

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



**BOR İÇEREN SULARDAN PUROLİTE S 108 REÇİNESİ
KULLANARAK BOR GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA KORKMAZ

BALIKESİR, EYLÜL - 2011

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



**BOR İÇEREN SULARDAN PUROLİTE S 108 REÇİNESİ
KULLANARAK BOR GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA KORKMAZ

BALIKESİR, EYLÜL - 2011

KABUL VE ONAY SAYFASI

MUSTAFA KORKMAZ tarafından hazırlanan "BOR İÇEREN SULARDAN PUROLİTE S 108 REÇİNESİ KULLANARAK BOR GİDERİMİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 19.10.2011 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

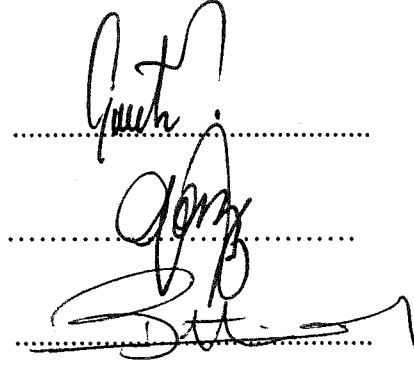
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Cengiz ÖZMETİN

Üye
Yrd. Doç. Dr. Gamze ARIKIL

Üye
Yrd. Doç. Dr. Burhanettin FARİZOĞLU


.....
.....
.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Hilmi NAMLI

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2010/11 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

BOR İÇEREN SULARDAN PUROLİTE S 108 REÇİNESİ KULLANARAK BOR GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA KORKMAZ

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. CENGİZ ÖZMETİN)

BALIKESİR, EYLÜL - 2011

Borun jeotermal atıksu ve bor türevleri üretim tesislerinden deşarj edildiği bölgelerde neden olduğu kirlilik oldukça önemlidir çünkü yüksek seviyedeki bor insan, hayvan ve bitkilere zararlıdır. Yapılan çalışmada sentetik atıksudan bor giderimi iyon değişim metodu ile Purolite S 108 isimli bor reçinesi kullanılarak incelenmiştir. Sentetik atıksudan bor giderimine pH, konsantrasyon, sıcaklık, reçine miktarı, karıştırma hızı ve rejenerasyon sayısının etkisi araştırılmıştır. Bor giderim verimi artan pH ve reçine miktarı ile artmıştır fakat artan sıcaklık ve konsantrasyonla azalmıştır ancak karıştırma hızı ile de değişmemiştir. Reçinenin klor formuna kıyasla, rejenerasyon sonrası reçine kapasitesi reçine NaOH ile nötralize edildiği için artmış ve üçüncü rejenerasyondan sonra azalmaya başlamıştır. Elde edilen verilerin yalancı birinci merteye ve yalancı ikinci merteye kinetik modellerine uyumu incelenmiştir. Verilerin yalancı ikinci merteye kinetik modeline uyduğu görülmüştür. Bu nedenle yalancı ikinci merteye kinetik modeline bağlı olarak deneysel bir kinetik model geliştirilmiştir. Yapılan hesaplamalardan prosesin aktivasyon enerjisinin 36,812 kJ/mol olduğu ve Arrhenius sabitinde $42,802 \times 10^3$ olduğu bulunmuştur. Prosesin aktivasyon enerjisinin 20 kJ/mol den büyük olması kimyasal reaksiyon kontrollü bir etkileşime işaret etmektedir. Sonuç olarak Purolite S 108 isimli bor reçinesinin parametrelere bağlı olmak koşulu ile maksimum kapasitesi 9,31 mg/g olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Bor Giderimi, İyon Değişimi-Kompleksasyon, Purolite S 108, Kinetik, Modelleme

ABSTRACT

BORON REMOVAL FROM BORON CONTAINING WATERS USING PUROLITE S 108 RESIN

MSC THESIS

MUSTAFA KORKMAZ

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

(SUPERVISOR: PROF. DR. CENGİZ ÖZMETİN)

BALIKESİR, SEPTEMBER 2011

Boron contamination in the regions where boron is discharged from fertilization, geothermal waters and boron derivatives production industries is extremely important because high levels of boron has a toxic effect onto human, animals and plants. In the study, boron removal from synthetic wastewater was investigated by ion exchange method using specific boron resin Purolite S 108. The effects of pH, concentration, temperature, resin amount, stirring speed and resin regeneration number on boron removal from synthetic wastewater was investigated. The extent of boron removal increased with increasing pH and resin amount but decreased with increasing temperature and concentration hardly did not change with stirring speed. Comparison with the chloride form of the resin, after regeneration, resin capacity increased due to neutralization of the resin with NaOH and decreased after third regeneration. The fitness of obtained data to the pseudo first order and pseudo second order kinetic models was examined. Data obtained followed the pseudo second order kinetic model. Therefore, an empirical model based on pseudo second order kinetical model was developed. Activation energy and Arrhenius constant was calculated as 36.812 kJ/mol and 42.802×10^3 . The value of activation energy higher than 20 kJ/mol indicated chemical reaction controlled proces. As a result, depending on experimental parameters maximum capacity of Purolite S 108 resin was calculated as 9.31 mg/g.

KEYWORDS: Boron Removal, Ion Exchange-Complexlation, Purolite S 108, Kinetic, Modelling

