



**BAZI BOR BİLEŞİKLERİNİN ENDÜSTRİYEL
ATIK SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Aysun GENÇTÜRK

Eskişehir 2019

**BAZI BOR BİLEŞİKLERİNİN ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN
UZAKLAŞTIRILMASI**

Aysun GENÇTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEM

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ağustos 2019

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 1804F089 no.lu Proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Aysun GENÇTÜRK'ün "Bazı Bor Bileşiklerinin Endüstriyel Atık Sulardan Uzaklaştırılması" başlıklı tezi 26/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı): Prof. Dr. Murat ERDEM

.....

Üye: Prof. Dr. Necmettin CANER

.....

Üye: Doç. Dr. Bilge ERDEM

.....

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

BAZI BOR BİLEŞİKLERİNİN ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN

UZAKLAŞTIRILMASI

Aysun GENÇTÜRK

Kimya Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü,

Ağustos 2019

Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEM

Bu çalışma kapsamında endüstriyel atık sulardan bor arıtımı için Kümaş Manyezit A.Ş.'ye ait kalsine dolomitin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bunun için ilk olarak dolomit cevheri 100°C aralıklar ile 600-1200°C'de kalsine edilmiştir. Cevherin ve kalsine edilmiş örneklerin karakterizasyonu için X-ışını floresans spektrometresi (XRF), X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) kullanılmıştır. Kalsine dolomitlerin aktiflikleri hidrasyon ve sitrik asit testleri ile belirlenmiştir. Bu testler sonucunda 1100°C'de kalsine edilen yapının adsorpsiyon deneylerinde kullanılmasına karar verilmiştir. Adsorpsiyon sürecine dolomit miktarı ve karıştırma süresinin etkisi incelenmiş, adsorban miktarı arttıkça % giderim değerinin arttığı belirlenmiştir. 2400 ppm olan bor başlangıç derişimi %0,5 kalsine dolomit varlığında yaklaşık 1200 ppm'e düşerken, %1,25 kalsine dolomit varlığında bu değer yaklaşık 320 ppm (%85'lik arıtım) olmuştur. Adsorpsiyon verilerinin yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiş, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 234 mg/g'a kadar yükselmiştir.

Anahtar Sözcükler: Bor giderimi, Atık su, Arıtım, Kalsine dolomit, Kalsinasyon, Karakterizasyon

ABSTRACT

REMOVAL OF SOME BORON COMPOUNDS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER

Aysun GENÇTÜRK

Department of Chemistry

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August 2019

Supervisor: Prof. Dr. Murat ERDEM

In this study, the usability of the calcined dolomite obtained from Kümaş Manyezit A.Ş. for boron removal from industrial wastewater has been investigated. The calcination of dolomite ore has been carried out at 600-1200°C with 100°C intervals. X-ray fluorescence spectrometry (XRF), X-ray diffractometer (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and surface area measurement device (BET) were used for the characterization of dolomite ore and calcined samples. The activity of calcined dolomite was determined by using hydration and citric acid tests. As a result of these tests, it was decided to use dolomite calcined at 1000°C in adsorption experiments. The effect of the dolomite amount and mixing time on the adsorption process was determined and examined that the % removal value increased with the increasing adsorbent amount. An initial concentration of 2400 ppm was decreased to 1200 ppm in the presence of %0,5 calcined dolomite, whereas it was approximately 320 ppm rea in the presence of %1,25 calcined dolomite (reached to %85 treatment). It was found that the adsorption data were fitted to the pseudo-second-order kinetic model and the maximum adsorption capacity increased up to 234 mg/g.

Keywords: Bor Removal, Wastewater, Treatment, Calcined Dolomite, Calcination, Characterization

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının şekillenerek bugünkü haline gelmesinde büyük desteği olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Murat ERDEM'e,

Bu çalışmanın gerçekleştirilebilmesi için maddi destek sağlayan Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı'na,

Tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan ve değerli önerilerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Necmettin CANER ve Sayın Doç. Dr. Bilge ERDEM'e,

Yüksek lisans tezim süresince bilgi ve deneyimleriyle desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ender SUVACI'ya,

Bu uzun süreçte sabırla yol gösteren, doğru yola sevk eden, bilgilerini ve imkanlarını esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve bana inanan Sayın Oktay UYSAL'a,

Tezimin tüm aşamasında destek sağlayan ve kendimi her zaman evimde gibi hissettiğim ENTEKNO'ya,

Yüksek lisans tezim süresince ortak bir çalışma yapmama olanak sağlayan ve kapılarını sonuna kadar açan gerek teknik gerek manevi desteklerinden dolayı KÜMAŞ A.Ş.'ye ve atık su teminindeki desteklerinden dolayı ETİ Maden Emet işletmesine,

Bu süreçte yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden yararlandığım çalışma arkadaşlarım, Sayın Gürol Özhan DEMİREL, Kübra ORTAÇ ve Servet KIZILIRMAK'a,

ve bugüne gelmemde büyük emekleri olan, bana her zaman güvenip ve inanan, desteklerini her zaman hissettiğim aileme

en içten teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

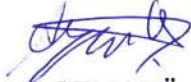
Aysun GENÇTÜRK

Ağustos 2019

26/08/2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.


Aysun GENÇTÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	iv
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. Borun Kimyasal Özellikleri	3
1.2. Bor ve Su İlişkisi	6
1.3. Borun Canlı Hayatına Etkisi	9
1.4. Borun Kullanım Alanları.....	10
1.5. Atık Sudan Bor Arıtım Yöntemleri.....	11
1.5.1. Koagülasyon-Flokülasyon.....	12
1.5.2. İyon değişimi	13
1.5.3. Ters osmoz.....	16
1.5.4 Adsorpsiyon.....	18
1.5.4.1. Şelat reçineleri	20
1.5.4.2. Aktif karbon.....	21
1.5.4.3. Uçucu kül ve endüstriyel atıklar	22
1.5.4.4. Doğal malzemeler	23
1.5.4.5. Oksit ve hidroksitler.....	24
1.5.4.6. Tabakalı hidroksitler	25
1.5.4.7. İnorganik adsorbanlar	26

1.6. Dolomit.....	26
1.6.1. Dolomitin kalsinasyonu	28
1.6.2. Dolomitin kullanım alanları	29
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
2.2. Analizler ve Karakterizasyon Çalışmaları	30
3- BULGULAR VE TARTIŞMA	34
3.1. Kalsine Dolomitin Karakterizasyonu	34
3.3. Kalsine Dolomit ile Atık Su Deneyleri Sonrası Suyun Analizi	41
4. SONUÇ ve ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Bor içeren bazı mineraller	5
Şekil 1.2. Borik asitten tetraborat iyonunun elde edilmesi.....	7
Şekil 1.3. Sulu çözeltide bulunabilecek bazı poliborat anyonların kimyasal yapıları.	8
Şekil 1.4. pH'ın bir fonksiyonu olarak bor türlerinin dağılımı.....	8
Şekil 1.5. Borik asit ve borat iyonunun glukamin içeren reçinelere bağlanma mekanizması	16
Şekil 1.6. Ters osmoz olayı.	16
Şekil 1.7. Adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinin şematik gösterimi	19
Şekil 1.8. Dolomite ait kafes yapısı	27
Şekil 1.9. Dolomite ait TG-DTA termogramı.	29
Şekil 2.1. Deney akış şeması	30
Şekil 3.1. Dolomit cevherine ait TGA termogramı	34
Şekil 3.2. Dolomit ve kalsit içeren karışımın hava ortamındaki kalsinasyonu için şematik gösterim.....	35
Şekil 3.3. Dolomit cevherine ve KD örneklerine ait XRD desenleri	36
Şekil 3.4. Dolomit örnekleri için 10000 ve 20000 büyütmede SEM görüntüleri ...	39
Şekil 3.5. Atık sudaki kalsiyum iyon derişim grafiğı	42
Şekil 3.6. Atık sudaki magnezyum iyon derişimi.....	42
Şekil 3.7. Atık sudaki bor iyon derişim grafiğı	43
Şekil 3.8. Farklı kütle oranlarındaki KD örneğinin bor adsorpsiyonunun zamanla değışimi.....	44
Şekil 3.9. Bor adsorpsiyonu için Lagergren-birinci-derece grafikler	45
Şekil 3.10. Bor adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-derece grafikler	45
Şekil 3.11. Bor adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon grafikleri	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Ticari öneme sahip başlıca bor mineralleri	5
Çizelge 1.2. Bor gideriminde kullanılan ters osmoz membranlarının özeti	18
Çizelge 3.1. Dolomit cevherine ait kimyasal analiz sonucu.....	34
Çizelge 3.2. Kalsibe dolomit numunelerine ait BET yüzey alanı analizi, sitrik asit ve hidratasyon test sonuçları.....	37
Çizelge 3.3. Bor adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler.....	46

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BET	: Brunauer-Emmett-Teller
k_1	: Lagergren-birinci-derece hız sabiti
k_2	: Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti
k_p	: Partikül içi difüzyon hız sabiti
Q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
Q_d	: Dengedeki adsorplanan maksimum madde miktarı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
TÜİK	: Türk İstatistik Kurumu
WWF	: Doğal Hayatı Koruma Vakfı
XRD	: X-ışını kırınım

1. GİRİŞ

Çevre Kirliliği “yaşam alanlarının ve doğal kaynakların kontrolsüz biçimde kullanılması nedeniyle doğanın dengesinin bozulması” şeklinde tanımlanabilir. Hızla artan sanayileşme ile birlikte üretim ve tüketimden kaynaklı birçok atık açığa çıkmakta, bu atıklar çoğu zaman önlemler alınmadan doğaya atılmakta ve bunun sonucunda farklı boyutlarda çevresel kirlilik oluşmaktadır. Çevre kirliliği genel olarak; hava kirliliği, su kirliliği, toprak kirliliği ve gürültü kirliliği olarak sınıflandırılır ve doğada yaşamını sürdüren tüm canlıların doğrudan veya dolaylı olarak zarar görmesine neden olur. Artan nüfusla birlikte devreye giren altyapılar yoğunlukla faaliyete geçtikleri günde bile yetersiz kalmaktadır. Üretim süreçlerinde gerekli çevresel önlemlerin alınmaması ve arıtma tesislerinin kurulmaması, geri dönüşüm alanlarının hazırlanmamasıyla birlikte üretime geçen sanayi tesisleri, plansız kentleşme, bölgesel savaşlar, amaca uygun olmayan ve önlem alınmadan bilinçsiz kullanılan kimyasallar çevre kirliliğinin tehlikeli boyuta ulaşmasına neden olmaktadır (http-1 ve http-2). Araştırmalar dünyadaki çevre kirliliğinin neredeyse yarısının son 40 yılda oluştuğunu göstermektedir. Sanayinin çevre kirliliğindeki rolü diğer tüm faktörlerden daha fazladır ve bu tür kirliliklerin en çok tesir ettiği doğal kaynaklar su kaynaklarıdır. Bütün canlılar için vazgeçilmez olan su, yaşamsal önem taşımaktadır. Dünya yüzeyinin sadece %1’ini kaplamalarına rağmen tatlı su ekosistemleri bilinen tüm hayvan türlerinin %10’una ev sahipliği yapar. Ancak, WWF’nin (Doğal Hayatı Koruma Vakfı) 2012 yılı Yaşayan Gezegen Raporu’na göre, tatlı su ekosistemi 1970 yılından bu yana yaklaşık %37 ile en fazla kayba uğrayan ekosistemdir. Yeterli ve iyi kalitede suyun varlığı, tatlı su ekosistemlerinin olduğu kadar, gıda güvencesinin ve sürdürülebilir kalkınmanın, dolayısıyla insanlığın geleceğinin de temel koşuludur ve bu yaşamsal değer üzerindeki baskı her geçen gün artmaktadır. 2025 yılında dünya nüfusunun yaklaşık üçte ikisinin su sıkıntısı çekebileceği tahmin edilmektedir (Faures, Svendsen ve Turrall, 2007). Suya yönelik talep artışı, nüfus artışından daha hızlıdır; son yüzyıl içinde dünya nüfusu yaklaşık üç kat artarken, su kaynaklarına olan talep yedi kat artmıştır. Dünyadaki toplam su tüketimi 1940 yılında 1 milyar m³ iken bu miktar 1960 yılında iki katına çıkmış; 1990 yılında ise 4,13 milyar m³ olmuştur (USIAD, 2007). Enerji ve gıda üretimi dahil olmak üzere birçok ekonomik faaliyet için en önemli girdilerden biri olması nedeniyle suya olan talep her geçen gün

daha da artmaktadır. Kısıtlı olan su kaynaklarının kirliliğine neden olan sanayileşme ve nüfus artışı su kaynakları üzerindeki baskının daha da artmasına neden olmaktadır. Bir litre atık suyun temizlenebilmesi için sekiz litre temiz suyun kullanılması gerekliliği dikkate alındığında atık suların doğaya ve ekonomiye kazandırılmasının oldukça maliyetli bir işlem olduğu rahatlıkla anlaşılabılır (Aksungur ve Firidin, 2008).

Ülkemiz, sanıldığı gibi su zengini bir ülke değildir ve gerçekte kişi başına düşen yaklaşık 1500 m³ su ile su sıkıntısı çeken bir ülkedir. Ülke nüfusumuzun 2030 yılında 100 milyona ulaşacağı Türk İstatistik Kurumu (TÜİK) tarafından öngörülmüştür ve bu durumda artan nüfusu, gelişen ekonomisi ve kentleriyle Türkiye “su fakiri” olma yolunda ilerlemektedir. Genel olarak ülkemizde atık sular ya arıtılmadan en yakın bölgedeki akarsulara veya göllere deşarj edilmekte ya da arıtıldıktan sonra geri kazanım ve yeniden kullanım alternatifi düşünülmeden bertaraf edilmektedir. Su kaynaklarının etkin şekilde kullanılabilmesi için, atık suların arıtıldıktan sonra geri kazanılması ve yeniden kullanılması, su kaynaklarının korunması ve çevre kirliliğinin önlenmesi oldukça önemlidir. Arıtma tesislerinden çıkan suların ileri arıtmaya tabi tutularak kirlilik parametrelerinin azaltılması ile yeniden kullanımı gün geçtikçe daha fazla önem kazanmaktadır ve bu konuda ülkemiz de dahil olmak üzere dünyada çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Öktem ve Aksoy, 2014). Sudaki organik maddelerden kaynaklanan kirlilikler mikroorganizmalar tarafından giderilebilirken, sanayi ve evsel atıklarda bulunan özellikle ağır metallerin giderimi benzer yöntemlerle sağlanamaz ve günümüzün en güncel sorunlarından biri durumundadır. Toksik bileşenlerin sebep olabileceği etkiler (kanserojenik, nörolojik vb.) için de önlemler alınmalıdır. Bu sebeple son zamanlarda yapılan çalışmaların önemli bir kısmı su kirliliği yaratan toksik bileşenlerin uzaklaştırılması yönünde yoğunlaşmaktadır.

Kurşun, civa, kadmium, gibi metallerin yanı sıra sulara kirliliğe sebep olan toksik bileşenlerden biri de borudur. Toprak, kayalar ve suda doğal olarak bulunan bor insan, hayvan ve bitkilerin hayatlarını devam ettirmesi için gerekli bir mikro element (mikro besin maddesi) olmakla birlikte fazlalığı toksik etki yaratmaktadır. Dünya toprakları genelinde az bulunan bor, Türkiye topraklarında bol miktarda bulunmaktadır. Türkiye dünya bor rezervinin %72'sine sahiptir. Bor; yüksek tenörü, rezerv büyüklüğü, işletme kolaylıkları ile gerek kalite ve çeşitlilik gerekse de üretim maliyetlerindeki rekabet üstünlükleri açısından ülkemizin dünyada söz sahibi olabileceği en önemli

madendir (Poslu ve Arslan,1995; Buluttekın, 2008). Bununla birlikte bor kirliliği ülkemiz açısından önemli bir sorundur. Bu sorunun ana kaynağı bor madenleri ve borik asit tesislerinin atıklarıdır. Bor bileşiklerinin geniş bir kullanım alanının olması, hem endüstriyel hem de evsel kaynaklı atık sularda bor kirliliğinin artmasına neden olmaktadır. Bor minerallerinin işlendiği tesislerden çıkan yüksek bor derişimli atık sular doğal ortama verilememekte, tesis yakınlarında özel olarak oluşturulan göletlerde biriktirilmektedir. Bu göletler, işleme tesislerinden daha geniş alan kaplamakta ve göletlerin kullanım kapasiteleri dolduğunda da yenileri yapılmaktadır. Bu durum ise ülkemize hem ekonomik olarak hem de çevresel açıdan büyük zarar vermektedir. Bu nedenle özellikle maden işletmelerinden kaynaklı atık borun uzaklaştırılmasına yönelik yürütülen çalışmalar ülkemiz için olduğu kadar tüm dünya için önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında, dolomit kullanılarak yüksek bor derişimine sahip bir endüstriyel atık sudan adsorpsiyon yolu ile borun uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Dolomit cevheri, Kümaş Manyezit A.ř.'den temin edilmiş ve deneyler öncesi farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsine dolomit miktarının ve temas (karıştırma) süresinin artırım performansına etkileri incelenmiştir. alışmalar sonucunda en uygun koşullarda atık suyun bor derişiminin 2400 ppm'den yaklaşık 320 ppm'e kadar düştüğu ve borun neredeyse %85'sinin ortamdan uzaklaştırılabildiği görülmüştür.

1.1. Borun Kimyasal zellikleri

Yerkabuğunun yüz binde birini oluşturan bor elementi doğada serbest halde bulunmaz; alkali boratlar ya da borik asit şeklinde yatak oluşturur (Polat,1986; İpekoğlu ve Polat, 1987). Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan bölgede yüksek miktarda bor minerali bulunmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları ise; borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri şeklinde daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bölgelerinde bulunmaktadır. Doğada toprakta, kayalarda, yeraltı sularında, deniz suyunda, yüzeysel sularda, bitki ve hayvanlarda farklı miktarda bulunan borun yaklaşık olarak 250 çeşit doğal minerali bulunmaktadır (nl vd., 2011; Roskill, 2010).

Son yıllarda Eti Maden İşletmeleri tarafından yapılan arama, üretim ve zenginleştirme çalışmaları; ülkemizin bor rezervlerinin büyüklüğü, niteliği ve çeşitliliği açısından dünyada ilk sırada olduğunu göstermiştir.

Atom numarası 5, mol kütlesi 10,81 g/mol ve kimyasal sembolü B olan bor, bir yarı metaldir ve periyodik cetvelin IIIA grubunun metal olmayan tek elementidir. En küçük yarıçap ve en yüksek iyonlaşma potansiyeline sahip olması nedeniyle yarı metal olarak kabul edilir. Ayrıca bor, grubunun en elektronegatif elemanıdır, kimyasal özellikleri ametallere benzer ve bu özellikleri, borun morfolojisine ve partikül büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutlu amorf bor, genelde kimyasal olarak reaktifken, kristalin bor inerttir. Borun yoğunluğu 2,37 g/cm³, erime ve kaynama sıcaklıkları sırasıyla 2079°C ve 4002°C'dir. Yüksek erime noktası nedeniyle borun yüksek saflıkta hazırlanması oldukça zordur (http-3).

Elektronik yapısı nedeniyle bor üç veya dört adet kovalent bağ oluşturabilir. Oksitler, sülfürler, nitritler ve halojenürler gibi en yaygın bileşiklerinde bor, +3 formal yüke sahiptir. Doğal olarak oluşan bileşiklerde, bor genellikle 3 veya 4 koordinasyon sayısına sahiptir. Bor tuzları genellikle suda iyi çözünürler, örneğin boraks (Na₂B₄O₇·10H₂O, sodyum tetraborat dekahidrat) suda 25,2 g/L çözünürlüğe sahipken, suda en az çözünen bor bileşiklerinden biri olan bor triflorürün (BF₃) çözünürlüğü 2,4 g/L'dir (Kabay, Brjjak ve Hilal, 2015).

Bor doğada hiçbir zaman serbest olarak bulunmaz. Ticari değere sahip bor bileşikleri borun oksijen ve toprak alkali bileşikler ile oluşturduğu minerallerdir ve bu mineraller metal katyonlarının adı ile tanınırlar (sodyum borat, kalsiyum borat vb.) İnorganik olan bor mineralleri uluslararası pazarlarda bor oksit (B₂O₃) içerikleri esas alınarak pazarlanmaktadır (Sönmez, 2014). Ticari önemi olan ve kristal suyu içeren boratlardan en önemlileri, kimyasal bileşimleri ile birlikte Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Ticari öneme sahip başlıca bor mineralleri (Sönmez, 2014).

Bor Minerali	Kimyasal Formül	Bulunduğu Yer
Boraks (Tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD
Kernit (Razorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, Arjantin
Propertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD
Pandemit (Priseit)	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Türkiye
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	Türkiye
Hidroborasit	$\text{CaMgBO}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Türkiye

Antik çağdan bu yana kadar bilinen ilk borat minerali borakstır (Şekil 1.1 (a)) Diğer önemli bor mineralleri ise üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Şekil 1.1 (b)) ve kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)'dir (Kabay, Bryjak ve Hilal, 2015).



