0.526
R^2	0.846
YİD kinetik model	
q_e (deneysel) (mg/g)	1.200
K_2 (1/s)	1.891
q_e (hesaplanan) (mg/g)	1.103
R^2	0.998

YBD kinetik model için hesaplanan korelasyon katsayısı , YİD kinetik model için hesaplanan değerden daha düşük bulunmuştur. Bu durum YBD kinetik modelin deneysel verilere uyumunun iyi derecede olmadığını göstermektedir. Ayrıca YBD kinetik model için hesaplanan q_e değeri deneysel olarak elde edilen q_e değeri ile uyumlu değildir. Bu durum YBD kinetik modelin GDH üzerine bor adsorpsiyonun tekniğini tanımlamada yetersiz olduğunu göstermektedir.

YİD kinetik model için ise korelasyon katsayısı Tablo 4.1’de de görüldüğü gibi oldukça yüksek bulunmuştur. YİD model için elde edilen yüksek korelasyon katsayısı ve q_e (deneysel) değerine nispeten yakın q_e (hesaplanan) değeri; GDH üzerine bor adsorpsiyonunun bahsedilen kinetik model ile tanımlanabileceğini göstermektedir. Sulardan bor giderimi için kullanılan uçucu kül (Yüksel ve Yürüm, 2010), kalsine edilmiş manyetit artığı (Kıpçak ve Özdemir, 2012), alüminyum bazlı su arıtım kesintisi (Irawan ve diğ., 2011), aktif karbon gibi başka aktif maddeler için de adsorpsiyonunda adsorpsiyon kineğini açıklayan en uygun model YİD kinetik model olduğu görülmüştür.

4.2 Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarımının Sonuçları

Bor giderimi üzerine etkili önemli işletme parametrelerinin etkisi Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. GDH materyalinin adsorban madde olarak kullanıldığı bor giderim deneylerinde, maksimum bor giderimi üzerine etkili GDH materyali miktarı, pH değeri ve başlangıç bor konsantrasyonu bağımsız değişkenler olarak dikkate alınmıştır. Belirlenen bağımsız değişkenlerin bor giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi için gerçekleştirilen Box-Behnken istatistiksel deney tasarım noktaları ve bu noktalarda elde edilen deney sonuçları Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: GDH için Box-Behnken istatistiksel tasarım yöntemi deney sonuçları

Sayılar	Başlangıç Bor Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorban Madde Miktarı (g/L)	pH	Verim (%)
1	1.0	20.0	6.0	0.00
2	50.5	60.0	6.0	42.85
3	50.5	60.0	6.0	38.28
4	50.5	20.0	10.0	6.10
5	1.0	60.0	2.0	10.20
6	100.0	20.0	6.0	25.30
7	50.5	60.0	6.0	39.48
8	50.5	60.0	6.0	41.08
9	50.5	20.0	2.0	4.30
10	100.0	100.0	6.0	63.10
11	50.5	100.0	2.0	11.40
12	50.5	100.0	10.0	92.70
13	1.0	100.0	6.0	52.00
14	1.0	60.0	10.0	56.10
15	100.0	60.0	10.0	78.60
16	50.5	60.0	6.0	41.80
17	100.0	60.0	2.0	18.20

Doğrusal, interaktif, ikinci dereceden ve kübik model gibi dört farklı yanıt yüzey modeli, model doğruluğunu kontrol ederek uygun modelin seçimini gerçekleştirmek ve yanıt yüzey denkleminin katsayılarını belirlemek amacı ile kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, ardışık model kareler toplamı, uyum eksikliği ve genel istatistiksel testler gibi çeşitli testler, yukarıda bahsedilen dört model arasında en uygun modelin belirlenmesi amacı ile deneysel olarak elde edilen verilere uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3’de gösterilmiştir.

Modele ait gerçekleştirilen genel istatistiksel testler ve ardışık model kareler toplamı testleri, ikinci dereceden modelin deneysel verilere en iyi uyan model olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda en yüksek R^2 (0.9924), düzeltilmiş R^2 (0.9826), ve tahmin edilen R^2 (0.8953) değerlerinin yanı sıra düşük standart sapma (3.52) ve p-değerleri nedeniyle de ikinci dereceden model bor giderme verimliliğinin tahmininde en uygun model olarak belirlenmiştir. İkinci dereceden modele ait tahmin edilen artık kareler toplamı (press) değeri (1197.34) uygulanan diğer modeller arasında en düşük değere sahiptir. Tahmin edilen artık kareler toplamı, modelin dizayn noktalarına uyumunun bir ölçüsüdür. Bu değer düşük olması modelin verilere daha iyi uyduğu anlamı taşımaktadır. Yapılan tüm bu istatistiksel

değerlendirmeler sonucunda, ikinci dereceden model çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde kullanılmak üzere seçilmiştir.

Tablo 4.3: Sulardan adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi için uygulanan modellerin yeterliliği

Tür	Kareler toplamı	Df	Ortalama kare	F değeri	Prob>F	Açıklamalar
Ardışık model kareler toplamı						
Ortalama	22720.58	1	22720.58	-	-	-
Lineer	9252.53	3	3084.18	18.33	<0.0001	-
2FI	1683.03	3	561.01	11.13	0.0016	-
2. dereceden	417.06	3	139.02	11.20	0.0046	Önerilen
Kübik	73.53	3	24.51	7.36	0.0418	-
Artık	13.32	4	3.33	-	-	-
Toplam	34160.06	17	2009.42	-	-	-
Uyum eksikliği						
Lineer	2173.63	9	241.51	72.52	0.0005	-
2FI	490.60	6	81.77	24.55	0.0040	-
2. dereceden	73.53	3	24.51	7.36	0.0418	Önerilen
Kübik	0.00	0	-	-	-	-
Hata	13.32	4	3.33	-	-	-
Model özet istatistik sonuçları						
Tür	Std. sapma	R ²	Düzeltilmiş R ²	Tahmin edilen R ²	Press	Açıklamalar
Lineer	12.97	0.8088	0.7647	0.6082	4482.37	-
2FI	7.10	0.9559	0.9295	0.8084	2192.10	-
2. dereceden	3.52	0.9924	0.9826	0.8953	1197.34	Önerilen
Kübik	1.82	0.9988	0.9953	-	-	-

Deneyisel veriler, her bir bağımsız değişken için yanıt fonksiyonunun katsayılarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasındaki hataların kareler toplamını minimum yapacak şekilde elde edilen yanıt fonksiyonu katsayıları Tablo 4.4'te gösterilmiştir.