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
ÖNSÖZ	vi
1.GİRİŞ	1
1.1 Borun Tarihçesi.....	2
1.2 Bor Yataklarının Oluşum Evreleri ve Dağılımı.....	4
1.3 Bor Cevherlerinin Zenginleştirilmesi.....	5
1.3.1 Kalsinasyon ve Dekriptasyon Yöntemi.....	5
1.3.2 Triyaj Yöntemi.....	6
1.3.3 Flotasyon Yöntemi.....	6
1.3.4 Sıvı-sıvı Ekstraksiyon Yöntemi.....	6
1.3.5 Gravite Yöntemi.....	6
1.4 Boratların Farklı Ortamlardaki Çözünürlüğü ve Ülkemizde	7
Bor Bileşiklerinin Üretimi	
1.5 Bor Bileşiklerinin Üretiminden Kaynaklanan Atıklarının	18
Değerlendirilmesi	
1.6 Borun Çevresel ve Sağlık Etkileri.....	19
1.7 İyon Değişimi.....	20
1.7.1 İyon Değiştiriciler.....	20
1.7.1.1 Kil Mineralleri veya Silikat Türü (İnorganik).....	20
İyon Değiştiriciler	
1.7.1.2 Organik İyon Değiştiriciler.....	23
1.8 İyon Değişimi ile Atık Sulardan Bor Giderimini Amaçlayan.....	27
Yapılmış Bazı Çalışmalar	
2. MATERYAL VE METOT	30
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
3.1 Reçine Miktarının Bor Giderim Yüzdesine Etkisi.....	34
3.2 Ortam pH'sının Bor Giderim Yüzdesine Etkisi.....	36
3.3 Bor Konsantrasyonunun Bor Giderim Yüzdesine Etkisi.....	38
3.4 Çözelti Sıcaklığının Bor Giderim Yüzdesine Etkisi.....	40
3.5 Karıştırma Hızının Bor Giderim Yüzdesine Etkisi.....	42
3.6 Reçine rejenerasyonu ve rejenerasyon sayısı.....	44
3.7 Sonuçların Kinetik İncelemesi.....	47
3.8 Prosesin Aktivasyon Enerjisinin Hesabı.....	51
3.9 Kinetik Verilerin Statistica 6.0 Programı ile Modellenmesi.....	52
4. SONUÇLAR	53
5. KAYNAKLAR	54

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Kolemanitten borik asit üretiminin akım şeması.....	17
Şekil 1.2: Stirenik anyon (A) ve kation (B) değiştirici reçinelerin üretim.... şekli.	25
Şekil 2.1: Deneysel sistem; 1. Cam Reaktör, 2. pH metre, 3. Termostat, 4. Mekanik Karıştırıcı	30
Şekil 2.2: Purolite S 108 ve borik asit arasındaki reaksiyon.....	32
Şekil 2.3: Reçinenin anyon değişim kapasitesi.....	33
Şekil 3.1: Artan reçine miktarı ile bor giderim yüzdesindeki değişim..... (pH:6,5; Karıştırma Hız:500 rpm; Konst:400 ppm; Sıcaklık:30 °C)	35
Şekil 3.2: Artan reçine miktarı ile reçine kapasitesindeki değişim	36
Şekil 3.3: Artan çözelti pH'sı ile bor giderim yüzdesindeki değişim..... (Reçine Miktarı: 16 g; Karış. Hızı:500 rpm; Konst:400 ppm;Sıcaklık:30 °C)	37
Şekil 3.4: Artan çözelti pH'sı ile reçine kapasitesindeki değişim	38
Şekil 3.5: Artan Bor konsantrasyonu ile bor giderim yüzdesindeki değişim.. (Reçine Miktarı: 16 g; Karıştırma Hız:500 rpm; pH: 6,5; Sıcaklık:30 °C)	39
Şekil 3.6: Artan bor konsantrasyonu ile reçine kapasitesindeki değişim	40
Şekil 3.7: Artan çözelti sıcaklığı ile bor giderim yüzdesindeki değişim..... (Reçine Miktarı: 16 g; Karıştırma Hız:500 rpm; pH: 6,5; Konst:400 ppm)	41
Şekil 3.8: Artan çözelti sıcaklığı ile reçine kapasitesindeki değişim	42
Şekil 3.9: Artan karıştırma hızı ile bor giderim yüzdesindeki değişim..... (Reçine Miktarı: 16 g; Sıcaklık:30 °C; pH: 6,5; Konst:400 ppm)	43
Şekil 3.10: Artan karıştırma hızı ile reçine kapasitesindeki değişim	44
Şekil 3.11: Reçine fazdan borun tekrar kazanılması ve optimum..... rejenerasyon zamanı	46
Şekil 3.12: Rejenerasyon sonrası reçine performansı..... (Reçine Miktarı: 16 g; Karıştırma Hız:500 rpm; pH: 6,5; Konst:400 ppm; Sıcaklık: 30 °C)	47
Şekil 3.13: Reçine kullanımı ile reçine kapasitesindeki değişim	47
Şekil 3.14: İyon değişimi prosesinin aktivasyon enerjisinin hesabı.....	51
Şekil 3.15: Deneysel t/qt değerleri ile tahmin edilen t/qt değerleri..... arasındaki korelasyon	52

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1: Bor minerallerinin oluşum evreleri.....	4
Tablo 1.2: Tarım ürünleri sulama sularındaki tölere edilebilir bor değerleri	19
Tablo 1.3: Tabaka kafesli alümina silikatların katyon değişim kapasiteleri	21
Tablo 2.1: Deneysel parametreler.....	30
Tablo 2.2: Purolite S 108 reçinesinin özellikleri ve yapısı.....	31
Tablo 2.3: Karmin metodu ile tipik kalibrasyon verileri.....	32
Tablo 3.1: Reçine miktarının bor giderimine etkisi.....	35
Tablo 3.2: Çözelti pH'sının bor giderimine etkisi.....	37
Tablo 3.3: Bor konsantrasyonunun bor giderimine etkisi.....	39
Tablo 3.4: Çözelti sıcaklığının bor giderimine etkisi.....	41
Tablo 3.5: Karıştırma hızının bor giderimine etkisi.....	43
Tablo 3.6: Reçine fazdan borun tekrar kazanılması.....	45
Tablo 3.7: Rejenerasyon sonrası reçine performansı.....	46
Tablo 3.8: Modellerin kinetik verilere uygulanması	50

ÖNSÖZ

Tezimin her aşamasında ilgi, destek ve yardımlarını gördüğüm tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Cengiz ÖZMETİN'e teşekkürlerimi sunmak istiyorum.