Şekil 1.1. Bor içeren bazı mineraller a) boraks b) kolemanit (Kabay, Bryjak ve Hilal, 2015).

Üleksit doğada karnabahar, lifsel, pamuk yumağı ve çubuk görünümünde bulunmaktadır. Yoğunluğu $1,95\text{-}2 \text{ g/cm}^3$ olan üleksitin mohs sertlik skalasına göre sertliği 2,5'tur. Kütahya/Emet yerleşkesinde üç farklı düzeyde, kolemanit ve hidroborasit ile; Kırka'da ise boraks, kolemanit ve inyonit ile birlikte yer alır. Dünyada ise üleksit mineraline Arjantin'de rastlanmaktadır.

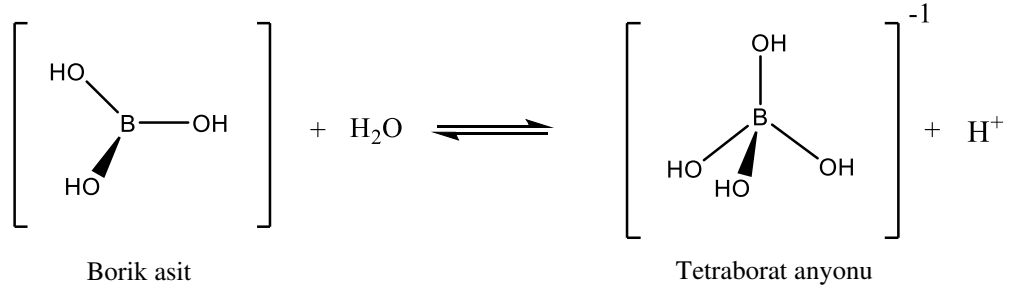
Kolemanit mineral bakımından oldukça zengin olan ve monoklinik sistemde kristallenen bir bor çeşididir. Açık ocaktan çıkarılan kolemanit %27-32 aralığında B_2O_3 içeriğine sahiptir ve bor cevherleri içinde en yaygın bulunan türdür. Killer içinde cevher boşluklarında iri, parlak, saydam kristaller halinde bulunur. Saf kolemanit suda yavaş, HCl’de ise hızlı çözünme davranışına sahiptir. Yoğunluğu $2,42 \text{ g/cm}^3$ olan kolemanit mohs sertlik sıklasına göre 4-4,5 sertliğine sahiptir. Cam ve seramik sektöründe dolgu malzemisi olarak kullanılan kolemanit maksimum dayanıklılık sağlayarak kullanıldığı malzemenin ömrünü uzatır. Cam elyafı, gübre, deterjan ve kozmetik sektörlerinde sıklıkla tercih edilir. Türkiye’de Emet, Bigadiç, Kestelek yataklarında ve Dünyada ise yoğunlukla ABD’de bulunur.

Bir diğer önemli bor minerali olan tinkal renksiz ve saydam olmasına rağmen bileşimindeki çeşitli safsızlıklardan dolayı sarımsı, pembe veya gri renklerde bulunabilir. Açık ocaktan çıkarılan tinkal cevherinde %12-29 aralığında B_2O_3 bulunur. Yoğunluğu $1,7 \text{ g/cm}^3$ olan tinkalin mohs sertlik sklasında sertlik değeri 2-2,5’tur. Tinkal, yapısında bulunan suyu çabuk kaybederek tinkalkonite dönüşebilir. Killer ve üleksit ile birlikte bulunur. Türkiye’de Eskişehir/Kırka yatağında bulunmaktadır (<http-4>).

1.2. Bor ve Su İlişkisi

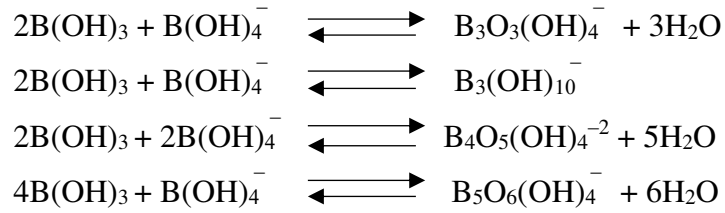
Yeraltı suyu ve yüzey suyunun bor içeriği genellikle düşüktür ve bu içerik boratlar ve/veya borosilikatlar içeren kayalardan ve topraklardan sızmanın bir sonucudur. Dünya genelinde yeraltı sularındaki bor derişimi 0,3 ile 100 mg/L arasında değişmektedir. Yüzey suyundaki bor miktarı, kıyı bölgelere yakınlık, endüstriyel ve belediye atıklarından gelen girdiler ve drenaj alanının jeokimyasal doğası gibi faktörlere bağlıdır.

Doğada bor, ayrışma yoluyla kayalardan ve topraklardan serbest bırakılır ve sulu ortamda borik asit ($B(OH)_3$) veya tetraborat iyonu ($B(OH)_4^-$) halinde bulunur. Zayıf bir asit olan borik asit suya proton veremez, ancak bir Lewis asidi olarak davranarak tetraborat oluşturacak şekilde sudan bir hidroksil iyonu alır (Şekil 1.2).

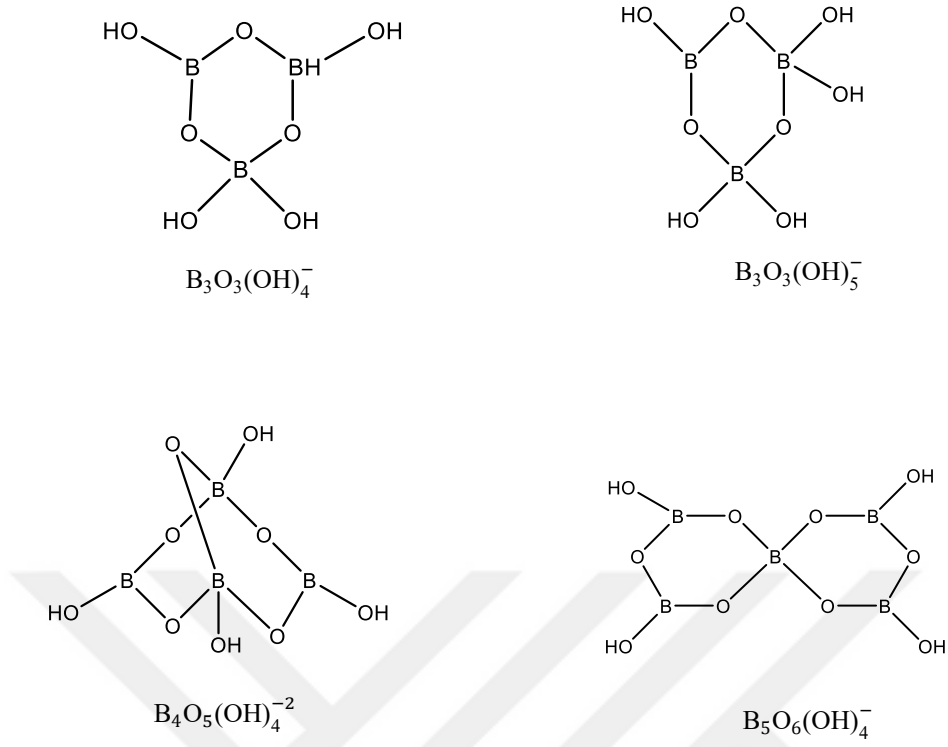


Şekil 1.2. Borik asitten tetraborat iyonunun elde edilmesi.

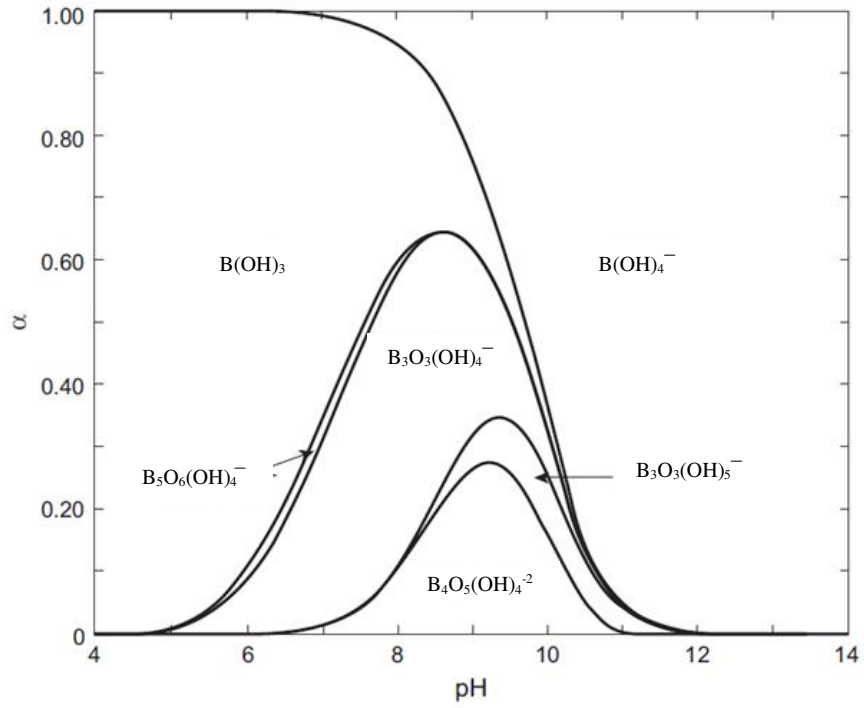
Doğal sulu sistemlerde baskın bor formları, B(OH)_3 ve B(OH)_4^- gibi mononükleer türlerdir. Bu iki bileşenin oranı temel olarak ortam pH'sına bağlıdır. Borik asidin 25°C'de birinci, ikinci ve üçüncü ayrışma sabitleri sırasıyla $5,8 \times 10^{-10}$ mol/L, $1,8 \times 10^{-13}$ mol/L ve 3×10^{-14} mol/L olarak verilmiştir. Sulu çözeltilerdeki bor derişimine bağlı olarak, suda çeşitli bor türleri bulunabilir. Çözünmüş bor düşük derişimlerde ($<0,02$ M) esas olarak mononükleer B(OH)_3 ve B(OH)_4^- şeklinde bulunurken daha yüksek derişimlerde (0,025-0,6 M) ve pH 6'dan pH 10'a kadar $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ ve $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ gibi poliborat iyonlarının oluştuğu görülür. Bu polinükleer iyonların oluşumu, aşağıdaki denkleme göre borik asit ve borat iyonlarının çözeltideki etkileşimlerine bağlanır:



Bazı poliborat iyonlarının yapısal formülleri ve bunların çözelti pH'sına bağlı olarak sulu çözeltideki dağılımı sırasıyla Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'de sunulmaktadır.



Şekil 1.3. Sulu çözeltide bulunabilecek bazı poliborat anyonların kimyasal yapıları.



Şekil 1.4. pH'nın bir fonksiyonu olarak bor türlerinin dağılımı.

pH değeriindeki artış ile birlikte baskın olarak poliboratların varlığından söz edilebilirken, pH değeri 10'un üzerine çıktığında $B(OH)_4^-$ iyonu etkin türüdür. Sulu çözeltilerdeki poliborat iyonlarının oluşumunun, bor derişiminin 290 mg/L'den düşük olması durumunda ihmal edilebilir olduğu unutulmamalıdır (Kabay, Bryjak ve Hilal, 2015; Guan vd., 2016).

1.3. Borun Canlı Hayatına Etkisi

Temel mikro besin maddelerinden biri olması nedeniyle pek çok bitkisel ürünün yetiştirilebilmesinde bor elementinin sulama suyundaki derişimi kritik bir rol oynar. Bitkilerin bazı metabolik faaliyetleri yerine getirebilmesi için mutlaka sulama suyundan bor alması gerekmektedir. Sulama suyundaki ve topraktaki bor derişimi hem ürünlerin yetişmesinde hem de kalitesinde önemli rol oynar (Hilal, Kim ve Somerfield, 2011; Brown vd., 2002; Harite, 2008). Bor hücre duvarlarının yapısal bir bileşenidir ve duvarın stabilitesini sağlamada önemli bir rol üstlenir (Reid, 2007). Bor aynı zamanda enzim etkileşimleri, nükleik asit sentezi, fenol ve karbonhidrat metabolizması ve şeker, poliol ve hidroksiasit taşınımında da önemli bir elementtir. Sonuç olarak bor, ekonomik açıdan önemli sebze ve meyvelerin yetiştirilmesi için gerekli bir iz element olarak düşünülebilir (Blevins ve Lukaszewski, 1998; Bolanos vd., 2004; Goldbach ve Wimmer, 2007). Bitkiler için önemi büyük olan bor, fazla olması halinde ise toksik etki yaratmaktadır. Bitkiler için bor gereklilik miktarı ise oldukça dar bir aralığa sahiptir. Örneğin, ayçiçek bitkisinin ihtiyaç duyduğu bor derişimi 0,5 ppm civarındadır ve daha yüksek derişimlerde toksik etki oluşturur. Borun bitkilerdeki etkisi üzerine yapılan geniş çaplı çalışmalarda, bitkilerin fotosentez yapmasını engelleme ve yapraklarda klorofilin azalması gibi olumsuz etkiler görüldüğü ortaya çıkmıştır. Bor toksisitesinin sonucu olarak pek çok bitkide yaprakların sararması ve yanık oluşumları ile birlikte bitkinin ölümü gerçekleşebilmektedir (Başkan ve Atalay, 2014).

İnsan ve hayvanlar için de borun oldukça önemli ve faydalı bir element olduğuna dair yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır (Hunt, 2003; Nielsen, Stoecker ve Penland, 2007). Fort vd., (1999) borun omurgalı hayvanların embriyolarının gelişiminde oldukça önemli olduğunu, bor yetersizliği durumunda gelişimsel bozuklukların ortaya çıktığını ifade etmişlerdir. 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 yeterli miktar bor, organizmaların bağışıklık sistemlerini de olumlu olarak etkilemektedir (Hunt, 2003; Spears ve Armstrong, 2007). Diğer yandan, yapılan çalışmalarda görülen en önemli bor aşırısından kaynaklı rahatsızlıklar arasında deri ile ilgili hastalıklar, büyümenin gecikmesi, tavşan ve farelerin üreme sistemindeki olumsuz etkiler söylenebilir (Başkan ve Atalay, 2014). Vücuda aşırı miktar borun alınmasından kaynaklı toksik etki yetişkinlerde baş ağrısı, kusma, ishal, heyecan ve depresyon; çocuklarda ise daha çok havale, beyin dokusu tahribi vb. etkileri ile karşımıza çıkar ve parmak uçlarında görülen pembe renk, bor ile zehirlenmeye işaret eden karakteristik görünüşlerdir (Demirtaş, 2010). Ayrıca aşırı miktarda bor karaciğerde büyümeye ve sinir sistemi kaynaklı sorunlara yol açmaktadır (Oğuz, 2015). Tüm bu olumsuz etkiler dikkate alındığında çevresel atık niteliğindeki borun su içerikli kaynaklardan canlıya ulaşmadan önce uzaklaştırılması/makul derişimlere düşürülmesinin oldukça önemli bir konu olduğu bir kez daha anlaşılmaktadır.

1.4. Borun Kullanım Alanları

Bor ve bor bileşikleri pek çok endüstri için oldukça faydalı malzemelerdir. Cam, elektronik, seramik, porselen, kozmetik, yarı iletken, deri, ilaç, böcek öldürücü, yakıt ve temizlik ürünleri gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Cam endüstrisi, bor bileşiklerinin toplam üretiminin yarısından fazlasını tüketen, aralarındaki en büyük tüketicidir (Guan vd., 2016). 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 genleşme katsayısı düşmekte ve cam ısıya dayanıklı duruma gelmektedir. Bor işlem sırasında erimeyi ve camlaşmayı kolaylaştırdığı gibi katılaşmış camda rengi iyileştirmekte ve çizilmeye karşı dayanımı artırmaktadır. Ayrıca camı asitlere karşı duyarsız duruma getirmektedir. 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 da kullanılmaktadır (Sönmez, 2014).

Bor hem kimyasal gübre yapımında hem de pestisitlerde kullanılabilir. En uygun bileşikler kuru boraks veya boraks dekahidratlardır. 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 çözünen borun zehirleyici etki yapmaması açısından önemli bir etkindir (Başkan ve Atalay, 2014).

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 çeşitli endüstrilerde oldukça fazla kullanım alanı bulmuştur. Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu bir cüruf oluşturan ve ergitmeyi hızlandıran 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 (Sönmez, 2014).

Bor üzerinde yapılan araştırmalar, özellikle silah ve uzay endüstrisi için de bu elementin günden güne önem kazandığını göstermektedir. Örneğin bor karbür, (B_4C), $2450^{\circ}C$ 'de eriyen, kimyasal tepkimelere ve radyasyona duyarsız, oldukça sert bir maddedir. Yoğunluğunun $2,4 \text{ g/cm}^3$ olması yanında, elmas ve bor nitrürden sonra en sert ve en dayanıklı malzeme olması nedeniyle uçak ve diğer askeri araç ve gereçlerin yapımında ciddi miktarda kullanılmaktadır. Bor karbür nükleer enerji santrallerinde, nötron emici özelliği nedeniyle denetim çubukları yapımında da önemli bir maddedir (Sönmez, 2014).

1.5. Atık Sudan Bor Arıtım Yöntemleri

Borun atık sulardan giderimi için temel olarak 4 yöntem kullanılmaktadır: koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi ve ters osmoz. Bu yöntemler her ne kadar suda bor giderimini ciddi oranda sağlasalar da, tek başlarına uygulanarak ülkemizde ve dünyada içme sularında izin verilen maksimum bor konsantrasyonu değerlerine ulaşamamaktadır. Bu değerler ülkemizdeki İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği'ne göre 1 mg/L ve Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO) göre $2,4 \text{ mg/L}$ 'dir. Bu yöntemler özellikle düşük bor derişimlerinde çeşitli sınırlamalara sahiptir. Örneğin, 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 (Bektaş vd., 2004; Glueckstern ve Priel, 2003). Bu yöntemler arasında adsorpsiyon özellikle düşük bor derişimli çözeltilerden borun uzaklaştırılması için oldukça etkin bir yöntemdir (Guan vd., 2016). Şimdiye kadar modifiye edilmiş veya edilmemiş kil mineralleri, polimerik reçineler/jeller ve aktif karbon gibi pek çok farklı malzeme adsorpsiyon yöntemi ile su ve atık suların bor giderimi için kullanılmıştır (Öztürk ve Kavak, 2004; Cengeloğlu vd., 2007; Karahan vd., 2006). Su ve atık suların adsorpsiyon yöntemi ile arıtımında düşük maliyetli ve kolaylıkla elde edilebilir adsorbanların kullanılması ile ilgili son yıllarda oldukça fazla araştırma bulunmaktadır. Adsorpsiyon, özellikle düşük kirletici derişimlerde nispeten daha kullanışlı ve ekonomik bir yöntemdir (Sönmez, 2014).

1.5.1. Koagülasyon-Flokülasyon

Çeşitli organik ve/veya inorganik kimyasallar ekleyerek kolloid parçacıkların durağan/kararlı hallerinin bozulması ve sonuçta tek başına çökmeyen bu parçacıkların bir araya gelerek kolayca çökebilen kümeler haline dönüşmesi işleminin bütünü koagülasyon ve flokülasyon olarak tanımlanır (Faust ve Aly, 1980). Çoğunlukla kimyasal yapılarına ve ortam pH'sına bağlı olarak kollodial tanecikler bir elektriksel yüke sahiptirler ve atık su arıtımında karşılaşılan kolloidler genellikle negatif yüklüdür. İçinde kollodial parçacıkların bulunduğu bir su kütlesinin net bir elektrik yükü yoktur. Bu nedenle negatif yüklü kollodial parçacıklar ortamdaki pozitif yüklü iyonlar ile dengelenmektedir. Bu denge nedeniyle, kolloid tanecikleri birbirlerine yaklaşamaz ve kararlı halde kalırlar. Koagülasyon işlemi, parçacıkların birbirlerinden uzak durmasını sağlayan bu elektriksel kuvvetlerin nötralize edilmesiyle kolloid kararlılığının bozulmasıdır. Katyonik koagülantlar atık su ortamında pozitif elektrik yükü sağlayarak kolloidler üzerindeki negatif yükü azaltırlar. Sonuçta zeta potansiyeli düşer ve kollodial parçacıklar toprak olarak adlandırılan daha büyük parçacıklar oluşturmak üzere çarpışırlar. Koagülasyon işlemi, atık su arıtma sürecinde önemli bir aşamadır ve sadece kolloidlerin kararsızlaştırılmasını değil, aynı zamanda bazı ağır metallerin ve florür iyonunun uzaklaştırılmasını da sağlar (Cengeloğlu vd., 2007). Kimyasal çöktürme işlemi ise atık suda çözünmüş halde bulunan iyonların çökebilen (çözünmeyen veya düşük çözünürlüğe

sahip) bileşiklere dönüştürülerek sudan ayrılması olarak tanımlanabilir. Bazı metal hidroksitlerinin çözünürlükleri çok düşük olduğu için yüksek pH'larda su ortamından çökerek ayrılırlar (Ali ve Jain, 2005).