Tablo 4.4: Elde edilen yanıt fonksiyonu katsayıları

Katsayılar	Değerler
b_0	-16.67332
b_1	+0.031629
b_2	+0.584218
b_3	-0.059683
b_{12}	-0.00179
b_{13}	+0.018308
b_{23}	+0.124219
b_{11}	+0.0133701
b_{22}	-0.00555
b_{33}	-0.19994

GDH materyali üzerine bor adsorpsiyon verimliliği Tablo 4.3'de gösterildiği gibi 0 ile yaklaşık %93 arasında değişmektedir. Tahmin edilen bor giderme verimleri elde edilen katsayılar ile oluşturulan yanıt fonksiyonu kullanılarak belirlenmiştir. Tablo 4.5 GDH kullanılarak gerçekleştirilen, sulardan adsorpsiyon yöntemi ile bor gideriminde gözlemlenen ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırılmasını göstermektedir.

Tablo 4.5: Gözlemlenen ve tahmin edilen bor giderme verimleri

No	Bor Adsorpsiyon Verimliliği (%)	
	Gözlemlenen	Tahmin Edilen
1	0.00	0.25
2	42.85	40.70
3	38.28	40.70
4	6.10	9.49
5	10.20	12.36
6	25.30	24.08
7	39.48	40.70
8	41.08	40.70
9	4.30	1.89
10	63.10	62.85
11	11.40	8.01
12	92.70	95.11
13	52.00	53.23
14	56.10	2.46
15	78.60	76.44
16	41.80	40.70
17	18.20	21.84

Gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasındaki R^2 değeri oldukça yüksek bulunmuştur (0.992). Elde edilen yüksek R^2 değeri gözlemlenen deneysel sonuçlar ile seçilen model tahminlerinin oldukça uyumlu olduğunu desteklemektedir. Aynı zamanda, düzeltilmiş R^2 değerinin yüksek olması (0.983), tüm varyasyonların sadece %0.017'sinin seçilen model ile açıklanamayacağını göstermektedir.

Seçilen ikinci dereceden modelin yeterliliği ve önemi varyans analizi (ANOVA) yapılarak değerlendirilmiştir. ANOVA tablosu sonucunda seçilen modelin ve model terimlerinin anlamlılığı hakkında elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Bor giderme verimliliğinin tahmini için seçilen ikinci dereceden modele ait ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Df	Ortalama Kare	F değeri	p-değeri
Model	11352.63	9	1261.40	101.66	<0.0001*
X_1	559.45	1	559.35	45.09	0.0003*
X_2	4209.03	1	4209.03	339.23	<0.0001*
X_3	4485.05	1	4484.05	361.39	<0.0001*
X_1X_2	50.41	1	50.41	4.06	0.0837
X_1X_3	52.56	1	52.56	4.24	0.0786
X_2X_3	1580.06	1	1580.06	127.34	<0.0001*
X_1^2	45.19	1	45.19	3.64	0.0980
X_2^2	331.37	1	331.37	26.72	0.0013*
X_3^2	43.09	1	43.09	3.47	0.1047
Atık	86.85	7	12.41		
Uyum Eksikliği	73.53	3	24.52	7.36	0.0418*
Hata	13.32	4	3.33		
Düzeltilmiş toplam	11439.48	16			
Yeterli kesinlik	35.113				

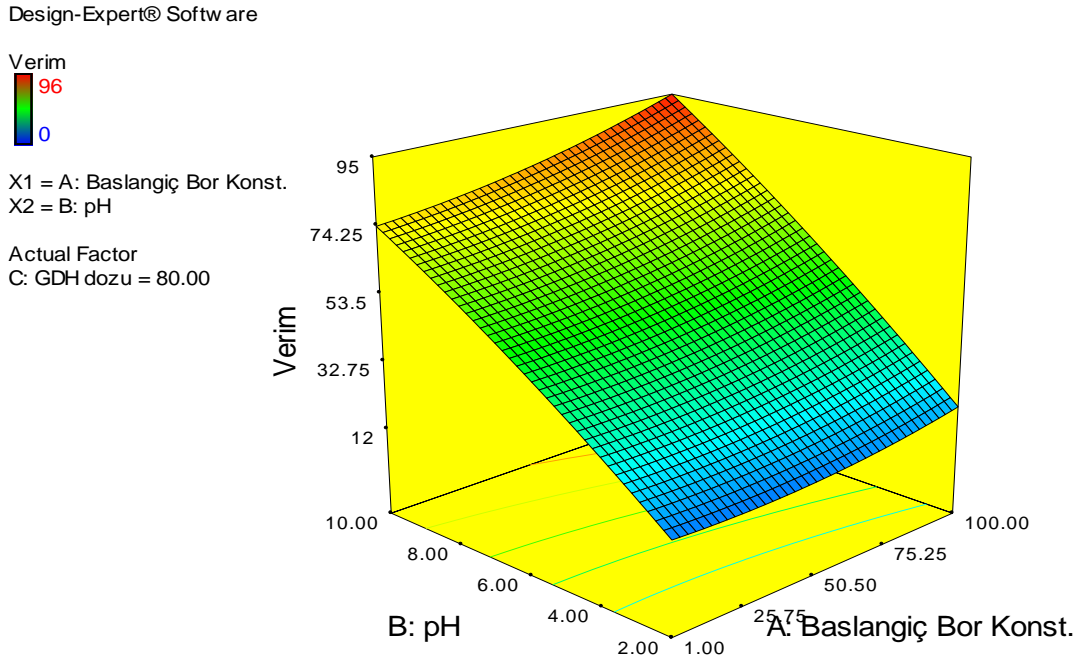
*Anlamlı Değişken

101.66 olarak belirlenen model Fdeğeri ikinci dereceden modelin $p < 0.0001$ seviyesinde anlamlı olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla elde edilen ikinci dereceden denklem, belirlenen işletme şartlarında bor adsorpsiyonu tanımlamak için uygun bir şekilde kullanılabilir. Her bir katsayının anlamlılığını ortaya koymak için model terimlerine ait p değerleri göz önüne alındığında; modelin kendisinin yanı sıra üç lineer katsayının, bir ikinci dereceden ve bir de etkileşim katsayısının anlamlı olduğu görülmektedir. Ayrıca uyum eksikliği testinin 7.36 olan Fdeğeri ve onunla ilişkili p değeride anlamlı olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmada yeterli kesinlik değeri yaklaşık 35 olarak elde edilmiştir. Bu oranın 4'den büyük olması yeterli kesinliğin bulunduğu anlamı taşımaktadır. Dolayısıyla elde edilen istatistiksel analiz sonuçları; seçilen modelin bağımlı ve bağımsız faktörler arasındaki ilişkiyi tanımlamada yeterli olduğunu ve bu adsorpsiyon prosesi için kullanılabileceğini göstermektedir.