Deneysel çalışmalarım süresince anlayış ve desteklerinden dolayı değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Burhanettin FARİZOĞLU'na, Yrd. Doç. Dr. Ahmet GÜNAY'a, Doç. Dr. Lokman Hakan TECER'e ve kıymetli arkadaşlarım Araş. Gör. Süleyman UZUNER'e, Araş. Gör. Ali Kamil Yüksel'e, Kimya Mühendisi Mehmet Volkan DUMAN'a, Araş. Gör. Gökhan BÜYÜKKAHRAMAN'a ve Araş. Gör. Kerem DEMİRCİOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca ve meslek yaşamımda her zaman yanımda olan sevgili Babam Sadem KORKMAZ'a, Annem Şengül KORKMAZ'a, Kardeşlerim Özcan KORKMAZ ve Ramazan KORKMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, manevi desteklerini benden esirgemeyen çok kıymetli arkadaşlarım Emre KÖYLÜ'ye, Ersan GÜLEÇ'e, Furkan FERALAN'a, Mustafa Recep KÖYLÜ'ye ve Selim ŞENYÜREK'e teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Doğada 230'un üzerinde bor minerali bulunmaktadır. Fakat büyük oranda yatağa ve geniş kullanım alanına sahip olanları Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Pandermit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve Hidroborasittir ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Bor ürünleri, cam ve seramik sanayiinde, emaye ve seramik yapımında, yangın önleyici (geciktirici) maddelerin yapımında, sabun ve deterjan sanayiinde, metallurjide, gübrelerde ve nükleer uygulamalarda kullanılmaktadır.

Bor endüstrisinde oluşan atıklar katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Cevherin zenginleştirilmesi sonucunda oluşan düşük tenörlü atıklar düzenli bir şekilde depolanmaktadır ve literatürde, oluşan bu katı atıkların uygun sektörlerde değerlendirilebileceğini gösteren çalışmalar mevcuttur. Üretim sonrasında yüksek bor konsantrasyonuna sahip atık su oluşmaktadır ve bu atıksuyun bor konsantrasyonunun 1500 mg/L civarında olduğu bilinmektedir. Üretim esnasında oluşan gaz atıklar torba filtrelerle tutulmaktadır.

Yapılan çalışmalarda borun denek hayvanlarında mutajenik ve kanserojenik etkisinin olmadığı ayrıca tümör gelişimine de neden olmadığı bildirilmiştir. Dünya sağlık örgütüne göre günlük bor alımında tölere edilebilir limit 0.16 mg B/kg gün olarak bildirilmiştir. Borun fazla miktarda alımı mide bulantısı ile birlikte akut bor zehirlenmesine, baş ağrısına, isale, böbrek ağrısına ve ölümlere neden olmaktadır.

Madencilik faaliyetleri sırasında ortaya çıkan atıkların miktarlarının giderek artması, oluşan doğa tahribatı, hava, toprak ve su kirliliği ve ayrıca üretim sürecinde bor içerikli katı ve sıvı atıkların oluşması sektörden kaynaklanan başlıca çevre sorunlarıdır.

1.1 Borun Tarihçesi

Bor mineralleri yaklaşık olarak 4000 yıl öncesinden, Babiller döneminden bu yana bilinmektedir. Bor mineralleri Arapçada buraq ve Farsçada burah kavramı ile tanımlanmaktadır [1].

Boraks ilk olarak, 13. yüzyılda Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmiştir [2]. Borik asit (Sasolit) varlığı ilk olarak 1772 yılında İtalya'da Scany bölgesindeki sıcak su kaynaklarında [1] ve sonrasında 1828 yılında Francesca Lardoret tarafından İtalya'da Tuscany yakınlarındaki sıcak su kaynaklarında saptanmıştır. Bu bölgelerden elde edilen borik asit Avrupa pazarına sunulmuştur. Bor, element olarak ilk defa 1808'de Fransa'da Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur. Amerika'da ise ilk bor minerali 1852'de Şili'de (üleksit) ve 1959'da Nevada'da (kolemanit) keşfedilmiştir. 19. yüzyılın ortalarına kadar tüm dünya ihtiyacı buralardan sağlanmıştır. Ayrıca, 1852'de Arjantin'de üleksit yatakları keşfedilmiştir. 1864 yılında Kaliforniya'daki tuzlu göllerde borun varlığı saptanmış ve aralıklı üretime geçilmiştir [3]. 1892 yılında ise H. Moissan bor trioksiti magnezyum ile indirgeyerek % 96–98 saflıkta bor elde etmiştir [4]. 1909'da Weintraub BCl_3 'ü elektrik arkında bozundurarak %99 saflıkta bor elde etmiştir. Anadolu'daki bor cevherinin ise ilk olarak Romalılar tarafından keşfedildiği tahmin edilmektedir. Eskişehir-Kırka'da bulunan bor yataklarının yakınlarında Romalılara ait olduğu saptanan kalıntılar, o dönemlerde bu bor yatağının Romalılar tarafından işletildiğini göstermektedir [1].

Bununla birlikte Anadolu'da ilk bor madenciliği, 1865'te Balıkesir iline bağlı Susurluk'un 9 km güneyinde bulunan Aziziye'de kalsiyum boratın $Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$ (bulunduğu yöre ismiyle pandemitin) bir göçmen olan Henri Groppler ve Fransız mühendis Desmazes tarafından keşfiyle başlamıştır. Bölgedeki bor madenini işlemek üzere Compaigne Industrielle Desmazes isminde Fransız bir şirket kurulmuştur. Anadolu'daki mevcut bor yataklarının işletim hakkı yabancı şirketler tarafından birkaç kez el değiştirdikten sonra 1900'lü yılların başında tüm dünya bor piyasasını da elinde bulunduran bir İngiliz ve Amerikan ortaklığı olan Borax Consolidated Limited isimli şirkete geçmiştir [5].

Ülkemizde doğal kaynakların tespitine yönelik bilimsel çalışmaların yapılması için 1935 yılında Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü (MTA), madencilik, enerji üretimi ve dağıtımını yapmak üzere de Etibank kurulmuştur. MTA ekonomik değeri olan alanları bularak ilgili bakanlık kanalıyla Etibank'a devretmektedir ve Etibank da bu kaynakları işletmektedir [1].

1950 yılında Bigadiç'te, 1954'de Mustafa Kemal Paşa'da ve 1956'da Emet dolaylarında kolemanit yatakları, yine aynı dönemde Kırka'daki boraks yatağı ortaya çıkarılmıştır. Bu dönemde bor madenleri bireysel üreticiler tarafından da işletilmeye başlanmıştır. Borax Consolidated Limited, Türk Boraks Madencilik, Yakal Borasit Limited, Bortaş Türk Madencilik Şirketi, bu yıllarda bor rezervlerinde üretim yapan başlıca yerli ve yabancı şirketlerdir. Yabancı Sermaye Teşvik Yasası'nın 1954 yılında revize edilmesi sonrasında "Türk Boraks Madencilik A.Ş." adını alan "Borax Consolidated Limited", yeni yatakların da işletme haklarını alarak faaliyetini sürdürmüştür [1]. Etibank tarafından ilk bor ihracatı 1958 yılında gerçekleştirilmiş ve bu şekilde dünya pazarına girilmiştir. Ayrıca 1960'lı yılların başında bor madenciliği üzerine önemli yatırımlar yapılmaya başlanmıştır. 1968 yılında alınan bir Bakanlar Kurulu kararı ile yabancı şirketlerin imtiyazları devlete devredilerek, bor madenleri Etibank ve yerli şirketler tarafından işletilmeye devam etmiştir.