Koagülasyon işleminin gerçekleşmesi ve/veya hızlanması için çöktürücü ajanlar kullanılır. Yüksek değeriğe sahip bu katyonların (ajanların) eklenmesi, partikül yükünü ve çift katmanın etkili mesafesini azaltır ve böylece zeta potansiyelini azaltır ve çökmeye yardımcı olur. Pıhtılaştırıcı (çöktürücü ajan) çözündükçe katyonlar, kolloidler üzerindeki negatif yükü nötralize etmeye yarar. Çöktürücü ajanlar, kolloidleri bir sulu oksit formu ile toplar. Bu aşamada, yüzey adsorpsiyonu da aktiftir. Başlangıçta adsorbe edilmeyen kolloidler koagülasyon ile uzaklaştırılır. Kimyasal koagülasyon ayırma-arıtma teknolojisi genellikle aşağıdaki dört aşamada gerçekleştirilir:

- Kimyasal maddenin atık suya eklenmesi.
- Kimyasalları atık su boyunca homojen bir şekilde dağıtmak için hızlı karıştırma.
- Topaklanmayı teşvik etmek için yavaş yavaş karıştırma (çözünmeyen katı çökeltinin oluşumu).
- Topaklanmış katı parçacıkları ayırmak için filtrasyon veya boşaltma (Yılmaz, Boncukçuoğlu ve Kocakerim, 2007)

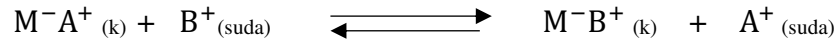
Araştırmalar ve pratik uygulamalar, pıhtılaşmanın kirlilik yükünü azaltacağını ve yeterli su geri kazanımı sağlayabileceğini göstermiştir (Aguilar vd., 2002; Al-Malack, Abuzaid ve El-Mubarak, 1999). Pıhtılaşma için esas olarak inorganik metal tuzları kullanılır. En yaygın olarak kullanılanlar ise alüminyum, demir sülfatlar ve klorürlerdir (Yılmaz, Boncukçuoğlu ve Kocakerim, 2007).

1.5.2. İyon değişimi

Sıvı fazda bulunan iyonların katı fazın yüzeyine elektrostatik kuvvetler ile bağlanması ve sıvı fazdan ayrılması iyon değişimi işlemidir. İyon değiştirici sistemler, sıvı fazda bulunan katyonlar ile etkileşime giren katyon değiştiriciler ve anyonlar ile etkileşim sağlayan anyon değiştiriciler olarak iki temel gruba ayrılır. Bu iki grup haricinde her iki iyon türü ile de etkileşime girebilen ve iyon değişimini gerçekleştirme

yeteneğine sahip olan iyon değiştiriciler de vardır ve bu gruba amfoterik iyon değiştiriciler denir (Beker, 1986).

M^-A^+ yapısındaki bir iyon değiştirici, (M^- : kristal yapıdaki çözünmeyen anyon; A^+ ise değişebilir katyon) içerisinde B^+ katyonları bulunan bir sulu çözeltiye konursa M^-B^+ yapısı oluşacak ve çözeltide A^+ katyonu kalacak şekilde tepkime gerçekleşecektir. Gerçekleşen tepkime ise bir katyon değiştirme tepkimesidir.



M^-A^+ yapısındaki bir iyon değiştirici ise, içerisinde B^- anyonları bulunan bir sulu çözeltide bulunduğunda M^-B^+ yapısı oluşacak şekilde tepkime gerçekleştirerek sıvı fazda A^- iyonunun bulunmasını sağlar. Bu gerçekleşen tepkime ise bir anyon değişimi tepkimesidir.



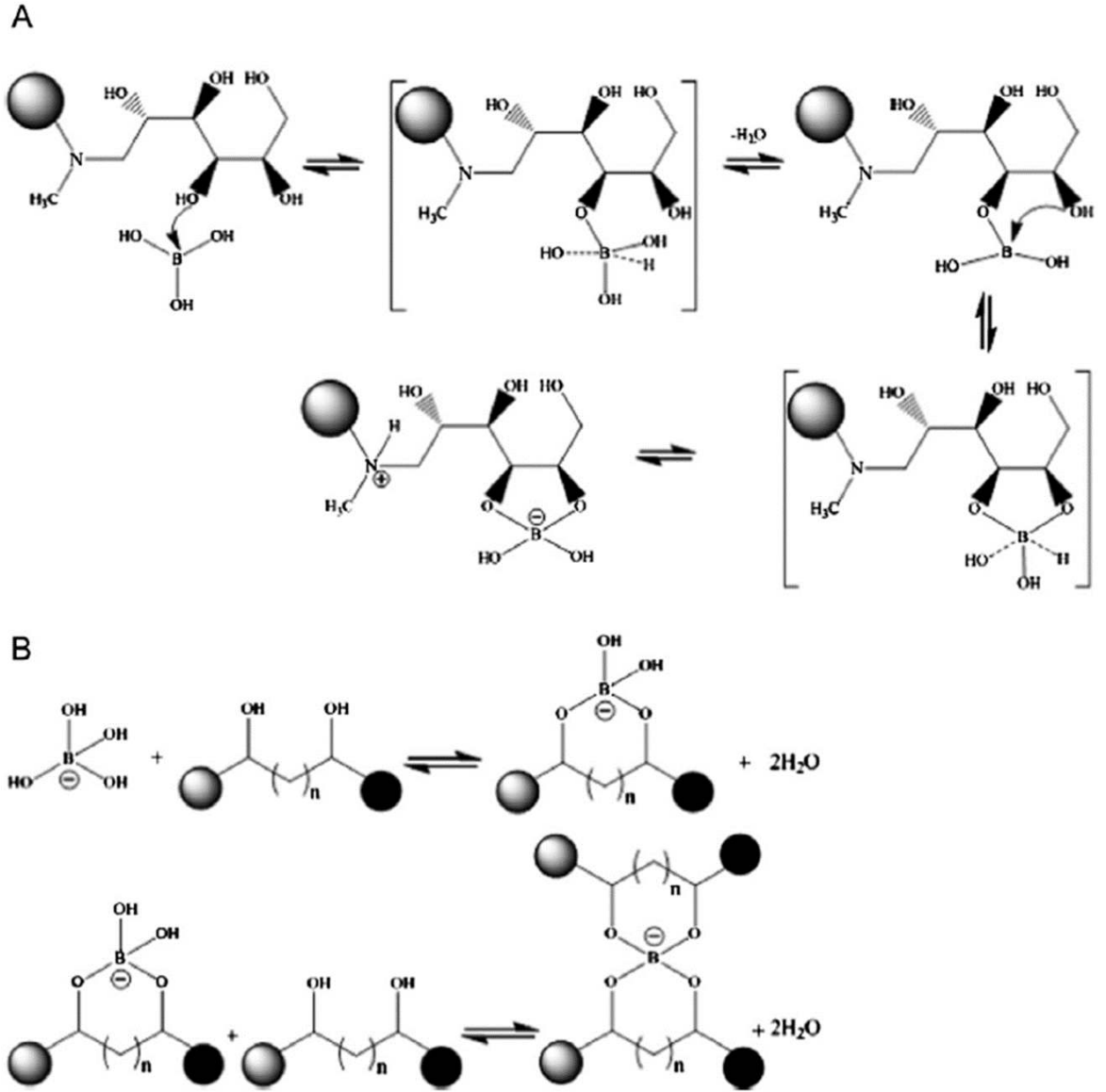
Yukarıda örnekler ile açıklanan ve katı/sıvı faz sınır yüzeyinde gerçekleşen iyon değişimi tersinir bir olaydır ve iyon değişim tepkimeleri stokiyometrik olarak gerçekleşir. Fazlar arası geçen iyonların toplam yükleri birbirine eşit olup sistem elektriksel bakımdan nötrdür (Eren, 2013).

İyon değiştirici reçineler doğal ve sentetik olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Katyon değiştirebilme yeteneği olan zeolitler doğal iyon değiştiricilere örnek verilebilir ve bunlar suların yumuşatılmasında kullanılan ilk iyon değiştiricilerdir. Günümüzde bu amaçla çoğunlukla yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olmaları nedeniyle sentetik polimer reçineler kullanılmaktadır. Sentetik reçineler, yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek oranda çapraz bağlı polimerik maddelerdir. Polimerin çözünmezliği reçinenin sağlamlığını sağlarken yapıdaki fonksiyonel grupların çeşidi ve sayısı ise iyon seçimi ve değişim kapasitesini belirler (Kırışoğlu, 1999). Reçineler iyon değiştirme özelliklerine göre performanslarında farklılık gösterirler; örneğin anyon değiştirici reçinelerin kimyasal kararlılıkları, katyon değiştirici reçinelere kıyasla daha azdır. Reçinelerin iyon tutma kapasiteleri ve güçleri bazı parametrelere bağlıdır. Bunlar; pH, iyonik yük, iyonik yarıçap, reçinenin gözenekliliği, çözücü ve sıcaklıktır. Genel olarak iyon değiştirici reçinenin bir iyonla olan ilgisi iyonun yükü ile artmaktadır fakat aynı değerlikli iyonlar söz konusu ise bu ilgi, artan atom ağırlığı ile birlikte artar. Gözenekli reçine yapısına

difüze olma zorluğu nedeni ile çok büyük iyonlar iyon değiştirici reçineler ile değiştirilemezler (Eren, 2013).

Borun iyon değiştirme yöntemleriyle ayrılma verimliliği büyük ölçüde kullanılan reçine/adsorban tipine bağlıdır. Ticari olarak temin edilebilen bor seçici reçineler genellikle divinilbenzen (DVB) ile çapraz bağlanmış ve üçüncül amin ve poliol uçlarına sahip N-metil-D-glukamin (NMDG) gibi fonksiyonel bileşiklerle yüklü makrogözenekli polistiren (PS) esaslı malzemelerdir. Amberlite-IRA 743, Dowex 2x8 ve Dowex XUS 43594, Purolite S-108 ve Diaion CRB 02 ve Diaion CRB 03 gibi piyasada çeşitli reçineler bulunmaktadır. Bu reçinelerin borun çözeltiden uzaklaştırılmasındaki etkinliği %93-98 arasında değişmektedir (Kabay vd., 2007). Tipik bir bor seçici reçine olan Amberlite IRA 743; çapraz bağlı klorometillenmiş PS ile N-metilglukaminin reaksiyona sokulması ile elde edilir. Bu reçinenin, pH 8,5 ve 25°C koşullarında 0,37 mmol/g'lık bir bor sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu rapor edilmiştir (Xiao vd., 2003).

Borik asitin zayıf bazik NMDG formunda sorbitol grupları içeren reçinelerle kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Düşük pH'ta bor, Şekil 1.5.a'da gösterildiği gibi 1,3-dioller üzerinden NMDG kısmı ile bir kompleks oluşturan borik asit formundadır. Diğer yandan yüksek pH değerlerinde ise bor, 1,2-diol yapıları üzerinden kompleks oluşturan borat iyonları şeklinde çözeltide bulunmaktadır (Şekil 1.5.b) (Simonnot vd., 2000; Yoshimura vd., 1998).

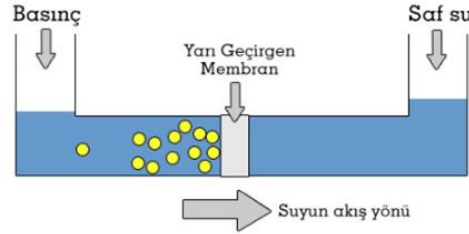


Şekil 1.5. a) Borik asit ve b) borat iyonunun glukamin içeren reçinelere bağlanma mekanizması (Nasef, Nallappan ve Ujang, 2014).

1.5.3. Ters osmoz

Farklı derişimdeki iki çözeltinin geçirgen bir zarla birbirinden ayrılmış olduğu bir sistemde çözücü molekülleri zardan çözünen molekülere göre daha çabuk geçer. Çözücü molekülleri çözünen moleküllerin az olduğu seyreltik taraftan, çözünen moleküllerin çok olduğu derişik tarafa doğru hareket ederler ve bu olaya osmoz denir (http-5). Osmoz doğal bir olaydır ve her iki taraftaki derişim eşit oluncaya kadar devam eder. Gerçekleşen bu

olayda yarı geçirgen zarın iki tarafındaki basınç farkı osmotik basınç farkına eşittir. Suyun doğal akış yönünü değiştirmek için osmotik basınç farkından daha büyük bir basınç uygulanmalıdır. Uygulanan bu basınç ile su akış yönü tersine çevrildiğinde gerçekleşen olaya ise ters osmoz denir (Şekil 1.6) (Noble, 1999).



Şekil 1.6. Ters osmoz olayı (<http-5>).

Mol kütlesi ve hidrasyon derecesi yüksek türlerin alıkonması daha fazladır ve polaritesi az olan iyonlar ters osmoz membranından daha az geçmektedir. Ters osmoz, suyun arıtılması için yaygın olarak kullanılır ve diğer teknolojilere göre çok düşük derişimdeki kirleticileri arıtabilme avantajı sunar. Standart bir ters osmoz işlemi ile bor arıtımı %40-60 arasında değişmektedir. Ters osmozun borun uzaklaştırılmasında daha etkili olması için pH yükseltilmeli ve daha yüksek basınç değerleri kullanılmalıdır. Besleme suyunun pH'sı 10'a yükseltildiğinde bor arıtımı %90'a, pH 11'de ise %99'a ulaşabilir. Bu proses maliyetinin yüksek olması, kullanılan membranın tıkanması ve ön işlem gerektirmesi gibi nedenler kullanımını kısıtlar. İşlem sırasında meydana gelen kireçlenme ve membran degradasyonunu azaltmak için çok aşamalı ters osmoz sistemleri önerilmiştir (Magara vd., 1998).

Ters osmoz, deniz suyunun tuzdan arındırılması ve su arıtımında yaygın olarak kullanılan bir membran teknolojisidir. Ters osmoz sürecinde kullanılan membran bir yarı geçirgendir ve dış basınç altında suda çözünmüş yapılardan suyun süzülerek arındırılmasını sağlar. Yüksek pH çözeltilerinde $B(OH)_4^-$ formunda bulunan bor, ters osmoz teknolojisi sayesinde sudan kolayca ayrılır. Bunun yanı sıra deniz suyu ve diğer düşük pH çözeltilerinde baskın formda bulunan bor, borik asidin ayrılmamış bir formu olup ters osmoz membranları boyunca bor arıtımı verimini azaltmaktadır. Son yıllarda yapılan birçok çalışma, ters osmoz teknolojisi ile bor arıtımı prosesinin yeni nesil sistem

geliştirmeleri ve sistem konfigürasyonlarının iyileştirilmesi üzerine odaklanmış durumdadır. Çizelge 1.2’de yüksek bor reddetme kapasitesine sahip bazı ters osmoz membranlara ilişkin bilgiler aşağıda sunulmuştur (Wang, Guo ve Bai, 2014).

Çizelge 1.2. Bor gideriminde kullanılan bazı ters osmoz membranlar (Wang,Guo ve Bai, 2014).

Membran tipi	pH	Su kompozisyonu	Çalışılan ortam	Maksimum bor uzaklaştırma performansı (%)	Referans
UTC-80	8	4 ppm B	Laboratuvar	90	Taniguchi vd. (2001)
SW-30	5,5	5,1 ppm B	Pilot Deneme	55	Cengeloglu vd. (2008)
BW-30	5,5	5,1 ppm B	Pilot Deneme	75	Cengeloglu vd. (2008)
TM-820C-400	8	32 g/L NaCl, 5 ppm B	Üretici Firma	93	Dominguez-Tagle vd. (2011)

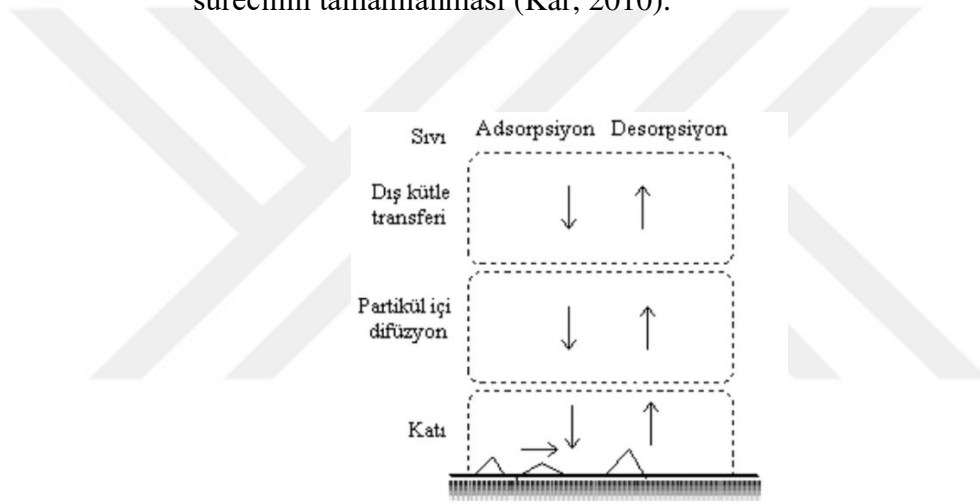
1.5.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, maddenin bir fazdan ayrılarak diğeri bir fazda birikmesi esasına dayanan bir süreçtir. Adsorpsiyon işlemi, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı ve katı-sıvı gibi iki ayrı fazın ara yüzeyinde oluşmaktadır. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan veya adsorbat, yüzeyine tutunduğı maddeye de adsorblayan veya adsorban denir. Bazı bileşiklerin yüzeye adsorpsiyonu, zayıf veya tersinir özellikte olup, adsorbatın adsorban yüzeyinden diğeri faza doğru hareketi desorpsiyon olarak tanımlanır (Fakı, 2007). Çözeltideki adsorbatın adsorban yüzeyine difüzyonu, çözeltide kalan adsorbat miktarı ile adsorplanmış adsorbat miktarı arasında denge kuruluncaya kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar

arasında oluşan bu denge durumunu, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde kullanılır (Koby, 2001).

Adsorpsiyon süreci üç temel basamakta gerçekleşir (Şekil 1.7). Bu basamaklar;

- Adsorbat taneciklerinin adsorban yüzeyindeki sıvı film içerisinde geçmesi (film difüzyonu),
- Film difüzyonu sonucunda adsorban yüzeyine ulaşan taneciklerin gözeneklerin iç kısmına hareketi (partikül içi difüzyon),
- Gözenek iç yüzeylerine ulaşan adsorbat taneciklerinin iç yüzey ile kimyasal ve/veya fiziksel etkileşimlere girmesi sonucunda adsorpsiyon sürecinin tamamlanması (Kar, 2010).



Şekil 1.7. Adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinin şematik gösterimi (Erdem, 2010).

Su ve atık su arıtım süreçlerinde sıvı-katı adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorban ve çözücü molekülleri arasındaki etkileşim nedeniyle, çözünmüş maddeler ara yüzeyde birikir. Böylelikle çözücünün yüzey gerilimi azalarak adsorban yüzeyi ıslanır. Kirleticilerin sulu ortamdan katı adsorbanlar tarafından adsorplanma hızı arıtım işleminin verimi için önemli bir faktördür (Fakı, 2007).

Bor arıtım süreçlerinde yaygın olarak kullanılan adsorbanlar ve bunlar ile yapılan bazı çalışmalar başlıklar halinde aşağıda özetlenmiştir.

1.5.4.1. Şelat reçineleri

Şelatlama reçineleri, düşük bor derişimli sulu çözeltilerden borun uzaklaştırılmasında kullanılan en etkili ve seçici adsorban türlerinden biridir. Şelatlayıcı reçineler, genellikle fonksiyonel hidroksil gruplarına sahip makrogözenekli polistiren matriksli yapılardır. Bor atomları bu hidroksil grupları ile kompleks oluşturur ve yapıların bora karşı seçiciliği bundan kaynaklıdır (Wang vd., 2012). NMDG farklı fonksiyonel grup türleri arasında en çok çalışılanıdır. NMDG, bor ile kompleksleşme için daha fazla fırsat sağlayabilen poliollere ve üçüncül amin uç gruplarına sahiptir. Diaion WA30, Amberlite IRA 743 ve XSC-700 NMDG fonksiyonelliğine sahip olan ve en yaygın olarak kullanılan reçine tiplerindendir (Guan vd., 2016).

Seçici şelatlama reçineleri ile borun sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasıyla çalışmalar yürütölmüş olup, bunlar genellikle iki yöne ayrılabilir. Polimer taşıyıcılar önemli araştırma noktalarından biridir. Bazı taşıyıcılar, polimerizasyon veya kopolimerizasyon reaksiyonları ile elde edilen glisidilmetakrilat (GMA) modifiye sentetik polimerlerken, diğerleri süspansiyon polimerizasyon reaksiyonu ile sentezlenen terpolimerlerdir.