4.3. Önemli İşletme Parametrelerinin Bor Giderme Verimi Üzerine Etkisi

Sulu ortamın pH değeri, adsorpsiyon prosesinin anlaşılması, kontrol edilmesi ve adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorban maddenin yüzey yükünün etkisinin anlaşılmasında en önemli parametrelerden birisidir. Bu nedenle GDH üzerine bor adsorpsiyonu 2–10 arasında değişen pH değerinin bir fonksiyonu olarak, 80 g/L

GDH dozu ve farklı başlangıç bor konsantrasyonlarında çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Çalışılan pH aralığında, pH değerindeki artış ile birlikte bor giderme verimliliği de artış göstermiş ve maksimum bor adsorpsiyonu pH 10 değerinde meydana gelmiştir. Nispeten düşük pH değerlerinde düşük bor giderme verimlilikleri gözlemlenmesine rağmen özellikle pH değerinin 6'nın üzerinde olması durumunda bor giderme verimliliği dikkate değer noktalara ulaşmıştır. Bu olay çözelti içerisindeki bor formları ve GDH materyalinin yüzey yükü ile açıklanabilir. Sulu çözelti içerisindeki bor formları çözeltinin pH değerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu duruma göre; pH değerinin 7'den daha düşük olması durumunda bor, borik asit ($B(OH)_3$) formunda iken, özellikle pH değerinin 6 - 11 değerleri arasında olması durumunda borat anyonları halinde suda bulunmaktadır. Ayrıca pH değerinin 10'dan daha yüksek olması durumunda, GDH materyali yüzeyi negatif yüke sahiptir. Bu durum da borat anyonları ile GDH arasında elektrostatik itme kuvvetine neden olmaktadır.

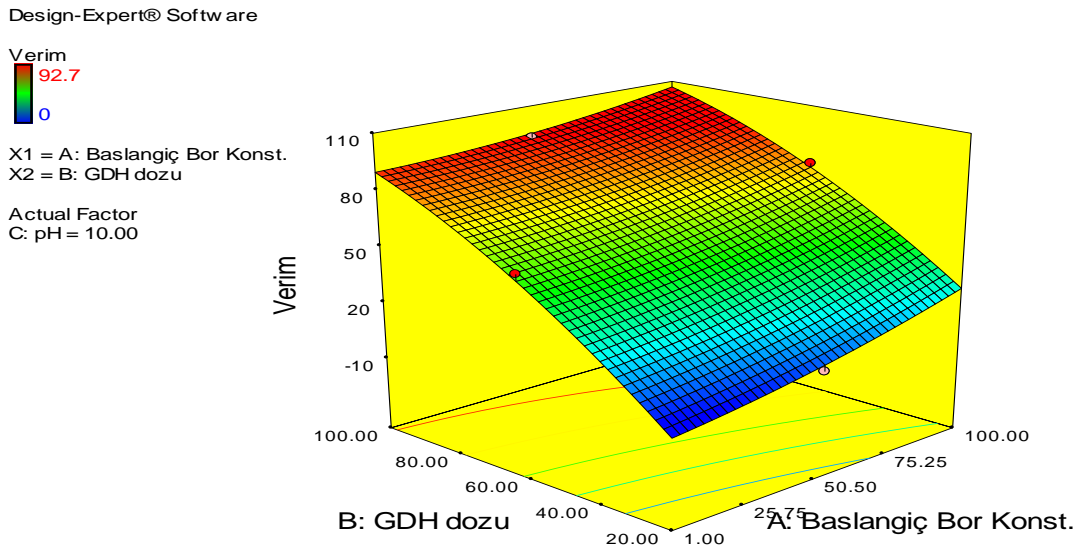


Şekil 4.3: 80g/L GDH dozunda pH değerinin ve başlangıç bor konsantrasyonunun bor giderme verimi üzerine etkisi

Yapılan çalışmada, optimum pH değeri olarak bulunan 10'da elde edilen maksimum bor giderme verimliliği, düşük başlangıç bor konsantrasyonlarında

yaklaşık %70 olarak gerçekleşmiştir. Diğer taraftan yüksek bor konsantrasyonunda bor giderme verimliliği yaklaşık %90 değerinin üzerine kadar yükselmiştir. Sonuç olarak, başlangıç bor konsantrasyonunun bor giderme verimliliği üzerine etkili olan önemli bir parametre olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon proseslerinde, uygun adsorban miktarının belirlenmesi, aşırı miktarda adsorban madde kullanımının önlenmesi, proses maliyetinin ve adsorban madde rejenerasyonunun azaltılması açısından oldukça önemli ve gereklidir. Optimum pH değeri olan 10'da ve farklı başlangıç bor konsantrasyonlarında, bor giderme verimliliği üzerine 20 ile 100 g/L arasında değişen GDH dozunun etkisi Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4: pH10 değerinde; farklı başlangıç bor konsantrasyonu ve GDH miktarının bor giderme verimi üzerine etkisi

Beklendiği gibi, GDH miktarını artışı ile birlikte GDH materyali üzerine bor adsorpsiyon yüzdesi de artış göstermiştir. GDH dozundaki artış, adsorban maddenin yüzey alanının artışına neden olmuştur. Bu durum da bor için daha fazla adsorpsiyon alanı sağlamış ve sonuç olarak da su içerisinde kalan bor konsantrasyonunda azalma görülmüştür. Ancak, 90 g/L GDH dozunun üzerindeki miktarlarda bor adsorpsiyon yüzdesi belli belirsiz bir artış göstermiştir. Bu durum çözeltinin bor konsantrasyonunu azalması ile açıklanabilir. Sunulan çalışmada 10 mg/L başlangıç bor konsantrasyonunda, GDH miktarının 40 g/L'den 90 g/L'ye çkartılması, GDH

üzerine bor adsorpsiyon verimliliğini %28'den %83'e yükseltmiştir. Bu durum 100 mg/L başlangıç bor konsantrasyonunda, aynı GDH miktarları için, bor giderim verimliliği açısından %55'den yaklaşık %100'e çıkan bir artış olarak gerçekleşmiştir. Düşük başlangıç bor konsantrasyonlarında, en yüksek bor giderme verimliliğinin nispeten daha yüksek adsorban madde konsantrasyonlarında gerçekleşmesinin, sudaki düşük miktardaki bor ile GDH arasındaki adsorpsiyon bağı oluşumundaki zorluklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak yüksek başlangıç bor konsantrasyonlarında, en yüksek bor giderme verimliliği nispeten daha düşük bir GDH miktarında gerçekleşmiştir. Yine de GDH düşük bor konsantrasyonlarında bile sulu çözeltilerden bor giderimi için etkili bir adsorban madde olarak belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar sulardan bor gideriminin çok yüksek verimlerde gerçekleştiğini; bahsedilen adsorban madde kullanılarak ve uygulanan deneysel şartlarda, sulardaki bor konsantrasyonunun ülkemizde bor için içme sularında izin verilen maksimum konsantrasyon olan 1 mg/L'ye düşürülebilmesine oldukça yakın olduğu görülmektedir.