1978 yılını takip eden yıllar ülkemizde Etibank kanalı ile rafine ürün tesislerinin kurulmaya başlandığı yıllardır. Bu süre içinde yapılan gerek madencilik, gerekse rafine ürün üretimlerine yönelik yatırımlar üretim ve ihracat miktarlarında önemli artışlar yaratmıştır. Bor madenlerinin devlet eliyle aranması ve işletilmesi 01.10.1978 tarih ve 2172 sayılı yasa; 13.10.1983 tarih ve 2840 sayılı yasa ve son olarak 05.06.2004 tarih 25483 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan 5177 sayılı yasalar ile düzenlenmiştir. Bu doğrultuda bor rezervleri Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından işletilmeye devam etmektedir [5]. Buna göre Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü; Bigadiç Bor İşletmesi Müdürlüğü, Kestekelek Bor İşletmesi Müdürlüğü, Kırka Bor İşletmesi Müdürlüğü, Emet Bor İşletmesi Müdürlüğü ve Bandırma Bor ve Asit Fabrikası İşletmesi Müdürlüğü ile faaliyetine devam etmektedir.

1.2 Bor Yataklarının Oluşum Evreleri ve Dağılımı

Bor yataklarının doğada dağılımı izlenirse, borat yatakları yanardağ etkinliğinin egemen olduğu gölsel veya sığ iç denizel bölgelerde karşımıza çıkmaktadır. Bor minerallerinin oluşum evreleriyle ilişkin, çeşitli bölümlenmeler yapılmıştır. Bu bölümlenmeleri göz önüne alan ve ülkemiz borat yataklarında yapılmış gözlem ve bulguları da içeren sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir [6].

İç döngü bor mineralleşmeleri ekonomik açıdan önemsizdir ve ekonomik değeri olan bor yatakları başkalaşım ve dış döngü bor yataklarıdır. Bu yataklardan en önemlisi kimyasal çökeltme sonucu oluşan yataklardır. Ülkemiz borat yatakları bu türdür [6].

Oligosen sonu veya Miyosen başında karasal evredeki Batı Anadolu’da genişleme tektoniğinin etkisiyle graben ve çukurluklar oluşmuştur. Sonrasında bu oluşumlar alkalın göllere dönüşmüştür. Bor bu göl sularına, çevredeki volkanlardan çıkan sıcak kül, lapil v.b. malzemeler ile beslenmiştir. Göl sularında çökelen sıcak volkanik malzeme, göl sularının sıcaklığını arttırarak 40–70 °C civarına kadar yükseltilmiş ve alkalın göl suyunun etkisiyle de ayrışarak killere dönüşmüştür [6].

Tablo 1.1: Bor minerallerinin oluşum evreleri [6]

1. İç Döngü Oluşumları	2. Dış Döngü Oluşumları
a-) Pegmatitik evre bor mineralleri	a-) Karasal yataklar
b-) Hidrotermal evre bor mineralleri	i-) Güncel, kapalı yöre, geçici veya sığ alkalın göl suları ve borat yatakları
c-) Başkalaşım ürünü bor mineralleri	ii-) Gölsel, volkanik buğu, kimyasal çökelek borat yatakları
i-) Getirimli dokanak ornatması ve başkalaşımı bor mineralleri	iii-) Yeraltı suyu borat yatakları (önemsiz).
ii-) Bölgesel başkalaşım bor mineralleri	iv-) Kurak yöre yamaç veya bataklık borat yatakları ve tuzları
iii-) Yaşlı karasal yatakların başkalaşımı sonucu oluşan bor mineralleri	b-) Denizel tortul yatakları
iv-) Sıcak su ve buğulardan çökelen bor mineralleri	

Durgun göl suyu pH'sının 8,5–11 ve sıcaklığın 40–70 °C arasında değerlere ulaştığı koşullarda, polimerizasyon yoluyla borat çökmesi gerçekleşmiştir. İlk çökelen boratlar, katyon dengesine bağlı olarak Na, Ca veya Na-Ca boratlardan en yüksek su molekülü içerenlerdir. $Na_2O/CaO > 1$ ise Na'lu boratlar önce çökler. Aksi durumda Ca'lu boratlar önce çökmektedir [6,7]. Kalın borat yataklarının oluşması için bor beslenmesi, göl tabanı çökme hızı ve buharlaşma hızının uyumlu olması gerekir [6,8]. Borat mineralleri içeren taban çökellerinin kalınlığı arttıkça, gömülme sürecinde boşluk suları atılması ve susuzlaşma gerçekleşmiştir ve yeni koşullarda dengede kalamayan borat mineralleri çözünerek daha duraylı minerallere dönüşmüştür. Kolemanit ve kernit böyle oluşmuştur [6,7–9].

Kısacası bor yatakları genellikle volkanik hareketlerin egemen olduğu kurak yörelerde oluşmuştur. En sık rastlanan bor oluşumları evaporit tipi yataklardır ve fay hatları ile çatlaklar boyunca ilerleyen borca zengin magmatik getirimlerin kapalı bir göl sisteminde, mevcut Na, Ca ve Mg iyonlarıyla etkileşerek çökelmeleri sonucu oluşmuştur. ABD ve Türkiye'de büyük ve önemli bütün bor yatakları bu genel kurala uygun olarak oluşmuştur [10].

1.3 Bor Cevherinin Zenginleştirilmesi

Bor cevherlerinin zenginleştirilmesindeki amaç cevher içerisinde bulunan, B_2O_3 tenörünü yükseltmektir. Bor cevherinin zenginleştirilmesinde en yaygın kullanılan yöntemler; Kalsinasyon-dekrepitasyon, triyaj, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, flotasyon ve gravite yöntemleridir.