Ersan ve Pınarbaşı (2011) NMDG fonksiyonel hidroksipropil metakrilat (HPMA) esaslı bir reçine sentezlemişlerdir. Reçine için adsorpsiyon kapasitesi optimum koşullarda 145,9 mg/g olmuştur. Desorpsiyon deneyleri, reçinenin HCl ile kolayca rejenere edilebileceğini ve sorbent boncuklarının yeniden kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca, adsorpsiyon izotermi, Langmuir ve Freundlich denklemleriyle iyi tanımlanabilir.

Wang vd. (2012), pirokatekol fonksiyonel grubu olan yeni bir fonksiyonel polistiren (PS) reçinesi geliştirmişlerdir. Langmuir izoterm analizine göre maksimum bor adsorpsiyonu 4,54 mg/g olmuştur. Modifiye reçinenin geniş bir pH aralığında (3,4 ila 10,9 arasında) etkin bir adsorpsiyon gerçekleştiği gözlenmiştir. Çalışmada desorpsiyon işleminin ılımlı koşullarda %10 AcOH çözeltisi ile sağlanabileceği ve adsorbanın bor adsorpsiyon kapasitesinde bir kayba uğramaksızın tekrar kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Şimşek vd. (2014) sabit yataklı sütun modunda vinilbenzil klorür (VBC)-NMDG ve iminodipropilen glikol ile fonksiyonelleştirilmiş GMA-polivinil klorür (PVC)

reçinelerinin bor adsorpsiyon performansını araştırmıştır. Her iki reçine de, adsorpsiyon işlemlerinden sonra atık sanayi suyunda bor derişimini 0,5 mg/L'nin altına düşürmüştür.

1.5.4.2. Aktif karbon

Aktif karbonlar (AC), yüksek yüzey alanları nedeniyle güçlü adsorpsiyon özelliklerine sahip olduklarından endüstriyel ve çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar. Bununla birlikte, AC'yi bor uzaklaştırmak için kullanan çok az araştırma vardır ve bunun ana nedeni AC'nin bor için düşük adsorpsiyon seçiciliğine neden olan daha az yüzey aktif grubuna sahip olmasıdır. Köse vd. (2011), zeytin posasından fiziksel aktivasyon ile hazırlanan AC'yi kullanarak bor adsorpsiyonunun ve bu sürece etki eden parametreleri incelemişlerdir. Maksimum bor adsorpsiyon kapasitesi, pH 5,5'te 3,5 mg/g olmuş, adsorpsiyon hem yalancı-birinci-dereceden hem de partikül içi difüzyon kinetik modeline uymuştur.

Can vd. (2012) boru sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için salisilik asit ile modifiye edilmiş AC geliştirmişlerdir. Adsorpsiyon süreci 10 dakika içinde dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele ve Langmuir izoterm modeline uyduğu bulunmuştur.

Halim vd. (2013), kurkumin ile modifiye AC'nin bor adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Langmuir izoterm modeline göre, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 5,0 mg/g olarak belirlenmiş ve adsorbanın biraz daha düşük adsorpsiyon kapasitesiyle tekrar kullanılabilir olduğu rapor edilmiştir.

Kluczka vd. (2007) bor adsorpsiyonu için bazı modifiye AC'ler kullanmışlardır. Statik sistemde, en iyi adsorban tartarik asit ile modifiye edilmiş AC iken, dinamik sistemde, mannitol ile modifiye edilmiş AC maksimum bor adsorpsiyon kapasitesine sahip olmuştur.

Choi ve Chen (1979), farklı asorbanlar kullandıkları çalışmalarında, bor adsorpsiyonuna pH ve başlangıç bor derişiminin etkisini incelemişlerdir. Adsorban olarak AC, aktif boksit ve aktif alümina kullanılmış, başlangıç bor derişimi olarak ise 5 ppm ve 200 ppm aralığında çalışmıştır. Yapılan deneylerde 5 ppm bor derişimine sahip çözeltide verim yaklaşık %90 iken, 60 ppm'lik çözeltide adsorpsiyon verimi yaklaşık %30

olmuştur. Bu nedenle, bor başlangıç derişiminin adsorpsiyon etkinliğini belirlemede kritik faktörlerden biri olduğunu belirtmişlerdir. Diğer yandan AC başlangıç bor derişimi 30 ppm veya altında olduğu durumlarda 25 g/L adsorban dozu ile arıtma performansı olarak diğer adsorbanlardan üstün olduğu belirtilmiştir. Yapılan pH çalışmalarında ise tüm adsorbanlar için pH 7-9 aralığında adsorpsiyon verimliliğinin optimum olduğu görülmüştür.

1.5.4.3. Uçucu kül ve endüstriyel atıklar

Uçucu kül (fly ash, FA) düşük maliyetli bir atık malzemedir. FA'nın kimyasal bileşimi çoğunlukla silika ve silikatlardan oluşur. FA, yüksek bazik karakteri nedeniyle ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilir. Polowczyk vd. (2013), FA'nın bor adsorpsiyonundaki etkinliğini araştırdıkları çalışmalarında maksimum adsorpsiyon kapasitesi 6,9 mg/g ve maksimum giderim oranı %90 olmuştur. Kluczka vd. (2015) FA esaslı yeni bir zeolit sentezlemişler ve adsorbanın bor adsorpsiyon kapasitesini ve giderim yüzdesini sırasıyla 2,3 mg/g ve %93 olarak belirlemişlerdir.

Polat vd. (2003) çalışmalarında deniz suyundan bor uzaklaştırmak için kömür ve FA kullanmışlardır. Deneylerinde kullandıkları deniz suyu 5,3 ppm başlangıç bor derişimine sahiptir. Adsorpsiyon deneyleri, pH<9 ve 6 saatlik temas süresi koşullarında FA ile %80, kömür ile %65 bor giderimi sağlandığını göstermiştir. Diğer yandan, adsorpsiyon (FA ile) ve ters osmoz işlemlerinin birlikte uygulanması durumunda bor derişimi 0,4 ppm'e kadar düşmüştür.

Öztürk ve Kavak (2005) sulu ortamlarda bor giderimi için uçucu külü adsorban olarak kullanmış ve adsorpsiyon üzerine pH, temas süresi, sıcaklık ve adsorban dozu gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Çalışılan pH değerleri 2-11 aralığındadır. FA'nın temel bileşenleri silisyum esaslı düşük pH değerlerinde pozitif yüzey yüküne sahip olan oksit bileşikleridir. Oluşan yapılar borat anyonlarının adsorpsiyonu için uygundur. Bu nedenle en iyi arıtım performansı pH 2'de elde edilmiştir. Temas süresi çalışmalarında adsorbe edilen bor miktarının temas süresi ile birlikte arttığı ve yaklaşık 24 saatte dengeye geldiği gözlenmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon sürecine etkisi incelendiğinde bor gideriminin 25°C>35°C>45°C şeklinde arttığı belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla

adsorpsiyondaki düşüş, adsorpsiyon işleminin ekzotermik karakterini ortaya koymuştur. Genel olarak, adsorban dozajındaki artış ise artan yüzey alanından dolayı bor giderim performansını arttırmıştır. Optimum adsorpsiyon koşullarında bor giderimi %90'lara ulaşmıştır.

Hurma yağı (POMB) külü de bir tür endüstriyel atık malzemedir. Chieng ve Chong (2013) bor uzaklaştırma çalışmasını POMB kullanarak yapmışlardır. Deney sonucu, bor adsorpsiyon etkinliğinin %65 civarında olduğu rapor edilmiştir.

1.5.4.4. Doğal malzemeler

Doğal malzemelerin adsorban olarak kullanımı üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Farklı malzeme özelliklerine göre doğal adsorbanlar; sepiyolit, kırmızı çamur, cristobalit, alunit, vb. doğal mineraller ve bitki tohumları, doğal polimerler gibi bitkisel materyallerdir. Geniş kaynak ve düşük maliyet, doğal adsorbanların başlıca avantajlarıdır.

Yüksel ve Yürüm (2010) çalışmalarında FA, doğal zeolit ve demineralize linyit kullanarak bor derişimi 20 ppm olan sulu çözeltiden boru adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırmayı amaçlamışlardır. Adsorban dozu ve türü, pH etkisi gibi parametreleri incelemek için bir seri adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar, bor gideriminin çözeltinin pH'sından etkilendiğini göstermiş, tüm adsorbanlar için pH 10-11 aralığında en etkin giderimin sağlandığı görülmüştür. Ayrıca adsorban miktarındaki artış da adsorpsiyonu artmıştır. FA kullanılması durumunda bu etki daha da belirgindir. FA miktarı 20 g/L'den 100 g/L'ye yükseltildiğinde, adsorplanan bor miktarı %47'den %94'e yükselmiştir.

Çengeloğlu vd. (2008) kızıl çamur kullanarak sulu çözeltiden borun uzaklaştırılması sürecine adsorban miktarı, temas süresi ve pH'nın etkilerini incelemişlerdir. Artan adsorban miktarı ile adsorpsiyon kapasitesi artmış, pH çalışmaları ise en etkin adsorpsiyonun pH 2-7 aralığında gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Optimum adsorpsiyon koşullarında yaklaşık ilk 20 dakikada %96'ya yakın arıtım gerçekleşmiştir.

Masindi vd. (2016) bor adsorpsiyonu için bentonit ve manyezit kullanarak bir kompozit üretmişlerdir. Kıpçak ve Özdemir (2012) 600°C'de kalsine edilmiş manyeziti

kullandıkları çalışmalarında, optimum durumda bor konsantrasyonunun 5 mg/L'den 0,01 mg/'nin altına düşürüldüğü rapor etmişlerdir. Çalışmada maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 45°C'de 65,79 mg/g olarak belirlenmiştir.

Son zamanlarda, bazı araştırmacılar bitki kaynaklı bazı materyallerinin iyi bir bor uzaklaştırma etkinliğine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Oladipo ve Gazi (2014), bor uzaklaştırmak için adsorban olarak PVA ile fonksiyonelleştirilmiş nar çekirdeği tozu geliştirmişlerdir. Man vd. (2012) ise adsorpsiyon kapasitesi 4,23 mg/g olan pirinç kabuğunu adsorban olarak kullanmışlardır.

1.5.4.5. Oksit ve hidroksitler

İki veya üç değerlikli metal iyonlarına sahip bazı oksitler ve hidroksitler, endüstriyel ve çevresel uygulamalarda, özellikle de ağır metal iyonlarının gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ile yaygın olarak kullanılan adsorbanlardır.

Alümina bor uzaklaştırmada en çok çalışılan oksit adsorbanlardandır. Bouguerra vd. (2008) maksimum bor adsorpsiyon kapasitesini 5 mg/L bor çözeltisinde 0,8 g aktif alümina ile %40, 50 mg/L bor çözeltisinde ise 5 g adsorban ile %65 olarak belirlemişlerdir. Ayrıca pH koşulunun adsorpsiyon sürecinde çok önemli bir rol oynadığını rapor etmişlerdir. Bununla birlikte, Seki vd. (2006) bor adsorpsiyonu için seryum oksit ve demir oksit kullanmışlardır. Hidroksitler, sulu çözeltilerde $B(OH)_4^-$ ile kompleksler oluşturabildikleri için bor duyarlı adsorbanlardır. Lin vd. (2016) ise baryum hidroksiti adsorban olarak kullandıkları çalışmalarında bor konsantrasyonu, 1000 ppm'den 3 ppm'e düşmüştür.

Garcia-Soto ve Camacho (2006) kentsel, tarımsal ya da endüstriyel sulu atıklardan bor bileşiklerinin uzaklaştırılması için magnezyum oksit kullanmışlar, adsorpsiyon süresi, sıcaklık, pH ve bazı iyonların varlığının etkisini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar, karıştırma süresi için 30 dakika ve oda sıcaklığında bekletme süresi için ise en az 6 saat değerinin optimum olduğunu göstermiştir. Yüksek alkalize etme kabiliyetine sahip magnezyum oksitin pH değerini 9,5-10,5 arasına getirmesi sebebiyle pH çalışmalarının gerekli olduğuna karar verilmiştir. Çalışmada katyonların varlığının bor uzaklaştırma verimini arttırdığı, tensioaktif maddelerin varlığının ise süreç üzerinde

olumsuz bir etkileri nedeniyle kontrol altına alınması gerektiği görülmüştür. Sonuç olarak başlangıç bor derişimi 500 ppm olan çözeltiden %95 oranında giderim sağlanmıştır.

Irawan vd. (2011) çalışmalarında adsorban olarak Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve SiO_2 kullanmışlardır. Adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğu belirlenmiş, optimum pH değeri 8,5, ve en iyi adsorbanın ise Al_2O_3 olduğu ifade edilmiştir.

Affam vd. (2018) Rajang Nehri'nden aldıkları 80 ppm bor derişimine sahip su örneğine demir oksit ile aktifleştirilmiş karbon kompozit uygulayarak bor uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Temas süresi 2 saat olarak belirlenen adsorpsiyonda, pH 9'da %97'ye kadar bor giderimi sağlanmıştır.

1.5.4.6. Tabakalı hidroksitler

Karahan vd. (2006) bor adsorpsiyonu için adsorban olarak kil ve nonilamonyum klorür ile modifiye edilmiş killeri kullanmışlardır. Modifikasyonun bor adsorpsiyon performansını arttırdığı ve optimum pH aralığının 8-10 olduğu sonucuna varılmıştır.

Reinert vd. (2011) doğal bir kil minerali olan allofan ve NMDG ile modifiye edilmiş allofan ile bor uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon deneyleri, 25°C'de farklı bor başlangıç derişimlerinde, 24 saatlik temas süresi ile yürütülmüştür. Maksimum bor adsorpsiyonu pH 9,2'de gerçekleşmiş ve maksimum %80 oranında bor uzaklaştırma verimi elde edilmiştir.

Ferreira vd. (2006) hidrotalsit (LDH) ve brunit (HT) gibi tabakalı yapılara metal iyonları (Mg-Al ve Mg-Fe) katkısı ile borun uzaklaştırılması için çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada, HT-Fe ve HT-Al hidrotalsit benzeri bileşiklerin sulu ortamdan bor uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. Adsorpsiyon deneylerinde denge durumuna ulaşılması için 120 dakikanın yeterli olduğu bulunmuştur. Sentezlenen HT benzeri bileşiklerin yüksek pH tamponlama kapasiteleri göstermesiyle uzaklaştırılan bor miktarı başlangıçtaki pH'tan bağımsız olmuştur. Öte yandan 2,5 g/L HT-Al adsorban dozajı uygulandığında %92 oranı ile maksimum giderim sağlanmıştır. Bununla birlikte HT-Fe adsorban olarak kullanıldığı zaman, adsorban dozu arttıkça adsorpsiyon miktarı doğrusal olarak artmış, ancak maksimum adsorpsiyon kapasitesi %33 seviyesinde kalmıştır.

1.5.4.7. İnorganik adsorbanlar

Son yıllarda, megözenekli silika, zeolit ve manyetik nanopartiküller gibi yeni tip inorganik adsorbanların kullanımı artmıştır. Bazı araştırmacılar bor adsorpsiyon işleminde modifiye yeni inorganik malzemeler kullanmışlardır. Gözenekli silis malzemeleri, yüksek yüzey alanına ve geniş gözenek hacmine sahip olmakla birlikte bor seçici organik fonksiyonel gruplar, yeni organik-inorganik hibrit gözenekli adsorbanlar oluşturmak için yüzeye aşılabilirler (Guan vd., 2016).

Amor vd. (2014) NMDG grubu ile modifiye edilmiş yeni bir sıralı mezogözenekli silika (OMS) tipi SBA-15 bor seçici adsorban sentezlemişlerdir. OMS tipi SBA-15, yüksek konsantrasyonda bor içeren deniz suyundan boru uzaklaştırabileceği ve modifiye edilmiş SBA-15'in %45'lik bir bor uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca 1 M HCl ile yeniden üretildikten sonra tekrar kullanılabilceği rapor edilmiştir.

Öznur vd. (2005) MCM-41'e dayalı bir başka NMDG modifiye edilmiş mezogözenekli silika adsorbanı hazırlamışlardır. Adsorban ile 5 dakika içinde çözeltiden %85 bor adsorbe edebilmiş ve adsorpsiyon 30 dakikada dengeye ulaşmıştır. Adsorbanın verimi, deney koşulu üzerinde ticari reçine Amberlite IRA 743'ten daha yüksektir. Ayrıca, SBA-15 ve MCM-41, amin ve poliol grupları gibi diğer fonksiyonel grupları içerecek şekilde üretilebilir. Ve poliol fonksiyonelleştirilmiş SBA-15, adsorpsiyon kapasitesi 6,81 mg/g olacak şekilde bora karşı seçicilik göstermiştir.

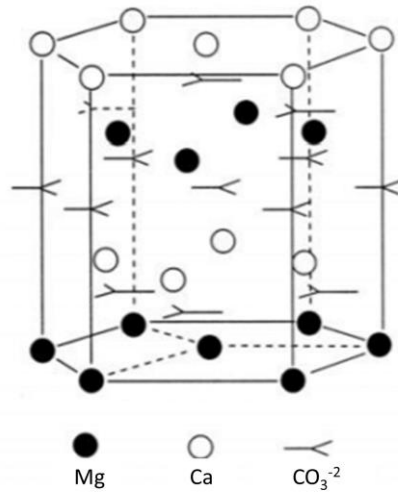
1.6. Dolomit

Dolomit, kimyasal bileşimi $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ olan ikili karbonat bileşiği olup CaO 'in yerini kısmen veya tamamen MgO 'in alması ile oluşmaktadır. Yapısında SiO_2 , kil ve sülfidler gibi safsızlıklar bulunabilmektedir. Dolomitin kalsitten (CaCO_3 , kireç) ayrı özellikte bir mineral olduğu ilk kez 1791 Fransız jeolog Dolomieu Sylusion tarafından belirlenmiş ve daha sonra bu isimle adlandırılmıştır. Kimyasal bileşimi ise ilk kez 1891 yılında Retgers tarafından belirlenmiştir (Chester, 1973). $\text{CaO}/\text{MgO}=1$ olduğunda bu tür dolomitin kireçtaşının bozunması ile oluştuğu söylenebilir. Bu yüzden bileşimi açısından kireçtaşları ile ilişkisi olup, yanarda ve düşeyde daima kireçtaşları ile geçişlidir. Bünyedeki kalsit ve dolomit oranlarına göre bazı araştırmacılar tarafından aşağıda verildiği gibi sınıflandırılmaktadır (Kuzvart 1984; Güney, 1999):

- %10'dan az kalsit, %90'dan fazla dolomit: Dolomit
- %10-50 kalsit, %50-90 dolomit: Kalkerli dolomit
- %50-90 kalsit, %10-50 dolomit: Dolomitik kireçtaşı
- %90-95 kalsit, %5-10 dolomit: Mg'lu kireçtaşı
- %95'den fazla kalsit, %5'den az dolomit: Kireçtaşı

Romboedrik sistemde kristallenen dolomit %30,4 CaO, %21,8 MgO ve %47,8 CO₂ içerir (Kurt, 2010). Dolomitin yoğunluğu MgO oranına bağlı olarak 2,71 ile 2,87 g/cm³; sertliği ise Mohs skalasına göre 3,5-4,0 arasındadır. Ticari saflıktaki dolomitin ergime noktası 1924-2495°C arasında değişmektedir. İçerdiği organik madde miktarı arttıkça koyulaşmakla beraber genellikle pembe, kirli beyaz, beyaz-gri, siyah ve kahve renklidir. İnce kesitlerinde ise renksiz olup, ender olarak gri ve kahverengimsi renk gösterir.

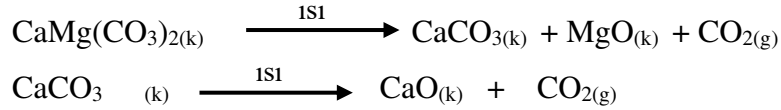
Yaygın karbonatların bilinen X-ışınları kristalografisine göre karbonatlar yapılarında CO₃²⁻ anyonu bulundururlar. Bütün karbonatlarda olduğu gibi bir C atomu, etrafındaki üç oksijen atomu ile bir üçgen oluşturur. Kalsit tipi bileşiklerde bu üçgen eşkenardır ve C atomu ağırlık merkezindedir. Bu grubun katyonlar ile oluşturduğu bağlar iyonik, C-O bağları ise kovalenttir. Dolomitin kafes yapısı kalsite yakındır, yalnız Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonları eksen boyunca değişerek dizildikleri için simetri azalmıştır (Şekil 1.8). Ca-O bağ uzunluğu dolomitte 0,88 Å, kalsitte ise 1,10 Å dir. Bütün yaygın kalsit tip karbonatlarda O-O bağı van der Waals bağıdır. 600°C'tan yukarı sıcaklıklarda düzenli dolomit kristal yapısı değişir. Sıcaklıkla birlikte Ca-O bağının uzunluğu Mg-O bağına göre daha fazla artar.



Şekil 1.8. Dolomit kafes yapısı (<http-7>).