4.4 Model Doğrulama Ve Onaylama

Yanıt fonksiyonunun tahminlerinin güvenilirliğin ve elde edilen modelin doğruluğunu test etmek için Box-Behnken deneysel tasarım noktalarından farklı 2 noktada daha deneyler gerçekleştirilmiştir. Modelden elde edilen sonuçlar ile deney sonuçları Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7: Box-Behnken tasarım noktalarından farklı noktalardaki deneysel ve tahmin sonuçlarının karşılaştırılması

B konsantrasyonu, mg/L	GDH dozu, g/L	pH	Verim	
			Gözlemlenen	Tahmin Edilen
40	70	8	54.65	57.48
70	80	9	79.25	77.53

Deney noktaları Box-Behnken tasarım noktalarından farklı fakat bağımsız değişkenlerin aralığında seçilmiştir. Doğrulama çalışmaları seçilen modelin tahminlerinin doğru olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak seçilen modelin adsorban madde olarak GDH kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile bor gideriminde, optimum

şartları belirlemekte oldukça uygun, güvenilir ve güçlü bir model olduğu görülmüştür. Ayrıca Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yönteminin sulardan adsorpsiyon yöntemi ile bor gideriminde etkili bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür.

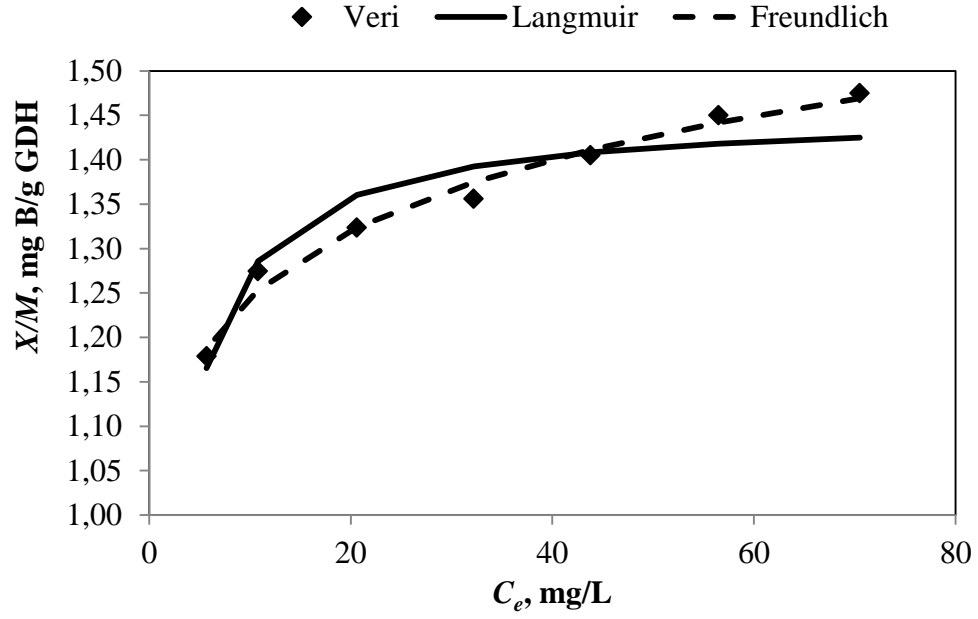
4.5 Adsorpsiyon İzotermi

GDH üzerine bor adsorpsiyonu prosesinin izotermi; sabit sıcaklıkta, birim GDH kütlesi üzerine adsorbe olan bor miktarı ile suda kalan bor konsantrasyonu arasındaki ilişki şeklinde tanımlanabilir. Sudan bor gideriminde GDH materyalinin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için iki önemli adsorpsiyon izotermi olan Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılmıştır. İzoterm belirleme deneyleri, pH 10'da ve oda sıcaklığında 20–90 g/L arasında değişen GDH miktarı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermilerinin lineer haldeki denklemleri aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$\frac{M}{X} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} \times k} \times \frac{1}{C_e} \quad (4.5)$$

$$\log \frac{X}{M} = \log K_f + 1/n \times \log C_e \quad (4.6)$$

Burada X/M gram GDH miktarı başına adsorplanan miligram bor miktarını, C_e çıkış çözeltisindeki bor konsantrasyonu, Q_{\max} Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini, k Langmuir katsayısını, K_f Freundlich sabitini ve $1/n$ Freundlich üs sayısını göstermektedir. Freundlich izotermi, GDH üzerine çok tabakalı adsorpsiyon ve heterojen sistemleri tanımlamak için kullanılan ampirik ve en çok uygulanan modellerden biridir. Langmuir izotermi ise GDH üzerine homojen ve tek tabakalı bir adsorpsiyonu göstermektedir. Bu modelde GDH üzerine bor adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 4.5'te model sabitleri Tablo 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5: GDH üzerine bor adsorpsiyon izotermi

Tablo 4.8: 25°C’de GDH üzerine bor adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

	Freundlich		Langmuir		
K_f	$1/n$	R^2	Q_{max}	k	R^2
1.025	0.0846	0.984	1.453	0.710	0.917

Langmuir ve Freundlich izotermi için korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,917 ve 0,984 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Freundlich izotermi için q_e (hesaplanan) değerleri q_e (deneysel) değerine çok daha iyi uyum göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, Freundlich izotermi verileri ile çok daha iyi bir uyum sergilediğini ve gerçekleştirilen çalışma için uygulanabilir model olduğunu göstermektedir. K_f sabiti sulardan bor giderimi için esas olarak GDH kapasitesi hakkında bilgi veren bir sabittir. $1/n$ sabiti ise adsorpsiyon bağımlılığını gösteren bir terimdir

Yapılan çalışmada hesaplanan büyük K_f değerleri ve küçük $1/n$ değerleri GDH materyalinin yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve adsorpsiyon bağımlılığının oldukça güçlü olduğunu göstermektedir. Freundlich izotermine göre GDH materyalinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1.325 mg/g olarak hesaplanmıştır. Literatürde sulardan bor giderimi amacı ile kullanılan farklı adsorban maddeler için elde edilen adsorpsiyon kapasitesi, alüminyum bazlı su arıtma kalıntısı için 0.98 mg/g (Irawan ve diğ., 2011), uçucu kül için 6.9 mg/g (Polowczyk ve diğ., 2013),

kalsine edilmiş alunit için 3.39 mg/g (Kavak, 2009) ve aktif alümina için 1,968 mg/g (Kluczka ve diğ., 2007) olarak bulunmuştur.

Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda, uçucu kül (Polowczyk ve diğ., 2013), kitosan (Wei ve diğ., 2011) ve silika bazlı adsorban madde (Xu ve diğ., 2012) gibi farklı adsorban maddeler üzerine bor adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu görülmektedir. Diğer yandan Langmuir izoterm modeli, alüminyum bazlı su arıtım kalıntısı (Irawan ve diğ., 2011), kalkerli toprak (Majidi ve diğ., 2013), magnezyum oksit (Garcia-Soto ve Camacho, 2006), kalsine edilmiş manyetit artığı (Kıpçak ve Özdemir, 2012) ve demir oksit (Demetriou ve Pashalidis, 2012) gibi farklı adsorban maddeler ile oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Bor adsorpsiyonu için tanin jelin kullanıldığı bir başka çalışmada ise adsorpsiyon hem Freundlich hem Langmuir izotermine uyumlu olduğu bulunmuştur (Morisada ve diğ., 2011).

5. SONUÇLAR

Türkiye’de içme ve sulama sularını en çok kirleten toksik elementlerin başında gelen borun su ortamından giderimi hem insan sağlığı açısından hemde sağlıklı tarım ürünü yetiştirilebilmesi açısından oldukça önemlidir. Bu çalışmada, suların adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi için adsorban madde olarak GDH kullanılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen kesikli deneysel çalışmalar sonucunda öncelikle adsorpsiyon denge zamanı tespit edilmiştir. Daha sonra Box-Behnken istatistiksel deneysel tasarım yöntemi ve yanıt yüzey yöntemi kullanılarak ana işletme parametrelerinin bor giderme verimi üzerine etkisi ve maksimum giderme verimi sağlayan kombinasyon belirlenmiştir. Box-Behnken deneysel tasarım yönteminde GDH miktarı, pH ve başlangıç bor konsantrasyonu bağımsız değişkenler, bor giderimi ise yanıt fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir.

Elde edilen yanıt fonksiyonunun istatistiksel anlamlılığı F-testi ve ANOVA testi yapılarak kontrol edilmiştir. Çalışma sonucunda suların bor gideriminde, GDH materyalinin anlamlı derecede etkili olduğu görülmüştür ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- GDH ile maksimum bor giderimine ulaşmak için gerekli adsorpsiyon denge süresi 20 saat olarak belirlenmiştir. Elde edilen denge zamanında maksimum bor giderme verimi yaklaşık %96 olarak elde edilirken, bor adsorpsiyon kapasitesi 1,2 mg/g olarak hesaplanmıştır.
- Sulu çözeltilerde GDH kullanılarak maksimum bor giderme verimi Box-Behnken deneysel tasarım yöntemine göre pH 10 değerinde gerçekleşmiştir.
- İstatistiksel deneysel tasarım sonuçlarına göre görüldüğü gibi, bor giderme verimliliği GDH miktarının artması ile artış göstermiştir. GDH miktarının 20 g/L’den 90 g/L’ye çıkması bor adsorpsiyonundaki verimin %28 ‘den yaklaşık %100’e çıkmasına sebep olmuştur.

- Gerçekleştirilen kinetik çalışmalar adsorpsiyon prosesinin YİD kinetik modele ise çok daha uyumlu olduğunu göstermiştir.
- Çalışmada Freundlich izotermi verileri ise oldukça iyi bir uyum ve uygulanabilir bir model olarak bulunmuştur.
- Elde edilen sonuçlar GDH kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile bor gideriminde belirlenen optimum koşulların belirlenmesinde, Box-Bhenken istatistiksel deney tasarım yönteminin etkili ve uygulanabilir bir yöntem olduğunu göstermiştir.
- Gerçekleştirilen çalışmadan elde edilen sonuçlara GDH materyalinin sulardan bor giderimi için etkisi güvenilir, düşük maliyetli adsorban madde olduğunu göstermiştir.
- İstatistiksel deney tasarımından elde edilen sonuçlar, GDH kullanılarak içme sularından bor giderimi ile ilgili yapılacak pilot ölçekli ve tam ölçekli çalışmaların gerçekleştirilmesine olanak tanıyacaktır.

6. KAYNAKLAR

Adair, R., *Boron*, Rosen Publishing Group, New York, (2007).

Ayyıldız, H., “İyon Değiştirici Membranlar ile Bor Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 1 - 22, (2004).

Badruk, M., Kabay, N., Demircioğlu, M., Mordogan, H., İpekoğlu U., Removal of Boron from Wastewater of Geothermal Power Plant by Selective Ion Exchange Resins. I. Batch Sorption-Elution Studies, *Separation Science and Technology*, 34 (13), 2553 - 2569, (1999).

Bai, Y.S., Hunt, C.D., Dietary Boron Enhances Efficacy of Cholecalciferol in Broiler Chicks, *J. Trace Elem. Exp. Med.*, 9, 117 – 132, (1996).

Balkı, N., “Simav Çay’ının Bor Kirliliği Yönünden İncelenmesi ve Kirliliğe Neden Olan Atıksuların Adsorbsiyon ile Arıtılma Yöntemlerinin Araştırılması”, Doktora Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (1982).

Baran, E., “Takli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B’nin Adsorbsiyonunun Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2012).

Baykut, F., Aydın, A., Baykut, S., Çevre Sorunları ve Korunma, *İTÜ Yayın No: 3449, 419s*, (1987).

Bektaş, N., Öncel, S., Akbulut, H.Y., Dimoglo, A., Removal of boron by electrocoagulation. *Environmental Chemistry Letters*, 2 (2), 51 – 54, (2004).

Blevins, D.G., Lukaszewski, K.M., Boron in Plant Structure and Function, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 49, 481 – 500, (1998).

Bilici Başakan, M., Atalay, N., İme ve Sulama Sularında Bor Kirliliği ve Bor Giderme Yöntemleri, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3, 78 - 84, (2014).

Bilici Baskan M., Atalay, N., Boron Removal from Aqueous Solution by Batch Adsorption Using Box-Behnken Design, *Desalination & Water Treatment*, DOI: 10.1080/19443994, 929036, (2012).