1.3.1 Kalsinasyon ve Dekrepitasyon Yöntemi

Kalsinasyon ve dekrepitasyon yönteminde, uygulanan ısı işlem ile cevherin yapısındaki kristalin suyunu bırakması sağlanmaktadır. Bu reaksiyon, dehidrasyon olarak bilinmektedir. Bünyesindeki suyu bırakarak dehidrate olan mineral, mikronize boyutta ufalanmaktadır. Esas safsızlık olan killer ise kalsinasyon sıcaklığının etkisi ile amorf yapılarını terk ederek, daha şekilli bir yapıya bürünmektedir. Yapısal değişim sonucunda ufalanarak kalsine olmuş bor minerali ve

kil mineralleri eleklerden geçirilerek pnömatik tablalarda yoğunluk farkından faydalanılarak zenginleştirilmektedir [11].

1.3.2 Triyaj Yöntemi

Bor cevheri mineralleri ile gang mineralleri arasındaki renk farklılığından yararlanılarak yapılan zenginleştirme yöntemidir. Triyaj yönteminde tüvenan bor cevheri 100 mm'nin altına kırıldıktan sonra, 25 mm'lik elekten elenir ve (-100 +25 mm) tane sınıfı bir bant üzerinden geçirilir. Bant'ın çevresindeki işçiler tarafından faydalı bor minerali ile yan taşlar renk, yoğunluk vs. özelliklerinden faydalanılarak ayrılır. Bu tür zenginleştirme yöntemi bazen hazırlık, bazen de sonuç zenginleştirme işlemi olarak uygulanabilir [1].

1.3.3 Flotasyon Yöntemi

Flotasyon, boyut küçültme ile yeterince serbest hale getirilmiş mineral taneciklerinden ve sudan oluşan sistem içerisine hava verilerek oluşturulan bir yöntemdir. Uygun çaplı hava kabarcıklarının yüzeyine, arzu edilen mineral taneciklerinin yapışması ile oluşan ve kabarcık-tanecik agregasının pülp yüzeyine çıkması neticesinde yapılan zenginleştirme işlemidir [12].

1.3.4 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu Yöntemi

Bu yöntemle kireç taşı kalsine edilerek CO₂ elde edilir. Bu gaz daha sonra karışık tuzlu sulardan soda külünü çöktirmede kullanılır. Reaksiyona uğramış olan sular tiknerlerden ve ısı değiştiricilerden geçerler. Sonuçta boraks, soğuk tuzlu suların girişi ile nötralizasyona uğrar ve kristalize olur. Daha fazla soğutulduğunda tuzlu sulardan sodyum sülfat kristalleşir. Buradan elde edilen boraks, borik asit üretimi için kullanılmaktadır [1].

1.3.5 Gravite Yöntemi

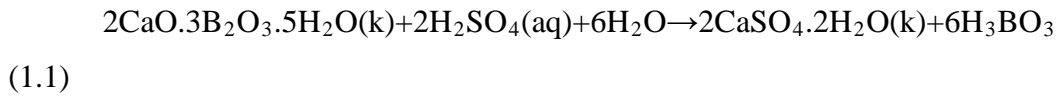
Bor mineralinde, mineralojik bileşimi açısından gang olarak kil bulunmaktadır. Bor mineralinin yoğunluğu 1.5–2.5 gr/cm³, kilin ise 2–3 gr/cm³ 'tür.

Gravite zenginleştirmesinde, aralarındaki yoğunluk farkı nedeni ile akışkan ortamdaki hareket farklılığına dayanılarak mineral tanelerinin birbirinden ayrılması sağlanmaktadır [13].

1.4 Boratların Farklı Ortamlardaki Çözünürlüğü ve Ülkemizde Bor Bileşiklerinin Üretimi

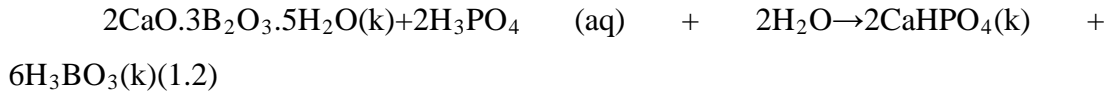
Literatürde bor üretim metotlarına alternatif teşkil etmesi ve üretim sorunlarına çözümler getirmesi için bilim adamları tarafından bor çözünürlüğü üzerine birçok çalışma yapılmıştır.

Okur ve arkadaşları sülfürik asitte kolemanitin ($2\text{CaO}.3\text{B}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$) çözünürlüğünü ve çözünürlük üzerine ultra ses etkisini çalışmışlardır. Kolemanit ve sülfürik asit arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir [14]:



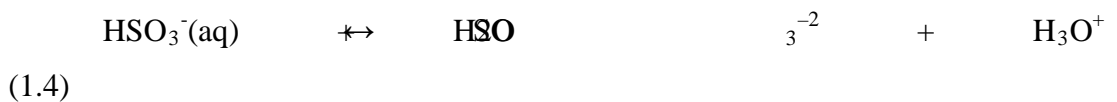
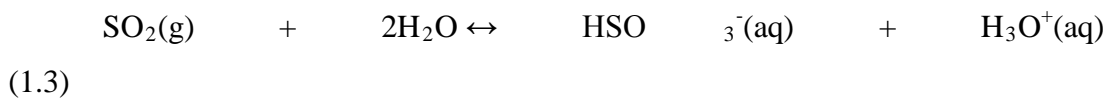
Yapılan çalışmada, partikül büyüklüğü, sıcaklık, asit konsantrasyonu ve ultra ses güç seviyesinin çözünme hızı üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada karıştırma hızı 800 rpm de sabit tutulmuştur. Yapılan çalışma sonucunda ultra ses kullanımının çözünme hızını arttırdığı tesbit edilmiştir. Buna karşın ultra sesin kullanılmadığı durumda, artan asit konsantrasyonu ile CaSO_4 'ın kristalizasyon hızı artmış ve kolemanit üzerinde çekirdeklenmeye neden olarak kül tabakası oluşumuna neden olmuş buda sülfürik asit ile kolemanitin reaksiyonunu engellemiş ve çözünürlük hızını azalmıştır. Çözünme kinetiği Avrami modeli ile açıklanmıştır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi Arrhenius bağıntısından 30 kJ/mol olarak hesaplamıştır. Ayrıca kolemanitin çözünürlüğü artan sıcaklık ile artarken azalan asit konsantrasyonu ve partikül boyutu ile artmıştır. Ultra ses mevcudiyeti reaksiyonun aktivasyon enerjisi üzerinde herhangi bir etkiye sahip değilken, Arhenius sabitini etkileyerek çözelti fazındaki H^+ iyonlarının kristal fazdaki B_2O_3 ile çarpışma olasılığını artırma yönünde bir etki göstermiştir. Buda ultra ses mevcudiyetinde çözünme hızını arttırmıştır.