1.6.1. Dolomitin kalsinasyonu

Kalsinasyon; karbonat, hidroksit, sülfat, nitrat, asetat bileşiklerinin yatay-döner veya dikey-şaft fırınlarda ısı etkisiyle oksit formuna dönüştürüldüğü bir ön pişirme işlemidir. Bir kalsinasyon sürecinin etkinliği ve etkisi, uygulanan ısı ve basınç ile birlikte süre ve parça boyutuna bağlıdır. Dolomitin, ürün olarak oluşan CO₂ atmosferindeki kalsinasyonu iki basamaklı olarak gerçekleşir:

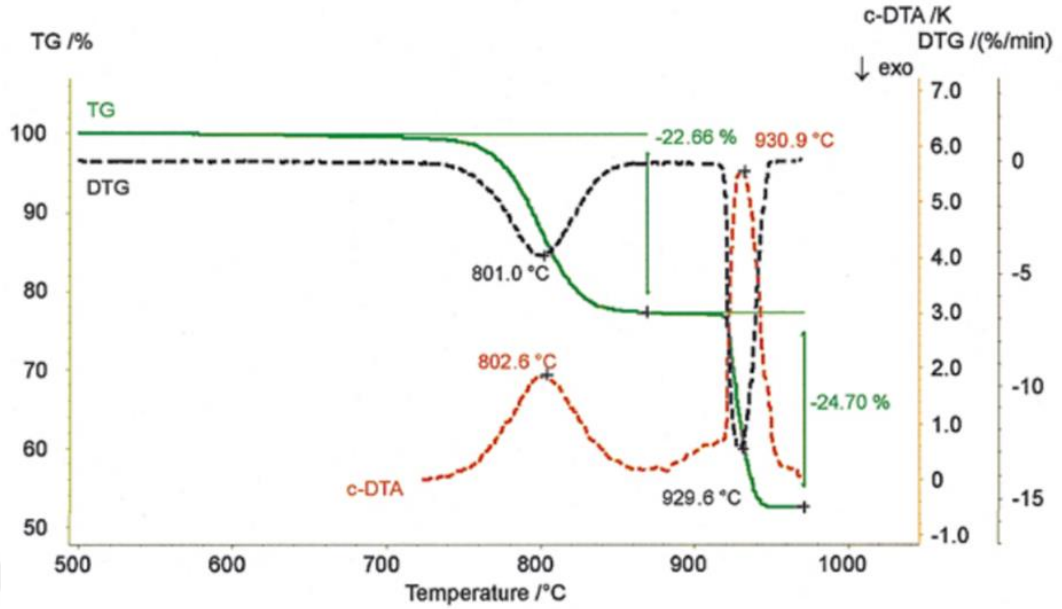


Dolomitin kalsine edilmesindeki amaçları aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

- Suyun veya gaz halindeki bileşenlerin yapıdan uzaklaştırılması,
- Kristal yapının değiştirilmesi ve sertliğinin düşürülerek kolay öğütmenin sağlanması (Mete ve Tanışan, 1988; Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Kireçtaşı ve dolomit ısı etkisiyle hızla kalsine olmakta ve ayrışma sıcaklığı ortamdaki karbondioksitin kısmi basıncına bağlı olarak değişmektedir. Kalsitin saf CO₂ atmosferinde ve atmosferik basıçtaki ayrışma sıcaklığı 898°C olarak saptanmıştır. MgCO₃ ise aynı şartlarda 725°C'ta ayrışır. Ancak bozunma daha düşük sıcaklıklardan itibaren başlar. CaCO₃ ve MgCO₃'ün çeşitli varyasyonlarında ayrışma (dissosiasyon) sıcaklığı da değişir. Dolomitteki MgCO₃'ün ayrışma sıcaklığı, saf MgCO₃'inkinden daha yüksektir.

Dolomitin ısı etkisiyle dekompozisyonuna ait örnek bir TG-DTA termogramı Şekil 1.8'da verilmiştir. 800°C civarındaki kütle kaybı, MgCO₃'ün bozunarak MgO'ya dönüşümünden kaynaklanır ve sistemden CO₂ gaz çıkışı vardır. 930°C civarındaki kütle kaybı ise CaCO₃'ün bozunması nedeniyle gerçekleşir ve bu süreç sonunda katı CaO ile birlikte CO₂ oluşur (http-5).



Şekil 1.9. Dolomite ait TG-DTA termogramı (http-6).

1.6.2. Dolomitin kullanım alanları

Dolomit sağlığa zararlı değildir ve çevre için önemli bir mineraldir. Birçok ülkede toprağı zenginleştirmek ve kirlenen göllerin asitliğini düşürmek için kullanılmaktadır. Dolomit tüketimi, bir ülkenin sanayisinin gelişmişliği hakkında bir kriter olarak alınabilir. Ülkemiz oldukça zengin ve kaliteli dolomit rezervlerine sahiptir. Dolomitin kullanım alanlarından en önemlileri refrakter malzeme üretimindeki ve kalsine edildikten sonra çelik endüstrideki kullanımıdır. Diğer yandan ham dolomit;

- Yol inşaatlarında dolgu maddesi olarak,
- Ziraatte gübre yapımında ve toprak ıslahında,
- Cam ve soda sanayinde MgO kaynağı olarak,
- Boya sanayinde dolgu maddesi olarak,
- Seramik bünye ve sırlarında katkı olarak,
- Kimya sanayinde beyazlatıcı ve ferrosilikon üretiminde,
- Suyun filtrasyonunda,
- Deniz suyundan MgO üretimi sırasında katkı maddesi olarak,
- Demir-çelik sanayinde demir cevherinin sinterleştirilmesinde, çelik üretiminde cüruf yapıcı ve refrakter tuğlaları koruyucu olarak kullanılmaktadır (Kurt, 2010).

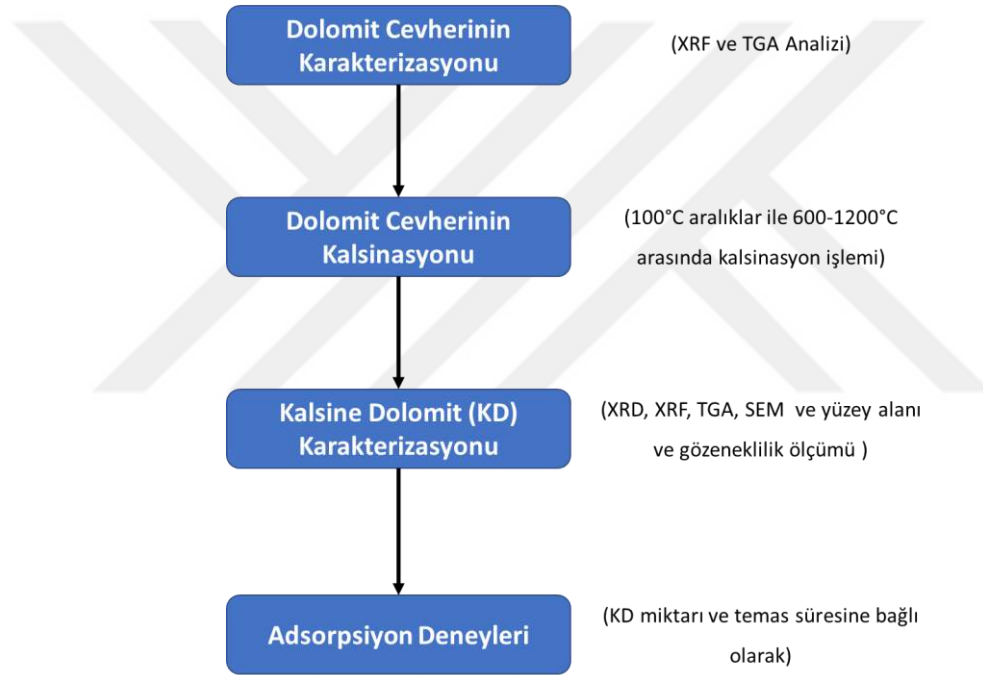
2. MATERİYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışma kapsamında kullanılan dolomit cevheri Kümaş Manyezit AŞ.'den temin edilmiş, adsorpsiyon deneyleri için Eti Maden A.Ş. Emet Bor İşletme Müdürlüğü tesislerinin atık suyu kullanılmıştır. Atık sudaki bor derişimi 2400 ppm'dir.

2.2. Analizler ve Karakterizasyon Çalışmaları

Analiz ve karakterizasyon süreçleri aşağıdaki şekilde şematize edilebilir.



Şekil 2.1. Deney akış şeması.

Dolomit cevherinin kalsinasyonu Ref-San marka RD 50 model fırında atmosferik ortamda ve basınçta, 2°C/dk ısıtma hızında ve hedef sıcaklıkta 2 saatlik bekleme süresi ile gerçekleştirilmiştir. Sasaki ve ark. (2013), 2 saatlik kalsinasyon süresinin ilgili kimyasal ve fiziksel dönüşümler için yeterli olduğunu ifade etmişler, dolomit cevheri ile 600°C'de yürütülen 2 ve 3 saatlik kalsinasyon süreçleri sonrasında elde edilen yapıların XRD desenleri arasında bir fark gözlememişlerdir. Bu tez çalışmasında hedef sıcaklık

olarak 100°C aralıklar ile 600°C-1200°C arası seçilmiş ve ilgili kalsine dolomit örnekleri sırasıyla KD-600, KD-700, KD-800, KD-900, KD-1000, KD-1100 ve KD-1200 olarak kodlanmıştır. Kalsine edilmiş örnekler desikatör içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, cam şişelerde hava almayacak şekilde saklanmıştır.

Dolomit örneklerinin karakterizasyonu için çeşitli spektroskopik, mikroskopik, termal ve fiziksel/kimyasal analiz yöntemleri kullanılmıştır. Kristal yapının aydınlatılması için Bruker marka D2 Phaser model X-ışını kırınım sistemi (Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü) kullanılmıştır. Micrometrics Tristar II yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm sistemi (Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi) ile dolomit örneklerine ilişkin BET yüzey alanı, mikro gözenek yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi verileri elde edilmiştir. Örneklerin termal davranışları TA Instrumet Marka Q-SDT600 model TG-DTA sistemi (Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü) ile, hava ortamında 10°C/dak ısıtma hızında incelenmiştir. Carl Zeiss marka Ultraplus model taramalı elektron mikroskobu (Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi) kullanılarak örneklerin yüzey morfolojileri incelenmiş, analiz öncesi örnekler iletken yüzey elde edebilmek için Au/Pd ile kaplanmıştır.

KD yapılarının aktifliklerini belirlemek için sitrik asit deneyi ve MgO aktiflik testi gerçekleştirilmiştir. Literatürde dolomit için kalsinasyon süreçlerinin genellikle 600°C'den başlayarak farklı sıcaklıklarda yürütüldüğü görülmektedir (Sasaki ve ark. 2013; Strydom vd., 2005). Artan kalsinasyon sıcaklığı dolomitin yapısında bulunan MgO'nun aktifliğinin azalmasına ve zamanla "dead burn" olarak adlandırılan inaktif MgO'nun oluşmasına sebep olmaktadır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen kalsine dolomit yapılarındaki MgO'nun hidratasyon davranışında farklılıklar ortaya çıkmakta ve bu durum MgO'nun aktifliği hakkında bilgi vermektedir (Strydom ve arkadaşları, 2005). Örnek bir hidratasyon testi şu şekilde yürütülmüştür: 2 g kalsine dolomit 10 ml su içerisinde dağıtılmış ve elde edilen karışım 110°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat bekletilmiştir. Oda sıcaklığında soğutulan karışım süzildükten sonra kalan katı 110°C'de etüvde 2 saat kurutulmuştur. Kütle artışı dikkate alınarak KD'lerin hidratlaşma yüzdeleri belirlenmiştir. MgO'nun aktifliği hakkında bilgi veren bir diğer yöntem ise sitrik asit testidir. Hidrate olan MgO sitrik asit ile etkileşime girerek renk değişimine sebep olur. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça renk değişim süresi uzar ve bu durum MgO'nun aktiflik

durumu hakkında bilgi verir (Zhu, 2012). Sitrik asit testi, 30°C'deki 0,135 M sitrik asit çözeltisinden 100 ml alınarak üzerine 2 g dolomit örneğinin eklenmesi ve rengin açık pembeden şeker pembesine dönmesi sırasında için geçen sürenin ölçülmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu test tüm KD örnekleri için uygulanmıştır. Hidratasyon ve aktiflik deneyleri KD-1100'ün adsorpsiyon süreçleri için en uygun adsorban olduğunu ortaya koymuş, tüm adsorpsiyon süreçleri bu adsorban ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında yürütülen tüm adsorpsiyon deneyleri 25°C'de ve 5 L atık su kullanılarak gerçekleştirilmiş, sürece KD miktarının ve temas (karıştırma) süresinin etkisi incelenmiştir. Kinetik deneyler (karıştırma süresinin etkisi) kütlece %0,5; 0,75; 1; 1,25 ve 2 oranlarında KD-1100 ile, belirli zaman aralıklarında adsorpsiyon ortamından 100 ml çözelti alınarak ve süzme işlemi sonrası suyun analizleri gerçekleştirilerek yürütülmüştür. Süzüntüdeki bor derişimleri volumetrik yöntemle şu şekilde belirlenmiştir; süzüntüden alınan 5 ml örnek 250 ml'ye seyreltilmiş ve üzerine sülfürik asit ve indikatör olarak metil red çözeltileri eklenmiştir. Ardından çözelti 200 ml kalana kadar ısıtılmıştır. Çözelti oda sıcaklığına geldiğinde NaOH çözeltisi ile nötrleştirilmiş ve ardından mannitol eklenerek NaOH ile titrasyona devam edilmiştir. Renk değişimi gözlemlendiğinde titrasyon durdurulmuş ve harcanan titrant miktarına göre süzüntüdeki bor derişimi belirlenmiştir. Atık sulardaki kalsiyum ve magnezyum iyon derişimleri ise Perkin Elmer Optima 4300 DV ICP (Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezi) cihazı ile belirlenmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbanın etkinliği ve uygulanabilirliği ile adsorpsiyon sürecinin mekanizması hakkında önemli ipuçları sağladığından oldukça önemlidir. Adsorpsiyon kinetiği yaygın olarak Lagergren-birinci-dereceden (Eşitlik 1.1) (Chairat vd., 2008), yalancı-ikinci-dereceden (Eşitlik 1.2) (Ho ve Ofomaja, 2006) ve partiküller içi difüzyon (Eşitlik 1.3) (Hameed ve Daud, 2008) kinetik modelleri kullanılarak incelenmiştir. Bu modellere ilişkin doğru denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (1.2)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (1.3)$$

k_1 (dk^{-1}) Lagergren-birinci-derece hız sabiti, q_2 (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$) yalancı-ikinci-dereceden hız sabitidir. k_p ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$) partikül içi difüzyon modeline ait hız sabitidir.



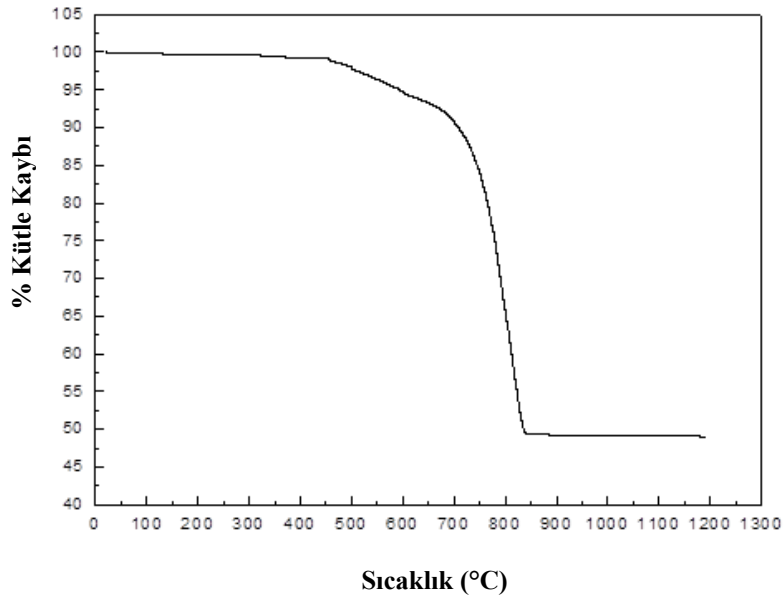
3- BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Kalsine Dolomitin Karakterizasyonu

Dolomit cevherinin kimyasal bileşimi ve TGA termogramı sırasıyla Çizelge 3.1 ve Şekil 3.1’de paylaşılmıştır.

Çizelge 3.1. Dolomit cevherine ait kimyasal analiz sonucu.

Bileşen	%
CaO	57,51
MgO	41,89
SiO ₂	0,26
Fe ₂ O ₃	0,27
Al ₂ O ₃	0,08
LOI	46,01



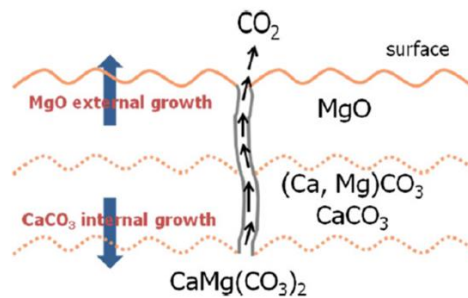
Şekil 3.1. Dolomit cevherine ait TGA termogramı.

Kullanılan dolomit cevheri MgO’ye kıyasla CaO içeriği fazla olan türdendir. Bünyesinde düşük oranda safsızlık içerir. Cevher iki temel termal bozunma basamağına

sahiptir (Şekil 3.1). Bunlardan ilki 430-660°C aralığında MgCO_3 'ın bozunmasına, ikincisi ise 660-840°C aralığında CaCO_3 'ın bozunmasına ait basamaklardır. Bu reaksiyonlar sonucu MgO(k) , CaO(k) ve $\text{CO}_2(\text{g})$ açığa çıkar.

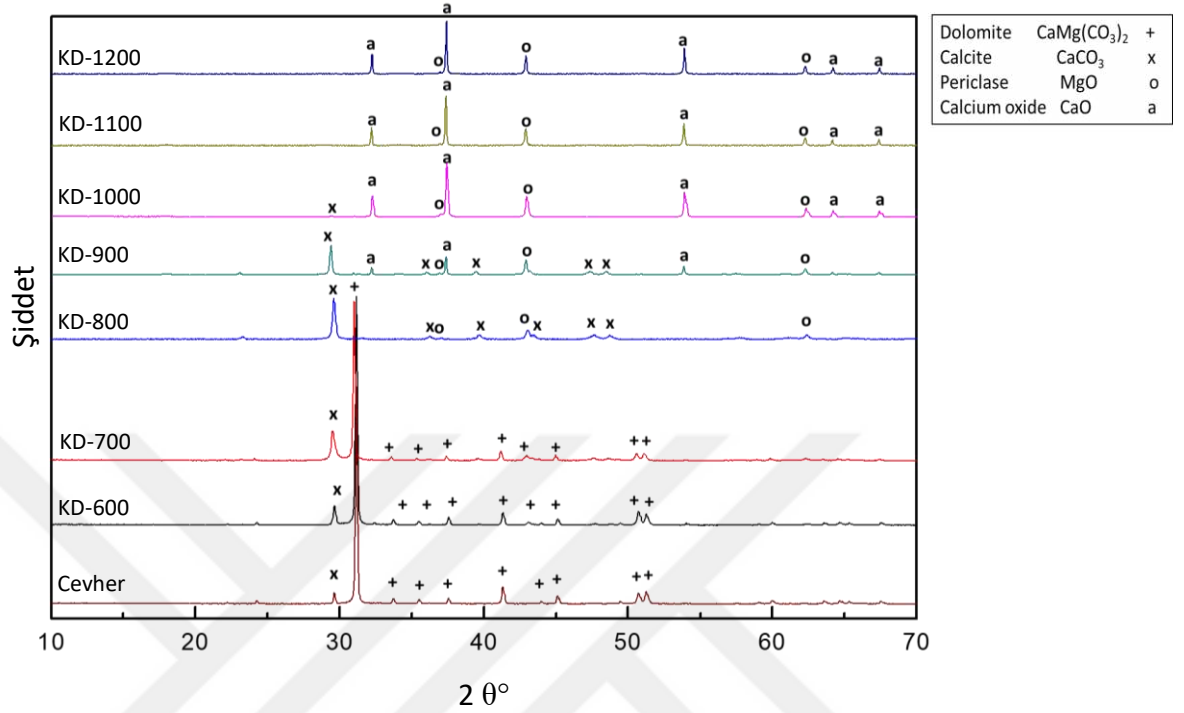
Borun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması çalışmaları için oksitli bileşikler sıklıkla kullanılan yapılar arasındadır. Suda hidratlaşan MgO , bor iyon türleri ile kompleks oluşturur ve bu iyonu adsorplar. CaO ise hidratlaşarak suyun pH değerini tetraborat iyonunun oluşması için optimum değer olan 10'un üzerine yükseltir. Dolomit, yapısında magnezyum ve kalsiyumun karbonatlı bileşenlerini barındırmaktadır. Dolomitin kalsinasyonu ile MgO ve CaO yapısı doğal mineral olan dolomit cevherinden elde edilmiş olur. Sasaki vd. (2013) yaptıkları çalışmada dolomitin farklı sıcaklıklardaki kalsinasyonunu gerçekleştirmiş ve XRD analizleri ile sıcaklığa bağlı olarak ile faz değişimlerini incelemişlerdir. $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ kristal yapısına ait pikin şiddetinin sıcaklık artışıyla birlikte azaldığını ve CaCO_3 , MgCO_3 bileşiklerine ait piklerin şiddetlerinin ise arttığını gözlemlemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığının daha da artmasıyla bozunmanın devam ettiği ve CaO , MgO fazlarına ait piklerin ortaya çıktığı görülmüştür. Sonuç olarak dolomit cevherinden kalsinasyon işlemi ile CaO ve MgO karışımı elde edilmiştir.