Bolanos, L., Lukaszewski, K., Bonilla, I., Blevins, D., Why boron?, *Plant Physiol. Biochem.*, 42, 907 – 912, (2004).

Brown, P.H., Bellaloui, N., Wimmer, M.A., Bassil, E.S., Ruiz, J., Hu, H., Pfeffer, H., Dannel, F., Romheld, V., Boron in Plant Biology, *Plant Biol.*, 4, 205 – 223, (2002).

Brown, R.W., Bell, T., Fujiwara, C.D., Hunt, S., Goldberg, L., Shi (Eds.), Advances in Plant and Animal Boron Nutrition: Proceedings of the 3 rd International Symposium on all Aspects of Plant and Animal Boron Nutrition, Springer, Dordrecht, (2007).

Buluttekin, M.B., Bor Maden ekonomisi: Türkiye'nin Dünya Bor Piyasasındaki Yeri, 2. *Ulusal İktisat Kongresi*, İzmir, (2008).

Cantürk, M., Borun Etkileri, http://www.biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz, 09/04/2004, (2002).

Cengeloğlu, Y., Tor A., Arslan G., Ersoz M., Gezgin S., Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud, *J. Hazard. Mater.*, 142, 412 – 417, (2007).

Cengeloğlu, Y., Arslan G., Tor A., Kocak I., Dursun N., Removal of boron from water by using reverse osmosis, *Separation and Purification Technology*, 64, 141 - 146, (2008).

Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, (1980).

Çakmak, I., Yılmaz, A., Kalaycı, M., Ekiz, H., Ulger, A.C., Brown, H. J., “Zinc Deficiency and Boron Toxicity as Critical Nutritional Problems in Wheat Production in Turkey”, *5th Int. Wheat Conferance*, June 10-14, Ankara-Turkey, p.279, (1996).

Çalık, A., Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri, *Mühendis ve Makine Dergisi*, 508, 36 - 41, (2002).

Demetriou, A., Pashalidis I., Adsorption of boron on iron-oxide in aqueous solutions, *Desal. Wat. Treat.*, 37, 315 - 320, (2012).

Dinçer, A.R., Use of Activated Sludge in Biological Treatment of Boron Containing Wastewater by Fed-Batch Operation, *Process Biochem*, 39, 721 – 728, (2004).

Duderstadt, J.J., Hamilton, L.J., *Nuclear Reactor Analysis*, Wiley, New York (1976).

Eaton, S.V., Effects of Boron Deficiency and Excess on Plants, *Plant Physiol*, 15, 95 – 107, (1940).

Edwards, J.O., Detection of Anionic Complexes by pH Measurement: I. Polymeric Borates, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6151 – 6154, (1953).

EPA, Toxicological Review of Boron and Compounds, In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS), CAS No. 7440 – 42 - 8, (2004).

Erdem, E., Karapınar, N., Donat, R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Collaid and Interface Science*, 280, 309 - 314, (2004).

Ferreira, O.P., Moraes S.G., Durán N., Cornejo L., Alves O.L., Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds, *Chemosphere*, 62, 80 – 88, (2006).

Fort, D.J., Stover, E.L., Strong, P.L., Murray, F.J., Keen, C.L., Chronic Feeding of a low Boron Diet Adversely Affects Reproduction and Development in *Xenopus Laevis*, *J. Nutr*, 129, 2055 – 2060, (1999).

Freundlich, H.Z., *Plays. Chem.*, 57, 385, (1906).

Garci'a-Soto, M.M.F., Camacho, E.M., Boron Removal by Means of Adsorption With Magnesium Oxide, *Sep. Purif. Technol.*, 48, 36, (2006).

Garci'a-Soto, M.M.F., Camacho, E.M., Boron Removal by Means of Adsorption With Magnesium Oxide – Modelization and mechanism, *Desalination.*, 48, 36 – 36, (2006).

Glueckstern, P., Priel M., Optimization of boron removal in old and new SWRO systems. *Desalination*, 156 (1 - 3), 219 – 228, (2003).

Goldbach, H.E., Wimmer, M.A., Boron in Plants and Animals: Is There a Role Beyond Cell-Wall Structure, *J. Plant Nutr. Soil Sci.-Z. PflanzenernahrungBodenkunde*, 170, 39 – 48, (2007).

Harada, A., Takagi, T., Kataoka, S., Yamamoto, T., Endo, A., “Boron Adsorption Mechanism on Polyvinyl Alcohol”, *Adsorption*, 17, 171 – 178, (2011).

Harite, Ü., “Pamukta Bor Toksisitesine Dayanıklılık”, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Aydın, (2008).

Hilal, N., Kim G.J., Somerfield C., Boron removal from saline water: A comprehensive review, *Desalination*, (2011).

Hines, A.L., Maddox, R.N., *Mass transfer fundamentals and applicatons*, Prentice-Hall, 463, New Jersey, (1985).

Hunt, C.D., Dietary Boron: An Overview of the Evidence for its Role in Immune Function, *J. Trace Elem. Exp. Med.*, 16, 291 – 306, (2003).

Hunt, C.D., Nielsen, F.H., *Interaction Between Boron and Cholecalciferol in the Chick*, in: J.M. Gawthorne, J. Mc Howell, C.L. White (Eds.), *Trace elementmetabolism in man and animals: proceedings of TEMA-4*, Springer, Berlin, (1982).

Irawan, C., Liu J.C., Wu C.C., Removal of boron using aluminum-based water treatment residuals (Al-WTRs), *Desalination*, 276, 322 - 327, (2011).

Kabay, N., Guler E., Bryjak M., Boron in Seawater and Methods for its Separation - A Review, *Desalination*, 261 (3), 212 – 217, (2010).

Kabay, N., Yilmaz, I., Bryjak M., Yüksel M., Removal of Boron from Aqueous Solutions by Ion Exchange Membrane Hybrid Process, *Desalination*, 198, 74 - 81, (2006).

Kahraman, İ., “Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyar madde adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2010).

Karahan S., Yurdakoc M., Seki Y., Yurdakoc K., Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *Journal of Colloid and Interface Science* 293 (1), 36 – 42, (2006).

Kavak, D., Removal of Boron from Aqueous Solutions by Batch Adsorption on Calcined Alunite Using Experimental Design, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 308 – 314, (2009).

Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., “Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları”, Atatürk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Sayı No: 35, S. 148 - 175, (1994).

Kıçak, I., Özdemir, M., Removal of boron from aqueous solution using calcined magnesite tailing, *Chemical Engineering Journal*, 189 – 190, 68 – 74, (2012).