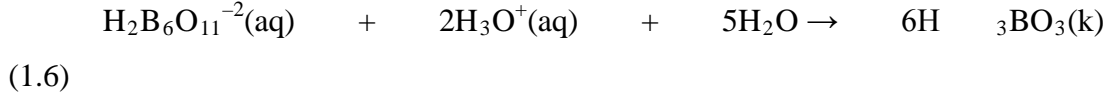
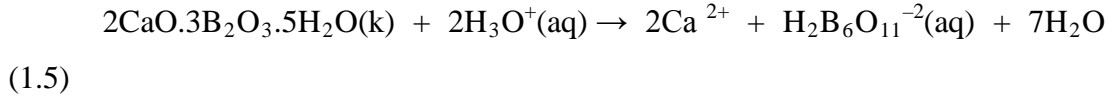
Çopur ve arkadaşları kolemanitin fosforik asitteki çözünürlüğü üzerine partikül büyüklüğü, sıcaklık, asit konsantrasyonu, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızı etkisini çalışmışlardır. Kolemanit ve fosforik asit arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir [15]:



Yapılan çalışmada çözünürlük hızının azalan partikül boyutu ile artan etkin yüzey alanından dolayı arttığı saptanmıştır. Yine çözünürlük hızının azalan katı-sıvı oranı ile birim çözücü hacmi başına azalan çözünen miktardan dolayı arttığı saptanmıştır. Ayrıca kolemanitin çözünürlüğünün artan sıcaklık ile H⁺'nin yapısal B₂O₃ ile buluşma (çarpışma) olasılığı arttığından artmıştır ve bu sonuç sıcaklık ile artan Arrhenius sabiti ile de doğrulanmıştır. Bunun yanı sıra proseste çözünürlük hızının karıştırma hızından nispeten bağımsız olduğu saptanmıştır. Artan asit konsantrasyonunun belirli bir değere kadar çözünürlüğü arttırdığı (ağırlıkça % 19.52) ve bu değer ötesinde oluşan borik asitin katı kolemanit etrafını çevrelemesi sonucu reaksiyon hızını azalttığı saptanmıştır. Bu nedenle kinetik incelemesi ağırlıkça % 1.43–19.52 asit konsantrasyonlarında yapılmıştır. Çözünürlük prosesinin kinetik incelenmesinde homojen ve heterojen katı sıvı reaksiyon modelleri kullanılmış ve prosesin yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada sonuç olarak fosforik asit kullanımının sülfürik asit kullanımından daha avantajlı olduğu vurgulanmıştır.

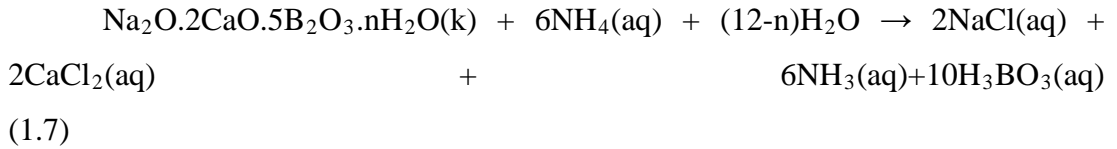
Kocakerim ve arkadaşları kükürt dioksitçe (SO₂) doygun borik asit çözeltilerinde kolemanitin çözünürlüğünü çalışmışlardır. Kolemanitin kükürt dioksitçe doygun borik asit çözeltilisi ile reaksiyonu aşağıdaki şekilde özetlenebilir [16]:





Yapılan çalışmada, partikül boyutu, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı ve sıcaklığın çözünme hızı üzerine etkisi araştırılmıştır. Kolemanit çözünürlüğünün artan partikül boyutu ile azaldığı tesbit edilmiştir. Bununla birlikte kolemanit çözünürlüğü artan katı-sıvı oranı ile azalmıştır. Ayrıca karıştırma hızının kolemanit çözünürlüğü üzerine etkisi nispeten önemsiz olarak tespit edilmiştir. Çözünürlük hızı artan sıcaklık ile artmıştır. Yine aynı çalışmada kolemanitin çözünürlüğünün film difüzyon kontrollü, ürün filmi kontrollü veya kimyasal reaksiyon kontrollü mü olduğu araştırılmış ve çözünme kinetiği birinci derece homojen, ikinci derece homojen ve Avrami kinetik modelleri ile incelenmiştir. Sonuç olarak kolemanitin kükürt dioksitçe doymuş borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü Avrami modeli ile açıklanabilmektedir.

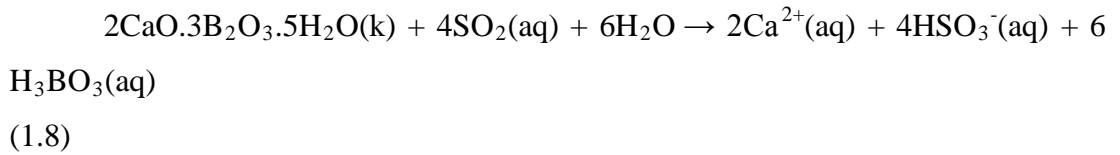
Demir ve arkadaşları tarafından kalsine edilmiş üleksitin amonyum klorit çözeltilerinde çözünürlüğü çalışılmıştır. Kalsine edilmiş üleksitin amonyum klorit çözeltilerindeki çözünürlüğü aşağıdaki şekilde özetlenebilir[17]:



Yapılan çalışmada amonyum klorit çözeltisi konsantrasyonunun, kalsinasyon sıcaklığının, reaksiyon sıcaklığının ve katı-sıvı oranının çözünürlük hızı üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada karıştırma hızı 400 rpm'de sabit tutulmuştur. 413 K'ne kadar olan kalsinasyon sıcaklıklarında üleksitin çözünürlük hızının arttığı ve bu sıcaklık değerinin üzerinde ise çözünme hızının üleksitin sinterlenmesinden dolayı azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca sinterleşme ile üleksitin porozitesini kaybettiği ve sonuç olarak amonyum klorit çözeltisinin materyal içerisine difüzlenmesinin azaldığı bunda çözünme hızını azalttığı saptanmıştır. Üleksitin amonyum klorit

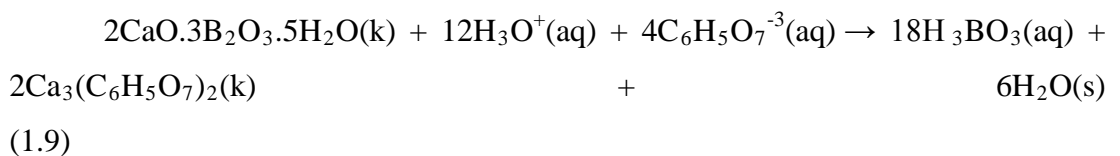
çözeltilisindeki çözünürlük hızı artan amonyum klorit çözeltisi konsantrasyonu ile artmıştır. Ayrıca çözünürlük hızı artan katı-sıvı oranı ile de azalmıştır. Bununla birlikte çözünürlük hızı artan reaksiyon sıcaklığı ile artmıştır. Yapılan kinetik incelemesinde, çözünürlüğün sıvı film kontrollü, yüzey reaksiyon kontrollü mü olduğu araştırılmış ve bunun yanı sıra yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece kinetik modelleri ve Avrami kinetik modeli elde edilen verilere uygulanmıştır. Çözünürlük verileri pseudo homojen ikinci derece kinetik modeli ile açıklanabilmektedir.

Yartaşı ve arkadaşları Kestelek kolemanitinin kükürt dioksitçe doymuş sudaki çözünürlüğünü çalışmışlardır. Kolemanitin kükürt dioksitçe doymuş sudaki çözünürlüğü aşağıdaki gibi özetlenebilir[18].



Yapılan çalışmada partikül büyüklüğü, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının çözünürlük hızı üzerine etkisi incelenmiştir. Çözünürlük hızının artan partikül boyutu ile azaldığı tesbit edilmiştir. Bununla birlikte kükürt dioksitin çözünürlüğünün artan sıcaklık ile azalmasına rağmen kolemanitin çözünürlüğü artan sıcaklık ile artmıştır. Çözünürlük hızının karıştırma hızından bağımsız olduğu saptanmıştır. Artan katı sıvı oranı ile kolemanitin çözünürlüğü azalmıştır. Yapılan kinetik incelemesinde kolemanitin çözünürlüğünün yüzey reaksiyonu kontrollü olduğu tesbit edilmiştir.

Kuşlu ve arkadaşları tarafından klasik ve mikrodalga deney sistemlerinde kolemanitin sitrik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü çalışılmıştır. Kolemanitin sitrik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü aşağıdaki şekilde özetlenebilir [19]:

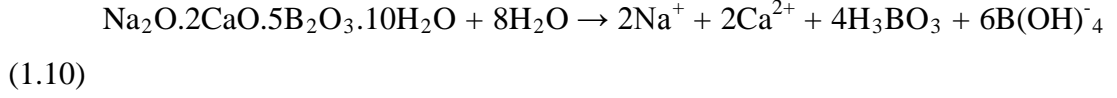


Yapılan çalışmada, partikül boyutu, sitrik asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve katı-sıvı oranının çözünürlük hızı üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

Mikrodalganın kullanımı kimyasal reaksiyonlarda reaksiyon ürünlerini elde etmek için klasik ısıtma ile geçecek olan sürenin daha da aşağılara çekilmesine yol açmaktadır. Aktivasyon enerjisinin mikrodalga enerjisi tarafından düşürülmesi, konu ile alakalı çalışmalar yapan bir kısım yazar tarafından, “atermal” veya “termal olmayan spesifik mikrodalga etkisi” şeklinde yorumlanmıştır. Bu artış bazı yazarlar tarafından bulk sıcaklığının artışından kaynaklandığını, bazı yazarlar ise, mikrodalga tarafından hareketlenen dipollerin hızlı rotasyonundan dolayı moleküller ve atomlar arasındaki temasın aktivasyon enerjisini düşürebileceğini ileri sürmüşlerdir. Bu arada, bazı yazarlar da, mikrodalgaların sadece sisteme verilen enerjiyi uygun bir şekilde gönderme aracı olduğunu, “sıcak nokta” teorisi çerçevesinde “süper ısınma” olayının bir sonucu olarak kimyasal reaksiyonun hızını artırdığını belirtmişlerdir.

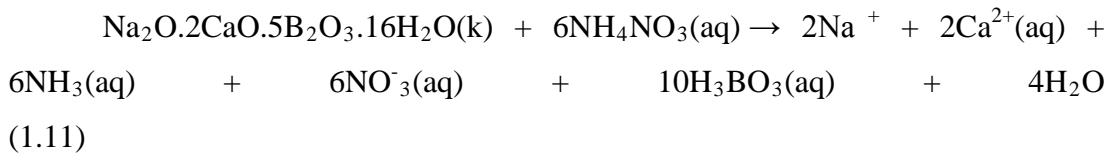
Yapılan çalışmada hem mikrodalga enerjisinin bulunduğu hemde mikrodalganın bulunmadığı denemelerde artan tane boyu ile çözünürlük hızı azalmıştır. Borik asit oluşma hızı yani kolemanitin çözünürlük hızı artan asit konsantrasyonu ile artmıştır (0.5 M asit konsantrasyonuna kadar). 0.5 M asit konsantrasyonu değerinin üzerinde oluşan borik asit yeterince hızlı bir şekilde partikül yüzeyinden bulk çözeltisine difüze olamamış ve kolemanit yüzeyinde ürün filmi oluşturmuştur ve bu nedenle sitrik asitin kolemanit yüzeyi ile reaksiyonunu azaltmıştır. Kolemanitin çözünürlüğünün reaksiyon sıcaklığındaki artışla arttığı saptanmıştır. Ayrıca kolemanitin çözünürlüğü artan katı-sıvı oranı ile azalmıştır. Bunun yanı sıra mikro dalganın mevcut olduğu bütün denemelerdeki çözünme hızlarının mikro dalganın bulunmadığı denemelerde elde edilen sonuçlardan yüksek olduğu tesbit edilmiştir. Yapılan kinetik incelemede kolemanitin sitrik asitteki çözünürlüğü için reaksiyona girmemiş nüve modeli uygulanmış ve çözünürlüğün sıvı film difüzyon, kül filmi difüzyon yoksa yüzey reaksiyonu kontrollü mü olduğu araştırılmıştır. Kolemanitin çözünürlüğünün sitrik asidin kül filminden difüzyonu ile kontrol edildiği saptanmıştır. Ayrıca mikrodalga uygulamasının çözünme reaksiyonunun aktivasyon enerjisini azalttığı tesbit edilmiştir.