Kalsinasyon sürecinde $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ bünyesindeki magnezyum içerikli bileşen (MgCO_3), CO_2 gazı oluşumuyla birlikte MgO oluşturmak üzere örnek yüzeyine doğru göç eder, yani yüzey MgO içeriği bakımından zenginleşir. Bu durumda kalsinasyonu tamamlanmış dolomit, kalsit fazları bakımından zenginleşerek saf kalsit haline doğru gider. Bu mekanizma Sasaki ve ark. (2013) tarafından Şekil 3.2'de verildiği şekilde şematize edilmiş, önerilen teori dar açılı XRD sonuçları ve kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla örnek yüzeydeki Ca/Mg molar oranının azaldığını ortaya koyan XPS sonuçları ile desteklenmiştir.



Şekil 3.2. Dolomit ve kalsit içeren karışımın hava ortamındaki kalsinasyonu için şematik gösterim (Sasaki vd., 2013).

Bu çalışmada kullanılan dolomit cevherinin ve KD örneklerinin XRD desenleri Şekil 3.3’ de verilmiştir.



Şekil 1.3. Dolomit cevherine ve KD örneklerine ait XRD desenleri.

XRD desenleri incelendiğinde, kalsinasyon sıcaklığı arttıkça dolomite ait karakteristik pikin şiddetinin azaldığı, bu pikin 900°C’de kaybolduğu, cevherde de gözlenen ve 600°C’den itibaren şiddetlenmeye başlayan CaCO_3 pikinin şiddetinin 800°C’ye kadar arttığı ve 1000°C’den itibaren ise bu pikin de ortadan kalktığı görülmektedir. MgO oluşumu 800°C’den itibaren gözlenirken, CaCO_3 ’ın CaO ’e dönüşümü 1000°C’de tamamlanmıştır. Isıtma sürecinde MgCO_3 ve CaCO_3 için faz ayrımı gerçekleşmektedir. 600-800°C aralığında CaCO_3 pik şiddetindeki artış ve sonrasındaki azalış bunu desteklemektedir. Diğer yandan MgCO_3 ’a ilişkin bir pikin gözlenmesi, MgCO_3 ’ın uygulanan kalsinasyon sıcaklıklarının arasındaki bir sıcaklıkta bozunmuş olduğunu düşündürmektedir. 1000°C’nin üzerinde karbonat yapıları tamamen bozunmuş ve sadece oksit formları kalmıştır. Dolomit cevherindeki $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ kristal yapısının ısı etkisiyle ortadan kalkması, sırasıyla karbonat bileşiklerinin faz ayrımının gerçekleşmesi ve ardından bunların ayrışarak CaO ve MgO ’e dönüşüm reaksiyonlarının sonucudur. Sasaki ve ark.’nın (2013) dolomit cevherini 600, 700, 800, 900, 950 ve

1000°C’de kalsine ettikleri çalışmalarında buldukları sonuçlar, bu çalışmanın sonuçlarına benzer olmuştur. 700°C’nin üzerinde dolomitin MgO ve CaCO₃’a ve 700-900°C aralığında da kalsittin CaO’e dönüşümü XRD analizleri ile ortaya konmuştur. 700°C’de 2 saatlik kalsinasyon sonunda karakteristik dolomit piki kaybolmuş, dolomit cevherinde de bulunan CaCO₃ piki 800°C’ye kadar şiddetlenmiş, 900°C’de ise bu pik CaCO₃’den CaO’e dönüşümünün tamamlanmasıyla kaybolmuştur. Bu tez çalışmasında olduğu gibi MgCO₃ faz ayrımı Sasaki ve ark.’nın çalışmasında da gözlenmemiştir.

Dolomit örneklerinin bazı yüzey özelliklerine ilişkin değerler ile birlikte aktiflik (hidratlaşma yüzdesi ve sitrik asit testi) test sonuçları Çizelge 3.2’de paylaşılmıştır.

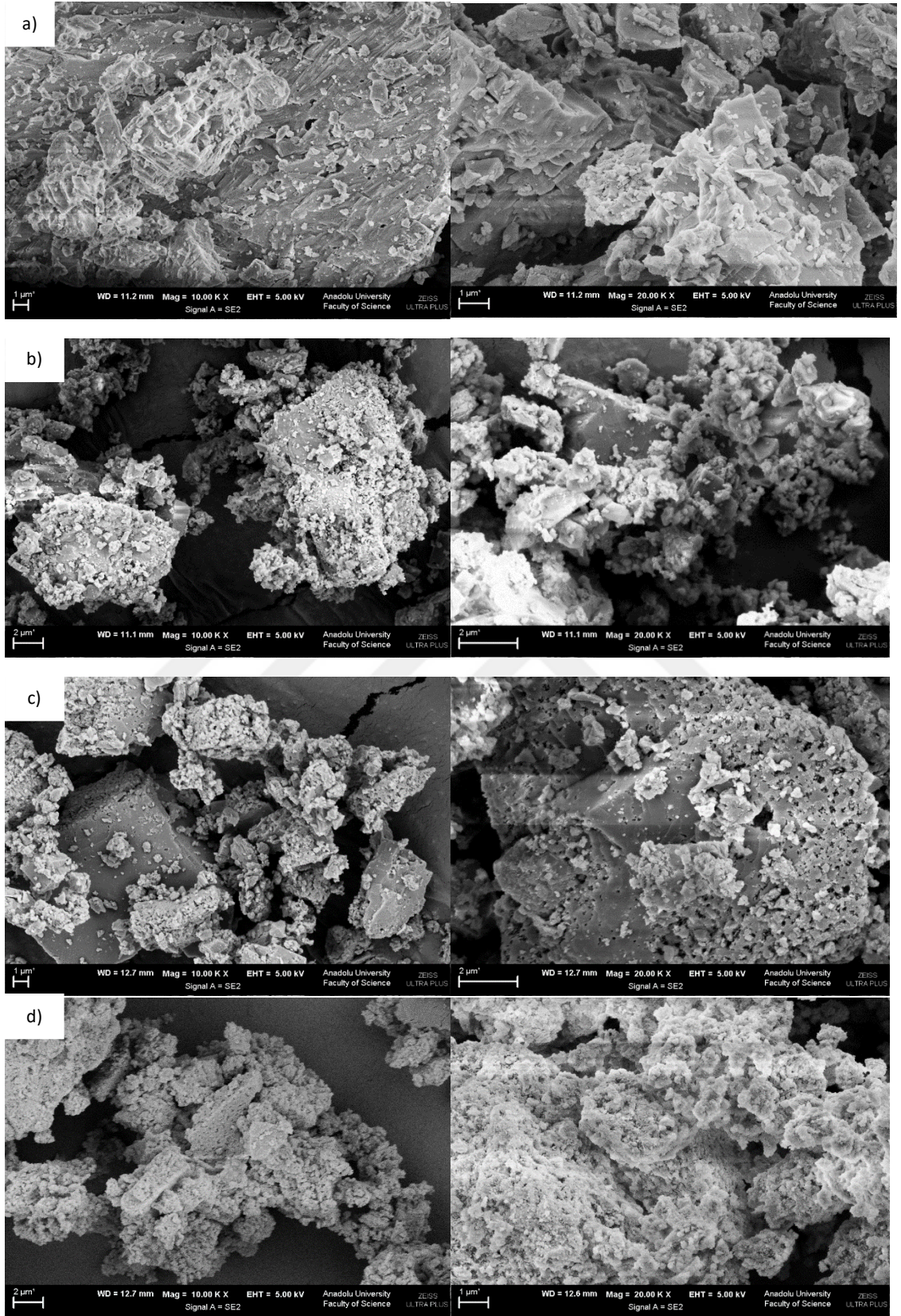
Çizelge 3.2. KD’lerin bazı yüzey özellikleri ve aktiflik sonuçları.

Örnek	BET yüzey alanı (m ² /g)	Mikrogözenek alanı (m ² /g)	Mikrogözeneklerin toplam yüzey alanına katkısı (%)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Hidratlaşma yüzdesi (%)	Sitrik asit testi (s)
KD-600	2,74	-	-	0,00879	3,1	Renk değişimi yok
KD-700	3,15	-	-	0,00994	5,8	Renk değişimi yok
KD-800	4,85	0,67	14	0,01084	9,9	200
KD-900	5,61	3,15	56	0,02631	20,3	150
KD-1000	6,51	1,81	28	0,02846	34,4	48
KD-1100	9,44	0,15	1,5	0,03014	35,9	30
KD-1200	10,76	0,33	3	0,03148	36,2	73

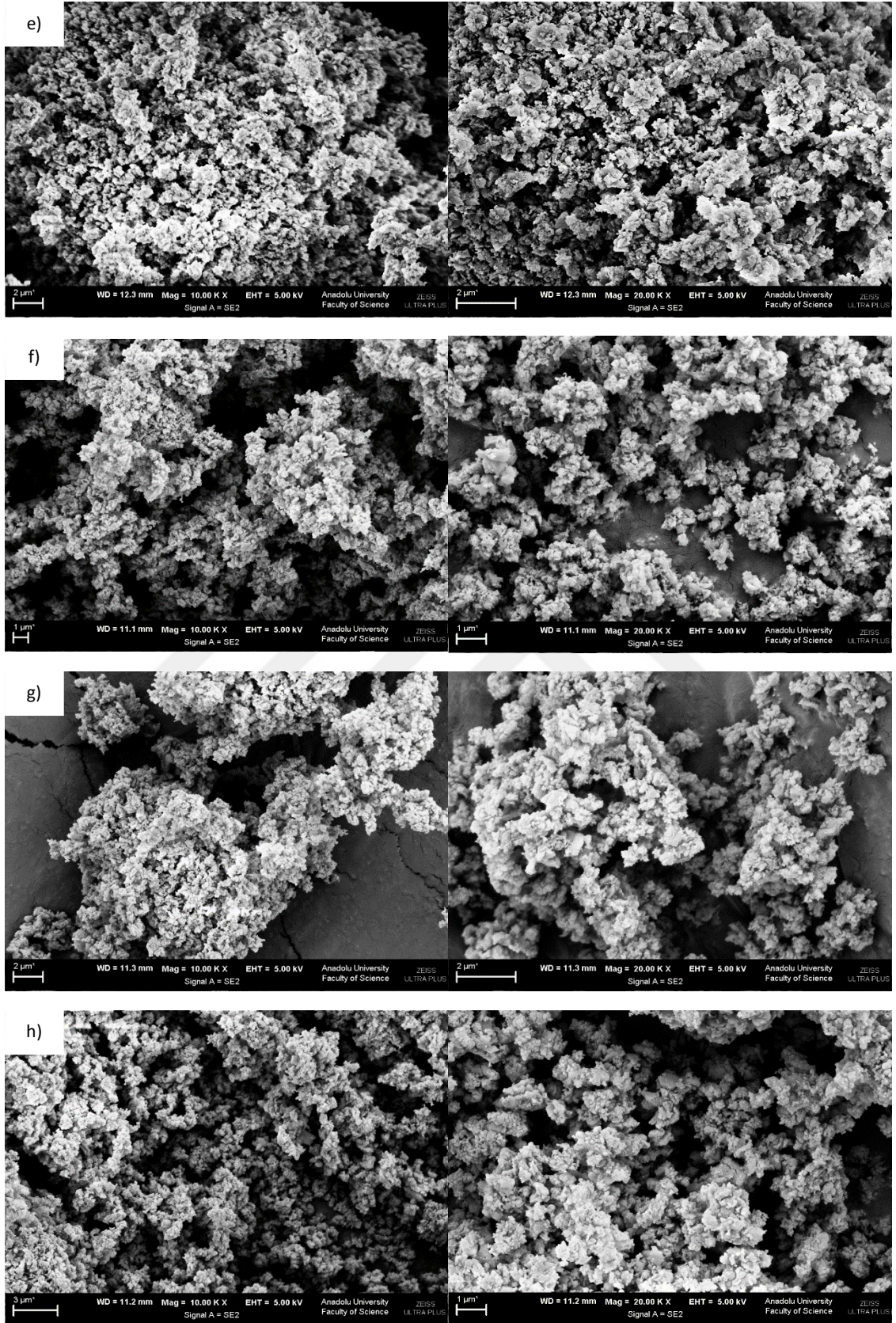
Kalsinasyon sıcaklığının artması ile birlikte yüzey alanının arttığı görülmüştür. Bu durum bozunan karbonat bileşiklerinden açığa çıkan CO₂’in uzaklaşması sırasında yüzeyde oluşturduğu gözeneklerin artmasından kaynaklanmaktadır. 600 ve 700°C’deki kalsinasyon süreçlerinde mikrogözenek oluşumu gözlenmezken, KD-900 için mikrogözeneklerin toplam BET yüzey alanına katkısı %56 olmuştur. Aynı dolomit için toplam gözenek hacmi ise 0,02631 cm³/g’dır. 1000°C ve yukarısında BET yüzey alanındaki artışa karşın mikrogözenek oluşumundaki düşüş dikkat çekicidir. Bu noktada mikrogözeneklerin toplam yüzey alanına katkısı %28’e düşmüş, sıcaklığın daha da artmasıyla neredeyse %2 seviyelerine inmiştir. Sasaki vd. (2013), kalsinasyon sıcaklığı 700°C’den 900°C’ye çıkarıldığında yüzey alanının 4,6 m²/g’dan 12,2 m²/g’ye, toplam gözenek hacminin ise 6,12×10⁻² cm³/g’dan 2,09×10⁻¹ cm³/g’ye yükseldiğini rapor etmişlerdir. Diğer yandan sitrik asit test sonuçları dikkate alındığında artan kalsinasyon sıcaklığı ile kalsine dolomit aktifliğinin arttığı görülmüştür, bununla birlikte 1200°C’de

MgO'nun dead-burned niteliğinden dolayı bir miktar aktiflik düşüşü gözlenmiştir. Hidratlaşma yüzdesi deneyleri, 1000°C'ye kadar bu değerde önemli bir artışın olduğunu, daha yüksek sıcaklıklarda ise ciddi bir değişim olmadığını göstermiştir. Bu durum, karbonatların oksit formlarına dönüşümünün tamamlandığına bir değer göstergedir. Strydom vd. MgCO₃ için yaptıkları çalışmada kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte ürün MgO'in yüzey alanının, sitrik asit reaktivitesinin ve hidrasyon sonrası Mg(OH)₂ yüzdesinin azaldığını belirlemişlerdir. Zhu vd. 600-1100°C arasında gerçekleştirdikleri MgCO₃ kalsinasyonu için 700°C'deki kalsinasyon ürününün oldukça reaktif olduğunu ortaya koymuşlardır. XRD desenleri de bahsedilen sıcaklıklarda MgCO₃ → MgO dönüşümünün tamamlandığını ortaya koymaktadır.

Tüm dolomit örnekleri için 10000 ve 20000 büyütmede SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4'de dolomit yapılarına ilişkin SEM görüntüleri paylaşmıştır.



Şekil 3.4. Dolomit örnekleri için 10000 ve 20000 büyütmede SEM görüntüleri. a) Dolomit cevheri, b) KD-600, c) KD-700, d) KD-800, e) KD-900, f) KD-1000, g) KD-1100, h) KD-1200.

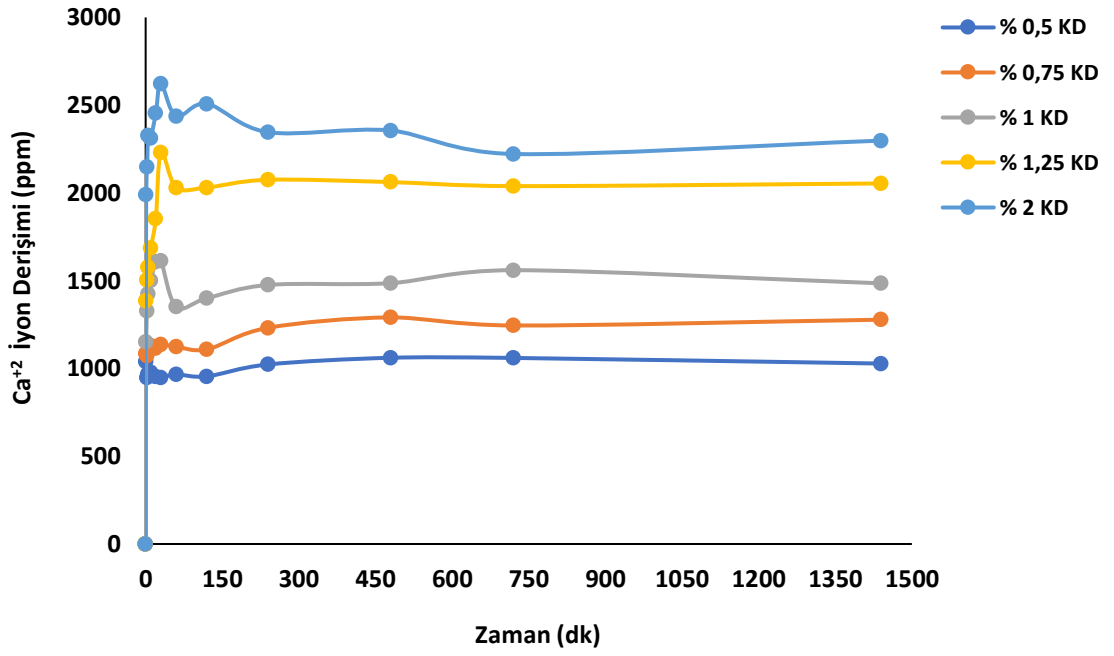


Şekil 3.4(devam). Dolomit örnekleri için 10000 ve 20000 büyütmede SEM görüntüleri. a) Dolomit cevheri, b) KD-600, c) KD-700, d) KD-800, e) KD-900, f) KD-1000, g) KD-1100, h) KD-1200.

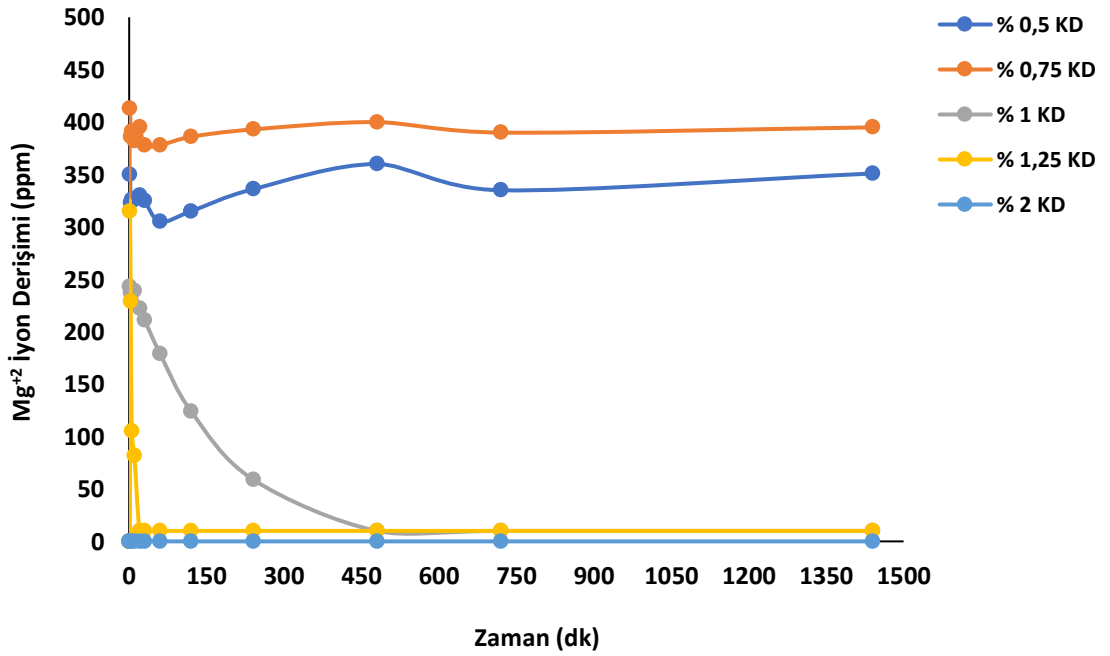
Dolomit cevherinin bütün/yığın morfolojisinde (Şekil 3.4(a)), 600°C’de gerçekleştirilen kalsinasyon süreciyle birlikte parçanlamalar meydana gelmiş, pudramsı bir morfolojinin (dolayısıyla daha gözenekli) kısmen de olsa ortaya çıktığı görülmüştür. Bu oluşum 900°C’lik kalsinasyon sürecinde daha belirgin hale gelmiştir (Şekil 3.4(e)). Bunun sebebi kalsinasyonla birlikte CaCO_3 ve MgCO_3 yapılarının ayrılması ve ortamda karbonatın parçalanarak CO_2 ’in uzaklaşmaya başlamasıdır. XRD analizlerinden bu sıcaklıkta MgCO_3 yapısının parçalanmasıyla birlikte ve MgO yapısının oluşmuş olduğu ve CaCO_3 yapısının varlığını azalarak da olsa sürdürdüğü anlaşılmıştır. 1000-1200°C’de kalsinasyona uğramış örneklerin morfolojilerinde ise MgO ’nun olasılıkla sinterlenmesinden kaynaklı olarak belirgin farklar gözlenmemiştir (Strydom vd., 2013). Nitekim XRD desenlerinde de 1000°C’den sonra önemli bir fark olmamış, yüzey morfolojisinin değişimine sebep olan CO_2 çıkışı bu sıcaklık değerlerie kadar tamamlanmıştır. Diğer yandan BET yüzey alanı, gözeneklilik ve toplam gözenek hacmi sonuçları da SEM ve XRD sonuçlarını destekler niteliktedir. 800°C’deki kalsinasyon ile birlikte mikrogözeneklerin oluşumu ölçülebilir hale gelmiş, 900°C’de mikrogözeneklerin toplam yüzey alanına katkısı %56 ile maksimum olmuş, bu katkı artan sıcaklıkla birlikte (BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi artmasına rağmen) azalmıştır. Mikrogözenek oluşumunun azalmasının ise yine MgO ’in sinterlenmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Sasaki vd. (2013) yaptıkları çalışmalara ait SEM görüntülerinde de benzer bulguları elde etmişler ve hava ortamında kalsinasyon sıcaklığının gözenek büyüklüğü ve dağılımını kuvvetle etkilediğini söylemişlerdir.