Kluczka, J., Trojanowska, J., Zolotajkin, M., Ciba, J., Turek, M., Dydo, P., Boron removal from wastewater using adsorbents, *Environmental Technology*, 28 (1), 105 – 113, (2007).

Kluczka, J., Ciba, J., Trojanowska, J., Zolotajkin, M., Turek, M., Dydo, P., Boron removal from wastewater using adsorbents, *Environmental Technology*, 26, 71 - 77, (2007).

Koby, M., “Su ve Atıksu Arıtımında Proses Kimyası”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, (2001).

Ku, W.W., Chapin, R.E., Moseman, R.F., Brink, R.E., Pierce, K.D., Adams, K.Y., 1991: Tissue Disposition of Boron Inmale Fischer Rats, *Toxicol. Appl. Pharmacol*, 111, 145 – 151.

Langmuir, I., The adsorbtion of gases on plane surfaces of glass mica and plantinum, *Journal of The American Chemcal Society*, 40, S.1361 - 1403, (1918).

Lee, I.P., Sherins, R.J., Dixon, R.L., Evidence for Induction of Germinal Aplasia in Male Rats by Environmental Exposure to Boron, *Toxicol. Appl. Pharmacol*, 45, 577 – 590, (1978).

Liu, R., Ma, W., Jia, C., Wang, L., Li, H.Y., Effect of pH on biosorption of boron onto cotton cellulose, *Desalination*, 207, 257 – 267, (2007).

Majidi, A., Rahnemai, R., Hassani, A., Malakouti, M.J., Adsorption and desorption processes of boron in calcareous soils, *Chemosphere*, 80, 733 – 739, (2010).

Manser, L., Adhovan, N., Modified Activated Carbon For The Removal Of The Copper, Zinc, Chromium and Cynaide From Wastwater, *Separation and Purification Tech*, (2002).

Mesmer, R.E., Baes, C.F., Baes, F.H., Sweeton, Acidity measurement at elevated temperatures. VI. Boric acid equilibria, *Inorg. Chem.*, 11 (3), (1972) 537 – 543, (1972).

Montgomery, D., “Design and analysis of experiments (3rd ed.)”, NY: John Wiley & Sons, (1991).

Morisada, S., Rin, T., Ogata, T., Kim, Y.H., Nakano, Y., Adsorption removal of boron in aqueous solutions by amine-modified tannin gel, *Water Research*, 45, 4028 - 4034, (2011).

Naday, N., Boron Removal from Seawater Reverse Osmosis Permeate Utilizing Selective Ion Exchange Resin, *Desalination*, 124, 131 – 135, (1999).

Naday, N., Priel M., Glueckstern P., Boron removal from the permeate of a large SWRO plant in Eilat, *Desalination*, 185 (1 - 3), 121 – 129, (2005).

National Toxicology Program, Toxicology and carcinogenesis studies of boric acid in B6C3F1 mice, in, (1987).

Nielsen, F.H., Stoecker, B.J., Penland, J.G., *Boron as a Dietary Factor for Bone Microarchitecture and Central Nervous System Function*, in: F. Xu, H.E. Goldbach, P.H, (2007).

NIST/SEMATECH, e-handbook of statistical methods, Retrieved June 6, from <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook> 09.10.2012, (2007).

Öztürk, N., Kavak, D., Boron Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Using Full Factorial Design, *Fresenius Environ, Bull*, 12, 1450 – 1456, (2003).

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

Öztürk, N., Kavak, D., Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design, *Desalination*, 223, 106–112, (2008).

Öztürk, N., Kavak, D., Köse, T.E., Boron removal from aqueous solutions by reverse osmosis, *Desalination*, 223, 1 - 9, (2008).

Öztürk, N., Köse, T.E., Boron removal from aqueous solutions by İon-exchange Resin: Batch Stuies, *Desalination*, 227, 233 – 240, (2008).

Parks, J.L., Edwards, M., Boron in The Environment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35 (2), 81 – 114, (2005).

Peltek, H., “Yüzey aktif karbonlarla modifiye edilmiş Ünye Bentonit ve Tartrazin Boyar maddesi arasındaki etkileşimlerin XRD, TG/DTA,FTIRanaliz tekniklerinin kullanılmasıyla ve adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesi ile incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Rize, (2012).

Polat, M., “Türkiye’de ve Dünyada Bor ve Bor Teknoloji Uygulamalarının Araştırılması”, Dokuz Eylül Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 1 - 6, (1987).

Poslu, K., Arslan, İ.H., Dünya Bor Mineralleri ve Bileşikleri Üretiminde Türkiye'nin Yeri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s: 33 - 34, (1995).

Polowczyk, I., Ulatowska, J., Kozlecki, T., Bastrzyk, A., Sawinski, W., Studies on removal of boron from aqueous solution by fly ash agglomerates, *Desalination*, 267, 114 - 117, (2013).

Prats, D., Chillon-Arias, M.F., Rodriguez-Pastor, M., Analysis of the influence of pH and pressure on the elimination of boron in reverse osmosis, *Desalination*, 128 (3), 269 – 273, (2000).

Rainey, C.J., Nyquist, L.A., Christensen, R.E., Strong, P.L., Dwight Culver, B.,

Coughlin, J.R., Daily boron intake from the American diet, *Journal of the American Dietetic Association*, 99, 335 – 340, (1999).

Reid, R., Update on Boron Toxicity and Tolerance in Plants, in: F. Xu, H.E. Goldbach, P.H. Brown, R.W. Bell, T. Fujiwara, C.D. Hunt, S. Goldberg, L. Shi (Eds.), *Advances in plant and animal boron nutrition: proceedings of the 3 rd International symposium on all aspects of plant and animal boron nutrition*, Springer, Dordrecht, (2007).

Roskill, “Boron: Global industry markets and Outlook”, Twelfth Edition, Roskill Information Services Ltd. ISBN 978 0 86214 561 3, (2010).

Ross, V.F., Edwards, J.O., “The structural chemistry of borates”, in: E.L. Muetterties (Ed.), *Chemistry of Boron and its Compounds*, Wiley, New York, NY, (1967) .

Rudzinski, W., Evertt, D.H., “Adsorption of gaseous heteroatoms”, Surface, Academic Press, London, (1992).

Sarıöz, K., Nuhoglu, “Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği”, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, (1992).

Sayiner, G., Kandemirli, F., Dimoglo, A., Avaluation of boron removal by elektrocoagulation using iron and aluminum alactrodes, *Desalination*, 230, 205 - 212, (2008).

Sawyer, N.A., Walto, J.R.B., Quirke, N., New Analysis Method for the determination of the pore size Distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements carbon, 27, 853 - 861, (1989).