3.3. Kalsine Dolomit ile Atık Su Deneyleri Sonrası Suyun Analizi

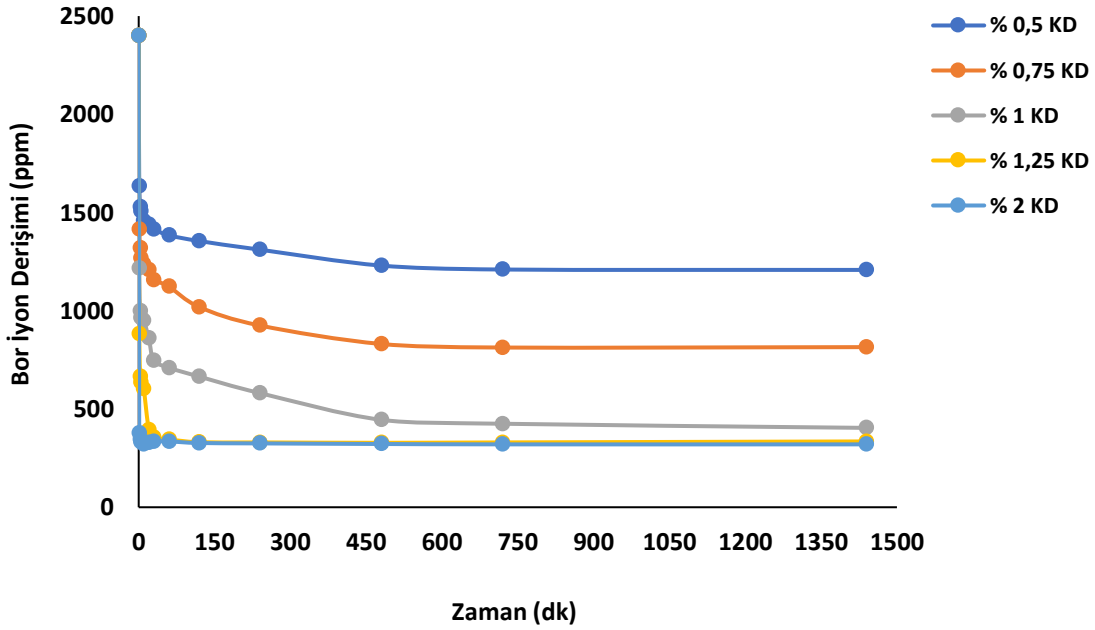
KD-1100 ile farklı miktar ve karıştırma süreleri ile gerçekleştirilen deneylerde atık sudaki bor, kalsiyum ve magnezyum iyon derişimlerinin zamana bağıllığı Şekil 3.5 – Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.5. Atık sudaki kalsiyum iyon değişim grafiği.



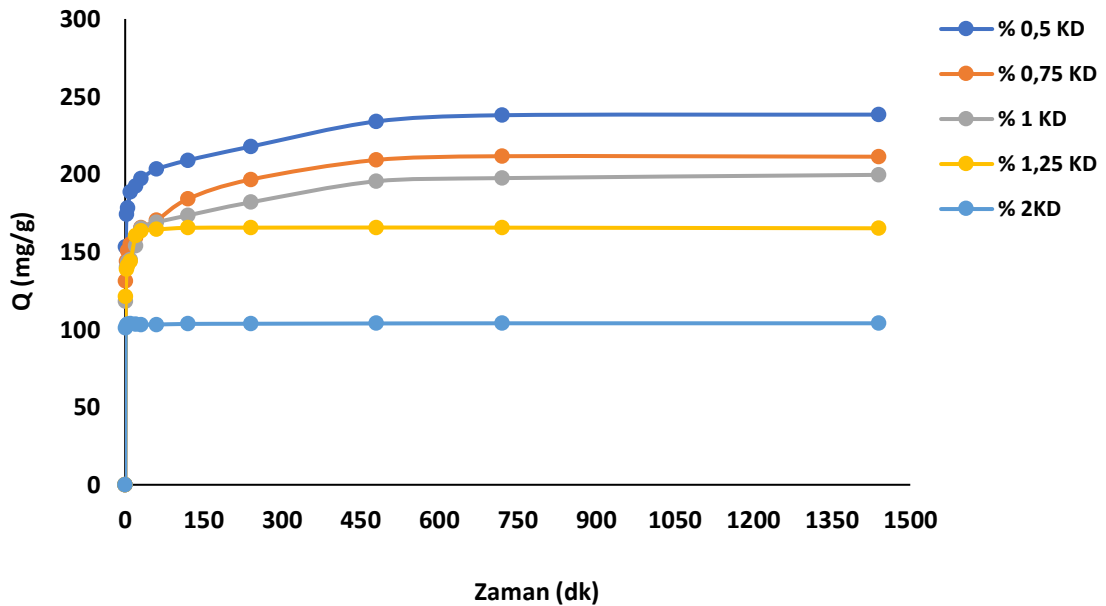
Şekil 3.6. Atık sudaki magnezyum iyon değişim grafiği.



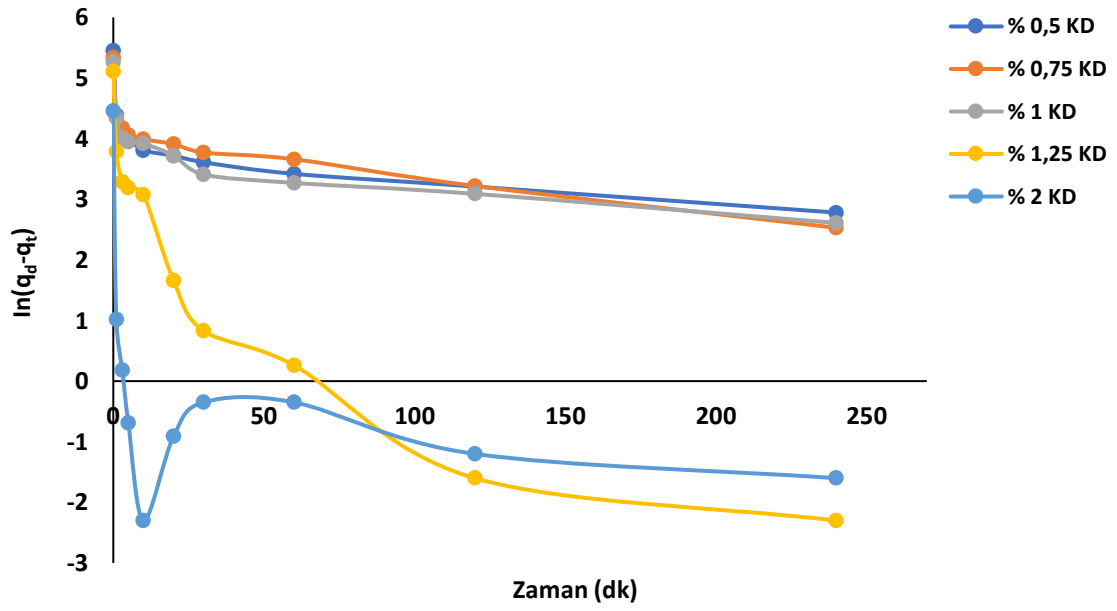
Şekil 3.7. Atık sudaki bor iyon derişim grafiğı.

KD-1100 ile gerçekleştirilen arıtım prosesi sonrası su örneklerinin bor derişim sonuçları incelendiğinde kalsine dolomitin kullanılan her dozaj denemesinde literatürce bor iyonlarının $B(OH)_4^-$ iyonuna dönüşmesi için gerekli olan pH 10'nun üzerine çıkardığı görülmüştür. 900°C'den yüksek sıcaklıktaki kalsine edilmiş ürünler, baskın faz olarak CaO içerir. Yüksek kalsinasyon sıcaklıkları, borat sorpsiyonu sırasında pH'da daha büyük artışlara neden olur (Sasaki vd. 2013). Sasaki vd.'nin (2016) çalışmaları sırasında Ca^{+2} iyonlarının kalsiyum kaynağından hızlı çözünmesi ve buna karşılık pH değerinin artışı olarak verdikleri ilişki çalışmamızda yer alan pH artışı için örnek gösterilebilir. %0,5 oranında kullanımın pH değerini sağlamasına rağmen yeterli düzeyde arıtım gerçekleştirmediğı, 1440 dakikada bor derişiminin yaklaşık 1000 ppm civarına düştüğü gözlenmiştir. Diğer uygulanan KD-1100 numune oranlarında ise farklı karıştırma sürelerinde dahi olsa etkili bor arıtımı gözlenmiştir. Uygulanan her kalsine dolomit dozajı için bor ve kalsiyum derişimleri incelendiğinde 700 dk civarında hem borun derişiminin sabitlendiğı hem de kalsiyum iyonun sudaki derişiminin sabitlendiğı görülmüştür. Bu davranış borun sudan uzaklaştırılmasında magnezyumun çöktürme davranışından daha çok kalsiyumun aktif olduğı ve magnezyumun ise magnezyum hidroksit yapısı ile adsorpsiyon davranışı ile bor uzaklaştırmada görev aldığı yönündedir. Sasaki vd. (2013)

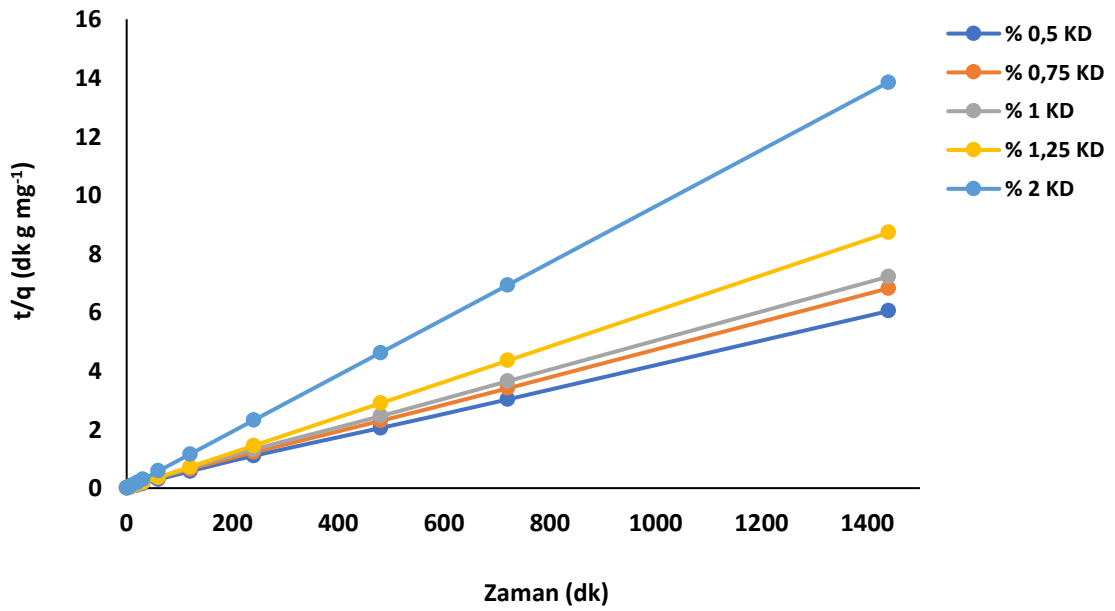
aynı zamanda bor uzaklaştırmanın $Mg(OH)_2$ ile basit bir adsorpsiyondan daha fazlasını barındırdığını belirtmişlerdir. Bor artımın çok kısa karıştırma süresi içinde gösterdikleri performans nedeniyle en etkili kalsine dolomit miktarları %1, %1,25 ve %2 oranları olmuştur. %1,25 oranı şimdiye kadar deneyleri gerçekleştirilen kalsine dolomit dozaj denemelerinin karıştırma süresi ve arıtım performansı yönünden bakıldığında optimumdur. Buna karşın %2 dolomit kullanımı ile 1 dakika içerisinde bu değer yaklaşık 300 ppm'e inmiş, tüm deney sürecinde yaklaşık olarak bu seviyede kalmıştır ancak adsorban kullanımının daha az olmasından dolayı %1,25 oranı optimum olma durumunu korumaktadır. Elde edilen deney sonuçları, Sasaki vd.'nin (2016) dolomit vb. ile sentetik bor çözeltileri kullanarak yaptıkları çalışmanın sonuçlarına paralel olmuş, kalsiyum iyon derişimi zamanla artarken magnezyum iyon derişimi hızla azalmıştır. İyonların derişimlerinde meydana gelen bu derişimler, $Ca(OH)_2$ 'nin ve $Mg(OH)_2$ 'nin sulu ortam çözünürlüklerinin yanı sıra bu iyonların ortamdaki mevcut diğer anyonlar ile etkileşim süreci ile de ilişkili olabilir.



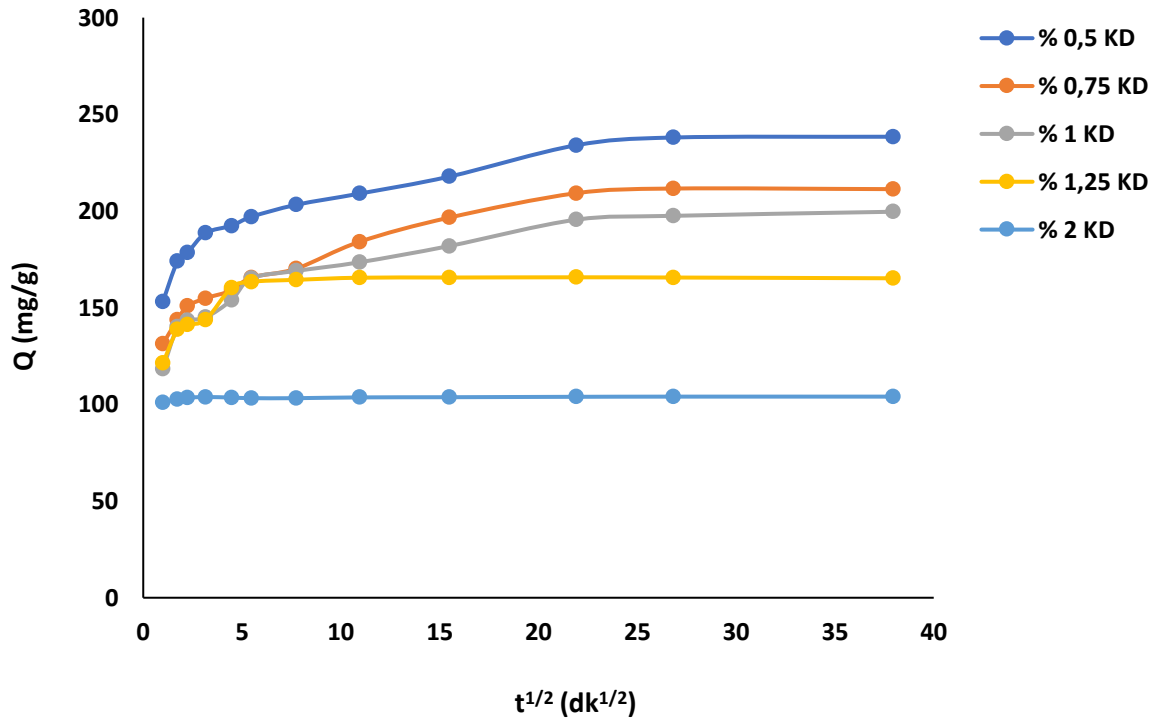
Şekil 3.8. Farklı kütle oranlarındaki KD örneğinin bor adsorpsiyonunun zamanla derişimi.



Şekil 3.9. Bor adsorpsiyonu için Lagergren-birinci-derece grafikler.



Şekil 3.10. Bor adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-derece grafikler.



Şekil 3.11. Bor adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon grafikleri.

Çizelge 3.3. Kalsine dolomit bor adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler.

KD-1100 oranı %	Q_d (mg/g)	Lagergren-birinci-derece			Yalancı-ikinci-derece			Partikül içi difüzyon		
		k_1 (dk ⁻¹)	Q_1 (mg/g)	R_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	Q_2 (mg g ⁻¹)	R_2^2	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R_p^2
0,5	234	0,0069	65,8	0,534	0,025	239	0,999	8,55	155	0,835
0,75	209	0,0080	73,2	0,711	0,026	212	0,999	6,69	131	0,889
1	196	0,0074	61,6	0,595	0,028	200	0,999	8,54	119	0,864
1,25	166	0,0274	21,6	0,763	0,146	165	0,999	8,69	119	0,921
2	104	0,0097	3,9	0,160	0,214	104	0,999	1,238	100	0,877

Çizelge 3.3 incelendiğinde, Lagergren-birinci-dereceden kinetik model için elde edilen korelasyon katsayısı (R_1^2) değerlerinin düşük olduğu, yalancı-ikinci-dereceden kinetik model için elde edilen korelasyon katsayısı (R_2^2) değerlerinin ise bütün KD oranları için 0,999 olduğu görülmektedir. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele göre hesaplanan hız sabitleri (k_2), KD oranı arttıkça artarken, bu modele göre hesaplanan maksimum adsorplanan madde miktarları (Q_2) azalmaktadır. Ayrıca çalışılan bütün KD oranları için Q_2 değerlerinin deneysel olarak bulunan Q_d değerleri ile uyumlu olması, KD üzerine bor adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci-dereceden olduğunu desteklemektedir.

Bor adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeline göre çizilen grafikler (Şekil 3.11) incelendiğinde, %0,5; 0,75; 1 ve 1.25 oranları için 30 dk ve %2 KD oranı için 10 dk'ya kadar olan süreçte doğrusallık elde edilmiş, ($R_p^2 > 0,8348$), bu sürelerden sonra bir plato gözlenmiştir. Doğrusal kısım partikül içi difüzyondan, plato ise denge durumundan kaynaklanmaktadır. Doğrunun orijinden geçmemesi ise hız belirleyen basamak için partikül içi difüzyon modelinin uygun olmadığını göstermektedir.

Sonuç olarak, çalışılan tüm KD oranları için adsorpsiyon süreci yalancı-ikinci-derece kinetik modele (Şekil 3.10) uymakla birlikte, partikül içi difüzyonun da adsorpsiyon dengesinin oluşması süresince etkili olabileceği düşünülmektedir.

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmanın temel amacı endüstriyel atık sulardan bor arıtımıdır. Bu doğrultuda arıtım için dolomit cevheri kullanılmıştır. Dolomitin uygun adsorban özelliklerini kazanabilmesi için ısıtım işlemi uygulanmış ve elde edilen kalsine dolomit örneklerine karakterizasyon işlemleri uygulanarak özellikleri incelenmiştir. Adsorpsiyon süreci için en uygun adsorban olduğuna karar verilen KD-1100 ile, farklı adsorban dozajları ile bor içeren atık suya adsorpsiyon süreçleri uygulanmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular aşağıda paylaşılmıştır:

- Dolomit cevheri 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200°C’de ayrı ayrı ısıtım işlemine tabi tutulmuştur. Isıtım işlemi sonucu elde edilen kalsine dolomit örnekleri XRD analizi ile incelendiğinde dolomitin yapısında bulunan karbonat türlerinin 900°C ve üzeri sıcaklıklarda tamamen bozunduğu ve CaO ile MgO bileşiklerinin oluştuğu görülmüştür.
- SEM görüntüleri de XRD sonuçlarını onaylar nitelikte olmuş, 900°C’lik kalsinasyon sıcaklığına kadar ciddi anlamda değişen yüzey morfolojisi, 1000°C ve üzerindeki kalsinasyon sıcaklıkları için benzer olmuştur.
- Artan kalsinasyon sıcaklığı ile KD’lerin yüzey alanları artmıştır. Düşük kalsinasyon sıcaklıklarında mikrogözenek oluşumu gözlenmezken, KD-900 ve KD-1000’de mikrogözeneklerin toplam BET yüzey alanına katkısı sırasıyla %56 ve %28; toplam gözenek hacmi ise sırasıyla 0,02631 cm³/g ile 0,02846 cm³/g olmuştur. 1000°C ve yukarıdaki sıcaklıklarda BET yüzey alanındaki artışa karşın mikrogözenek oluşumundaki düşüş dikkat çekicidir. KD-1000 için mikrogözeneklerin toplam yüzey alanına katkısı %28’e düşmüş, sıcaklığın daha da artmasıyla neredeyse %2 seviyelerine inmiştir.
- Aktivite testleri artan sıcaklık ile kalsine dolomit örneklerinin aktivitelerinin arttığını, fakat 1200°C’de aktivitenin düştüğünü göstermiştir. Aktivite testleri sonucu en uygun adsorbanın KD-1100 olduğu sonucuna varılmıştır.
- Farklı kütle oranlarında KD-1100 örneği ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde %1,25 oranı ile yaklaşık %85 oranında giderim sağlanmıştır, 2400 ppm olan başlangıç bor derişimi 310 ppm’e düşürülmüştür.
- Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 104-234 mg/g arasında değişmiştir.

- Artan adsorban miktarı ile birlikte adsorpsiyon dengesine ulaşma süresi kısalmış, yalancı-ikinci-derece hız sabitinin değeri artmıştır. Adsorpsiyon süreçleri genel anlamda yalancı-ikinci-derece kinetik modele uymakla birlikte, adsorpsiyon dengesine ulaşılması aşamasında partikül içi difüzyonun da etkin olduğu görülmüştür.
- %1,25 ve %2 adsorban dozajlamaları en etkin bor giderimini sağlamakla birlikte, yaklaşık aynı giderim oranı elde edilmiştir. Bu nedenle fayda-maliyet kriterleri dikkate alındığında çalışılan deney koşulları için optimum dozajlamanın %1,25 olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmanın devamı niteliğinde, gelecekte gerçekleştirilecek çalışmalar için aşağıdaki hususlar önerilebilir:

- Daha dar sıcaklık aralıkları ile kalsinasyon süreçleri gerçekleştirilerek adsorpsiyon deneyleri yürütülebilir.
- Farklı sıcaklık koşullarında adsorpsiyon süreçleri incelenebilir.
- Farklı pH değerlerinde adsorpsiyon deneyleri yürütülebilir.
- KD'ler arıtım performanslarını arttırmak amacı ile farklı adsorbanlar ile harmanlanabilir veya yüzey modifikasyonuna tabi tutulabilirler.
- KD ile ön giderim yapılmış yüksek bor derişimli su örnekleri ikincil bir yöntemle yeniden muamele edilerek daha da düşük bor derişimlerine düşülebilir.
- Arıtım sonrası atık olarak elde edilen bor içelikli kalsine dolomit örneğinin tekrar arıtımda kullanılması için rejenerasyon işlemleri uygulanabilir ve tekrar arıtım performansı incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Aguilar, M.I., Saez, J., Llorens, M., Soler, A., Ortuno, J.F. (2002). Nutrient removal and sludge production in the coagulation–flocculation process. *Water Research*, **36**, 2910-2919.
- Affam, A.C., Wong, C.C., Seyam, M.A.B., Matt, C.A.A.F., Sumbai, J.L.A., Evuti, A.M. (2018). Preparation, characterization and adsorption study of granular activated carbon/iron oxide composite for the removal of boron and organics from wastewater. *E3S Web of Conferences*, **34**, 02006.
- Ali, I. ve Jain, C.K., (2005). Wastewater treatment and recycling technologies. J. Lehr ve J. Keeley (editörler), *Water Encyclopeia*, (s. 808-814). U.S.A.: Wiley-Interscience.
- Al-Malack, M.S., Abuzaid, N.S., El-Mubarak, A.H. (1999). Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory. *Water Research*, **33**, 521–529.
- Aksungur, N. ve Firidin, Ş. (2008). Su kaynaklarının kullanımı ve sürdürülebilirlik. *SUMAE Yunus Araştırma Bülteni*, 8-2.
- Buluttekin, M.B. (2008). Bor maden ekonomisi: Türkiye'nin dünya bor piyasasındaki yeri. 2. *Ulusal İktisat Kongresi*, 1-36.
- Brown, P.H., Bellaloui, N., Wimmer, M.A., Bassil, E.S., Ruiz, J., Hu, H., Pfeffer, H., Dannel, F., Romheld, V. (2002). Boron in plant biology. *Plant Biology*, **4(2)**, 205-223.
- Blevins, D.G. ve Lukaszewski, K.M. (1998). Boron in plant structure and function. *Annual Review Plant Physiology and Plant Molecular Biology*. **49**, 481-500.
- Bolanos, L., Lukaszewski, K., Bonilla, I., Blevins, D. (2004). Why Boron?. *Plant Physiology and Biochemistry*. **42**, 907-912.
- Bai, Y.S. ve Hunt, C.D. (1996). Dietary boron enhances efficacy of cholecalciferol in broiler chicks. *Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, **9**, 117-132.
- Bektaş, N., Öncel, S., Akbulut, H.Y., Dimoglo, A. (2004). Removal of boron by electrocoagulation. *Environmental Chemistry Letters*, **2 (2)**, 51-54.
- Beker, Ü. (1986). Kızıldere jeotermal atık sularında iyon değıştiriciler ile bor giderilmesi rejenerasyon koşulları. *İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, 7-11.
- Başkan, M.B. ve Atalay, N. (2014). İçme ve sulama sularında bor kirliliğı ve bor giderme yöntemleri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **20 (3)**, 78-84.

- Ben Amor, T., Dhaouadi, I., Lebeau, B., Tlili, M., Amor, M.B. (2014). Synthesis, characterization and application of glucamine-modified mesoporous silica type SBA-15 for the removal of boron from natural water. *Desalination*, **351**, 82-87.
- Bouguerra, W., Mnif, A., Hamrouni, B., Dhahbi, M. (2008). Boron removal by adsorption onto activated alumina and by reverse osmosis. *Desalination*, **223**, 31-37.
- Chairat, M., Rattanaphani, S., Bremner, J. B., and Rattanaphani, V. (2008). Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton. *Dyes and Pigments*, **76**, 435-439.
- Chesters, J.H. (1973). Steelplant refractories: testing, research and development, *The United State Com., Sheffield*.
- Chieng, H.J., Chong, M.F. (2013). Boron adsorption on palm oil mill boiler (POMB) ash impregnated with chemical compounds. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **52**, 14658-14670.
- Choi, W.W., ve Chen, K.Y. (1979). Evaluation of boron removal by adsorption on solids. *American Chemical Society*, **13**, 189-196.
- Çengeloğlu, Y., Tor A., Arslan G., Ersoz M., Gezgin S. (2007). Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 412-417.
- Çengeloğlu, Y., Arslan, G., Tor, A., Kocak, I., Dursun, N. (2008). Removal of boron from water by using reverse osmosis. *Separation and Purification Technology*, **64**, 141-146.
- Can, B.Z., Ceylan, Z., Kocakerim, M.M. (2012). Adsorption of boron from aqueous solutions by activated carbon impregnated with salicylic acid: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination Water Treatment*, **40**, 69-76.
- Demirtaş, A. (2010). Bor'un insan beslenmesi ve sağlığı açısından önem. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **41**, 75-80.
- Dominguez-Tagle, C., Romero-Ternero, V.J., Delgado-Torres, A.M. (2011). Boron removal efficiency in small seawater Reverse Osmosis systems. *Desalination*, **265**, 43-48.
- Ersan, H.Y. ve Pınarbaşı, S. (2011). Boron removal by glucamine-functionalized hydrogel beads in batch fashion. *Journal Applied Polymer Science*, **121**, 1610-1615.

- Eren, F. (2013). *İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltiden ve atık sudan sülfat gideriminin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Erdoğan, N. ve Yıldız, R. (1995), Magnezit ve bazik refrakter malzeme teknolojisi, *Lale Ofset*, Kütahya.
- Erdem, B. (2010). *Heterohalkalı aromatik bileşiklerin doğal killere adsorpsiyonunun incelenmesi*, Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- Faust, S. ve ALY, O. M. (1980). Chemistry of water treatment butter worth publishers, USA, 717s.
- Faures, J.M., Svendsen, M. Turral, D. (2007). Reinventing irrigation in molden water for food, water for life: a comprehensive assessment of water management in agriculture earthscan. *International Water Institute*.
- Fakı, A. (2007). *Reaktif tekstil boyarmaddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ferreira, O. P., Gomes de Moraes, S., Duran, N., Cornejo, L., Luiz Alves, O., (2006). Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds. *Chemosphere*, **62**, 80-88.
- Fort, D.J., Stover, E.L., Strong, P.L., Murray, F.J., Keen, C.L. (1999). Chronic feeding of a low boron diet adversely affects reproduction and development in *Xenopus laevis*. *Journal of Nutrition*, 2055–2060.
- Guan, Z., Lv, J., Bai, P., Guo, X. (2016). Boron removal from aqueous solutions by adsorption. *Desalination*, **383**, 29–37.
- Goldbach, H.E. and Wimmer, M.A. (2007). Boron in plants and animals: is there a role beyond cell-wall structure. *Journal Plant Nutrition Soil Science*, **170**, 39-48.
- Glueckstern, P. and Priel M. (2003). Optimization of boron removal in old and new SWRO systems. *Desalination*, **156 (1-3)**, 219-228.
- Garcia-Soto, M. and Camacho, E.M. (2006). Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide. *Separation and Purification Technology*, **48**, 36-44.
- Güney, A. (1999). Türkiye dolomit envanteri, Yurt Madenciligi Geliştirme Vakfı, *İstanbul Maden İhracatçıları Birliği*, İstanbul.
- Harite, Ü. (2008). *Pamukta bor toksisitesine dayanıklılık*. Yüksek Lisans Tezi, Aydın: Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi.

- Hilal, N., Kim G.J., Somerfield C. (2011). Boron removal from saline water: a comprehensive review. *Desalination*, **27**, 23-35.
- Ho, Y. S., and Ofomaja, A. E. (2006). Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials*, **129**, 137-142.
- Hameed, B. H., and Daud, F. B. M. (2008). Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea Brasiliensis seed coat. *Chemical Engineering Journal*, **139**, 48-55.
- Hunt, C.D. and Nielsen, F.H. (1982). Interaction between boron and cholecalciferol in the chick. Australian Academy of Science, 597-600.
- Hunt, C.D. (2003). Dietary boron: an overview of the evidence for its role in immune function. *Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, **16**, 291-306.
- Halim, A.A., Roslan, N.A., Yaacub, N.S., Latif, M.T. (2013). Boron removal from aqueous solution using curcumin-impregnated activated carbon. *Sains Malaysiana*, **42**, 1293-1300.
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., McKay, G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and Purification Methods*, **29**, 189-232.
- Irawan, C., Liu J.C., Wu C.C. (2011). Removal of boron using aluminum-based water treatment residuals (Al-WTRs). *Desalination*, **276**, 322-327.
- İpekoğlu, Ü. ve Polat M. (1987). Bor endüstrisine genel bakış, Madencilik, TMMOB. *Maden Mühendisleri Odası Yayını* Ankara.
- Kluczka, J., Trojanowska, J., Zołotajkin, M. (2015). Utilization of fly ash zeolite for boron removal from aqueous solution. *Desalination Water Treatment*, **54**, 1839-1849.
- Kabay, N., Sarp, S., Yuksel, M., Arar, Ö., Bryjak, M. (2007). Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins. *Reactive and Functional Polymers*, **67**, 1643-1650.
- Kabay, N., Bryjak, M., Hilal, N. (2015). *Boron Separation Processes*. Amsterdam: Elsevier.
- Karahan S., Yurdakoc M., Seki Y., Yurdakoc K. (2006). Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, **293** (1), 36-42.

- Koby, M. (2001). *Su ve atık su arıtımında proses kimyası*. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli: Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kırıçoğlu, S. (1999). *Endüstriyel atık sular ve termal sulardan iyon değişimi yöntemi ile bor giderimi*. Yüksek Lisans Tezi. Erzurum: Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kurt, C.H. (2010). *Dolomit cevherinin kalsinasyon karakteristiklerinin belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kehal, M., Reinert, L., Maurin, D., Bontignies, J. L., Ohashi, F., Mennour, A., Daclaux, L. (2008). The trapping of B from water by exfoliated and functionalized vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, **56** (4), 453-460.
- Kar, H. (2010). *Styrax officinalis L. maki bitkisi tohumlarından aktif karbon üretimi ve Cr (VI) iyonu sorpsiyonunun incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Konya: Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kıpçak, İ. ve Özdemir, M. (2012). Removal of boron from aqueous solution using calcined magnesite tailing. *Chemical Engineering Journal*, **189-190**, 68-74.
- Kuzvart, M. (1984). *Industrial minerals and rocks*. Elsevier, New York.
- Köse, T.E., Demiral, H., Öztürk, N. (2011). Adsorption of boron from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive bagasse. *Desalination Water Treatment*, **29**, 110-118.
- Kluczka, J., Ciba, J., Trojanowska, J., Zolotajkin, M., Turek, M., Dydo, P. (2007). Removal of boron dissolved in water. *Environmental Progress*, **26**, 71-77.
- Lin, J.Y., Shih, Y.J., Chen, P.Y., Huang, Y.H. (2016). Precipitation recovery of boron from aqueous solution by chemical oxo-precipitation at room temperature. *Applied Energy*, **164**, 1052-1058.
- Magara, Y., Tabata, A., Kohki, M., Kawasaki, M., Hirose, M. (1998). Development of boron reduction system for seawater desalination. *Desalination*, **118**, 25-34.
- Man, H.C., Chin, W.H., Zadeh, M.R., Yusof, M.R.M. (2012). Adsorption potential of unmodified rice husk for boron removal. *Bioresources*, **7**, 3810-3822.
- Masindi, V., Gitari, M.W., Tutu, H., Debeer, M. (2016). Removal of boron from aqueous solution using magnesite and bentonite clay composite, *Desalination Water Treatment*, **57**, 8754-8764.

- Mete, Z. ve Tanışan, H.H. (1988). *Seramik ve teknoloji uygulaması*. Söğüt: Birlik Matbaası.
- Nasef, M.M., Nallappan, M., Ujang, Z. (2014). Polymer-based chelating adsorbents for the selective removal of boron from water and wastewater: A review. *Reactive and Functional Polymers*, **85**, 54-68.
- Noble, (1999). *Membrane separation and technology*, Amsterdam: Elseiver.
- Nielsen, F.H., Stoecker, B.J., Penland, J.G. (2007). Boron as a dietary factor for bone microarchitecture and central nervous system function. *Advances in Plant and Animal Boron Nutrition*, 277-290.
- Oladipo, A.A., Gazi, M. (2014). Fixed-bed column sorption of borate onto pomegranate seed powder-PVA beads: a response surface methodology approach. *Toxicological and Environmental Chemistry*, **96**, 837-848.
- Oğuz, T. C. (2015). *İçme suyu arıtımında yaygın olarak karşılaşılan su kalite problemleri ve arıtımı için çözüm önerileri*. Uzmanlık Tezi. Ankara: T. C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı.
- Öktem, U., Aksoy, A. (2014). *Türkiye su riskleri raporu*.
- Öznur, K., Müge, A., Eroğlu, A.E., Shahwan, T., Artok, L., Ni, C. (2005) Synthesis, characterization and application of a novel sorbent, glucamine-modified MCM-41, for the removal/preconcentration of boron from waters. *Analytica Chimica Acta*, **547**, 31-41.
- Öztürk, N. and Kavak, D. (2004). Boron removal from aqueous solutions by adsorption on waste sepiolite and activated waste sepiolite using full factorial design. *Adsorption*, **10**, 245-257.
- Öztürk, N. and Kavak, D. (2005). Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, **127**, 81-88.
- Polowczyk, I., Ulatowska, J., Kozlecki, T., Bastrzyk, A., Sawinski, W. (2013). Studies on removal of boron from aqueous solution by fly ash agglomerates. *Desalination*, **310**, 93-101.
- Polat, O. (1986). *Türkiye'de ve dünyada bor ve bor teknolojisi uygulamalarının araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Polat, H., Vengosh, A., Pankratov, I., Polat, M. (2003). A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash. *Desalination*, **164**, 173-188.

- Roskill (2010). Boron: global industry markets and outlook, Twelfth Edition, *Roskill Information Services Ltd.*
- Reid, R. (2007). 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*.
- Reinert, L., Ohashi, F., Kehal, M., Bantignies, J.L., Goze-Bac, C., Duclaux, L. (2011). Characterization and boron adsorption of hydrothermally synthesised allophones. *Applied Clay Science*, **54**, 274-280.
- Sasaki, K., Qiu, X., Hosomomi, Y., Moriyama, S., Hirajima, T. (2013). Effect of natural dolomite calcination temperature on sorption of borate onto calcined products. *Microporous and Mesoporous Materials*, **171**, 1-8.
- Seki, Y., Seyhan, S., Yurdakoc, M. (2006). Removal of boron from aqueous solution by adsorption on Al₂O₃ based materials using full factorial design. *Journal of Hazardous Materials*, **138**, 60-66.
- Simonnot, M.O., Castel, C., Nicolaï, M., Rosin, C., Sardin, M., Jauffret, H. (2000). Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is the treatment really selective. *Water Research*, **34**, 109-116.
- Spears, J.W., Armstrong, T.A. (2007). 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*.
- Sönmez, N.A. (2014). *Sulardan adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi*. Yüksek Lisans Tezi. Denizli: Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Strydom C.A., Merwe E.M., Aphane, M.E. (2005). The effect of calcining conditions on the rehydration of dead burnt magnesium oxide using magnesium acetate as a hydrating agent. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **80**, 659-662.
- Şimşek, E.B., Beker, U., Senkal, B.F. (2014). Predicting the dynamics and performance of selective polymeric resins in a fixed bed system for boron removal. *Desalination* **349**, 39-50.

- Taniguchi, M., Kurihara, M., Kimura, S. (2001). Boron reduction performance of reverse osmosis seawater desalination process. *Journal of Membrane Science*, **183**, 259-267.
- USIAD, (2007). *Ulusal Su İhtiyacı Politikamız*, İstanbul.
- Ünlü, M.Ü., Bilen, M., Gürü, M. (2011). Kütahya-Emet bölgesi yeraltı sularında bor ve arsenik kirliliğinin araştırılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **26**, (4), 753-760.
- WWF (2012) Living Planet Report.
- Wang, N., Wei, R. Q., Cao, F.T., Liu, X.N. (2012). Synthesis of a new acetyl-meglumine resin and its adsorption properties of boron. *Chemical Journal Chinese Universities*, **33**, 2795-2800.
- Wang, B., Guo, X., Bai, P. (2014). Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions – A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **444**, 338-344.
- Xiao, Y.K., Liao, B.Y., Liu, W.G., Xiao, Y., Swihart, G.H. (2003). Isotopic fraction of boron in growing corals and its palaeoenvironmental implication. *Chinese Journal Chemistry*, **21**, 1073-1079.
- Yılmaz, A.E., Boncukçuoğlu, R., Yılmaz, M. T., Kocakerim, M. M. (2005). Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor. *Journal of Hazardous Materials*, **B117**, 221-226.
- Yılmaz, A.E., Boncukçuoğlu, R., Kocakerim, M.M. (2007). A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution. *Journal of Hazardous Materials*, **149**, 475-481.
- Yoshimura, K., Miyazaki, Y., Ota, F., Matsuoka, S., Sakashita, H. (1998). Complexation of boric acid with the N-methyl-D-glucamine group in solution and in crosslinked polymer. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **94**, 683-689.
- Yüksel, S. and Yürüm, Y. (2010). Removal of boron from aqueous solutions by adsorption using fly ash, Zeolite and Demineralized Lignite. *Separation Science and Technology*, **45**, 105-115.

Zhu, J., Ye, N., Liu, J., Yang, J. (2012). Evaluation on hydration reactivity of reactive magnesium oxide prepared by calcining magnesite at lower temperatures. *American Chemical Society*, **52**, 6430-6437.

http 1: www.cevreonline.com

http 2: www.cevreportal.com

http 3: www.boren.gov.tr

http 4: www.etimaden.gov.tr

http 5: www.kimyaca.com

http 6: www.netzsch-thermal-analysis.com

http 7: www.baseline-earth.eu



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Aysun Gençtürk
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Çorlu/1991
E-posta : gencturkaysun@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi/Kimya Bölümü
2010-2016

İş Deneyimleri:

Firma Entekno Endüstriyel Teknolojik Nano Malzemeler A.Ş.
Pozisyon Araştırmacı (2016-2018)
Yönetim Sistemleri Uzman Yardımcısı (2018-2019)

Proje:

1804F089 no'lu “Endüstriyel atık sulardan bor arıtımı” konu başlıklı BAP projesi.