Sencon, S., “Düşük Maliyetli Adsorbentler İle Nikel İyonu Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, (2001).

Simonnat, M.O., Castel, C., Nicolai, M., Rosin, C., Sardin, M., Jauffret, H., Boron removal from drinking water with a boron selective resin: Is the treatment really selective?, *Water Research*, 34, 109 – 116, (2000).

Spears, J.W., Armstrong, T.A., “Dietary Boron: Evidence for a Role in Immune Function”, in: F. Xu, H.E. Goldbach, P.H. Brown, R.W. Bell, T. Fujiwara, C.D. Hunt, S. Goldberg, L. Shi (Eds.), *Advances in Plant and Animal Boron Nutrition: Proceedings of the 3 rd, International symposium on all aspects of plant and animal boron nutrition*, Springer, Dordrecht, (2007).

Sullivan, M., “Statistics informed decisions using data”, New Jersey: Pearson Education, (2004).

Şener, S., Özkara, M., The Boron Pollution of Simav Creek Waters and its Effects on the Soils and Agricultural Crops of Balıkesir Region, Köy Hizmetleri, Plant, Soil and Water Research Institute, İzmir, 411 - 420, (1988).

Şengül, F., Küçükgül, E.Y., “Çevre Mühendisliği Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler”, Dokuz Eylül Üniversitesi, *Mühendislik Fakültesi*, Basım Ünitesi, İzmir, (1990).

Tarassenko, N.Y., Kasparov, A.A., Strongina, O.M., Effect of Boric-Acid On The Generative Function in Males, *Gig. Tr. Prof. Zabol.* 16, 13 – 16, (1972).

Ünlü, M.Ü., Bilen, M., Gürü, M., Kütahya-Emet bölgesi yeraltı sularında bor ve arsenik kirliliğinin araştırılması, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26, (4), 753 - 760, (2011).

- Yılmaz, A.E.,** Boncukoglu, R., Kocakerim, M.M., A Quantitative Comparison Between Electrocoagulation and Chemical Coagulation for Boron-Containing Solution, *J. Hazard. Mater.*, 149, 475 - 481, (2007).
- Yılmaz, A.E.,** Boncukoglu, R., Kocakerim, M.M., Keskinler, B., The Investigation of Parameters Affecting Boron Removal by Elektrocoagulation Method, *J. Hazard. Mater.*, 125, 160 - 165, (2005).
- Yu, B.,** Ziang, Y., Shukla, A. S., Porris, K.L., The Removal of Heavy Metal From Aqueous Solutions by Sawdust Adsorbent Removal Of Cupper, *Journal Of Hazardous Materials*, 80, 33 - 42, (2000).
- Yüksel, S.,** Yürüm, Y., Removal of Boron from Aqueous Solutions by Adsorption Using Fly Ash, Zeolite, and Demineralized Lignite, *Separation Science and Technology*, 45, 105 – 115, (2010).
- Wang, S.,** Li, H., Kinetic Modelling and Mechanism Carbon, Dyes and Pigments, 72, 308 - 314, (2007).
- Wei, Y.,** Zheng, Y., Chen, J.P., Design and Fabrication of an Innovative and Environmental Friendly Adsorbent for Boron Removal, *Water Research*, 45, 2297 – 2305, (2011).
- WHO,** Environmental Health Criteria 204: *Boron*, Geneva, Switzerland: World Health Organization, (1988).
- Wyness, A.J.,** Parkman, R.H., Neal, C., A Summary of Boron Surface Water Quality Data Throughout the European Union, *The Science of the total environment*, 314 - 316, 255 – 269, (2003).
- Xu, Y.,** Jiang, J.Q., Technologies for Boron Removal, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (1), 16 – 24, (2008).
- Xu, L.,** Liu, Y., Hu, H., Wu, Z., Chen, Q., Synthesis, characterization and application of a novel silica based adsorbent for boron removal, *Desalination*, 294, 1 - 7, (2012).
- Vasudevan, S.,** Lakshmi, J., Sozhan, G., Electrochemically assisted coagulation for the removal of boron from water using zinc anode, *Desalination*, (2012).

Volska, J., Bryjak, M., Kabay, N., Polymeric microspheres with N-methyl-D-glucamine ligands for boron removal from water solution by adsorption–membrane filtration process, *Environmental Geochemistry and Health* 32, 349 – 352, (2010).

ÖZGEÇMİŞ

**VESİKALIK
FOTO**

Ad Soyad: Nevsi ATALAY SÖNMEZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Honaz / DENİZLİ-1988

Adres: Honaz / DENİZLİ

**Lisans Üniversite: ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ ZİRAAT
FAKÜLTESİ**

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNASYON BİRİMİ
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 2013 FBE 003
Proje Başlığı: Sulardan Adsorpsiyon Yöntemi İle Bor Giderimi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yrd. Doç. Dr. Meltem BİLİCİ BAŞKAN Nevsi ATALAY SÖNMEZ
Projenin Yürütüldüğü Birim: Mühendislik Fakültesi
Varsa, Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: -
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 11.03.2013 - 20.08.2014
Özet <p>Granül Demir Hidroksit (GDH) materyalinin adsorban madde olarak bor gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi; bor giderme verimliliği üzerine başlangıç bor konsantrasyonu, pH ve GDH miktarı gibi önemli işletme parametrelerinin etkisinin belirlenmesi için deneysel verilere uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları adsorpsiyon denge süresinin 20 saat olduğunu ve bu süre içerisinde yaklaşık %96 bor giderme veriminin sağlandığını göstermektedir. Adsorpsiyon prosesi yalancı ikinci dereceden kinetik model kullanılarak daha iyi tanımlanabilmektedir. Ayrıca Freundlich izotermi verileri ile daha iyi bir uyum sergilemiş ve çalışmada uygulanabilir model olarak bulunmuştur. Maksimum bor giderme verimliliği için, optimum pH değeri ve GDH miktarı sırasıyla 10 ve 90 g/L olarak hesaplanmıştır.</p>
Anahtar Kelimeler: Bor giderimi, Granül Demir Hidroksit (GDH), Adsorpsiyon izotermi, Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi, Denge ve kinetik modelleme
Proje ile Yapılan Yayınlar: Bilici Başkan M., Atalay, N. (2014) Boron Removal from Aqueous Solution by Batch Adsorption Using Box-Behnken Design, Desalination & Water Treatment, DOI: 10.1080/19443994.2014.929036 Bilici Başkan M., Atalay N. (2014) içme ve sulama sularında bor kirliliği ve bor giderme yöntemleri, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, baskıda.