Mergen ve arkadaşları tarafından probertitin borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü incelenmiştir. Probertitin borik asit çözeltisindeki çözünürlüğü aşağıdaki şekilde özetlenebilir [20]:



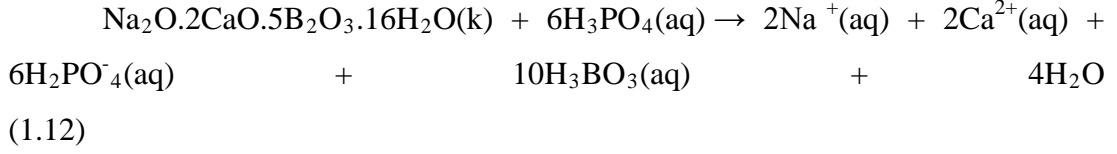
Yapılan çalışmada, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve partikül büyüklüğünün probertitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Artan sıcaklık ve borik asit konsantrasyonlarında probertitin çözünürlüğünün arttığı tesbit edilmiştir. Fakat düşük asit konsantrasyonlarında sıcaklığın yüksek olmasına rağmen çözünürlük düşük seviyede kalmıştır. Küçülen partikül boyutu ile etkin yüzey alanı arttığı için probertitin çözünürlüğü azalan partikül boyutu ile artmıştır. Bununla birlikte probertitin çözünürlük hızı karıştırma hızından etkilenmemiştir. Yapılan kinetik incelemede probertitin borik asit çözeltilerinde çözünürlüğünün hiçbir katı-sıvı reaksiyonunu temsil eden heterojen modele uymadığı yalnızca verilerin birinci mertebe homojen reaksiyon modeline uyduğu tesbit edilmiştir.

Demirkıran tarafından üleksitin amonyum nitrat çözeltilerindeki çözünürlüğü çalışılmıştır. Üleksitin amonyum nitrat çözeltilerindeki çözünürlüğü aşağıdaki şekilde özetlenebilir [21]



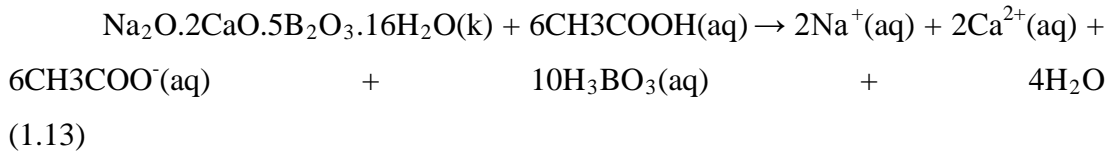
Yapılan çalışmada, amonyum nitrat çözeltisi, partikül büyüklüğü, katı-sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığının çözünürlük üzerine etkisi incelenmiştir. Artan amonyum nitrat konsantrasyonu ile artan hidronyum (H_3O^+) iyonu konsantrasyonu ile üleksitin çözünürlüğü artmıştır. Artan katı-sıvı oranı ile üleksitin çözünürlük hızı azalmıştır. Ayrıca azalan partikül büyüklüğü ile üleksitin çözünürlük hızı artmıştır. Yapılan kinetik incelemede üleksitin amonyum nitrat çözeltilerindeki çözünürlüğünün yüzey reaksiyonu ile kontrol edildiği belirlenmiştir.

Doğan ve arkadaşları üleksitin fosforik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünü çalışmışlardır. Üleksit ile fosforik asit arasındaki reaksiyon aşağıdaki şekilde özetlenebilir [22]:



Yapılan çalışmada karıştırma hızının, partikül büyüklüğünün, reaksiyon sıcaklığının, katı-sıvı oranının ve asit konsantrasyonunun üleksitin fosforik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Üleksitin fosforik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünün artan karıştırma hızı ile arttığı saptanmıştır. Üleksitin fosforik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünün 0.7 M asit konsantrasyonuna kadar arttığı ve bu değer üzerinde oluşan borik asitin kül filmi oluşturması nedeni ile çözünme hızını azalttığı rapor edilmiştir. Bu nedenle prosesin kül filminden fosforik asidin difüzyonu ile kontrol edildiği belirlenmiştir. Bu sonuç uygulanan kinetik modellerle ve hesaplanan aktivasyon enerjisi ile de doğrulanmıştır. Azalan partikül boyutu ile artan temas yüzeyi sebebiyle çözünürlük hızının küçülen partikül boyutu ile arttığı tesbit edilmiştir. Ayrıca artan katı-sıvı oranı ile üleksitin çözünürlüğü azalmıştır. Bunun yanı sıra artan sıcaklık ile üleksitin çözünürlüğü artmıştır.

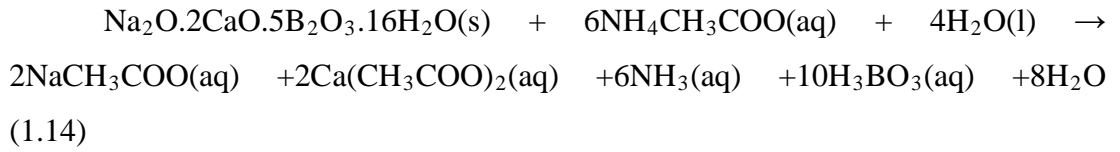
Künkül ve arkadaşları üleksitin asetik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünü çalışmışlardır. Üleksit ile asetik asit arasındaki reaksiyon aşağıdaki şekilde özetlenebilir [23]:



Yapılan çalışmada asit konsantrasyonunun, reaksiyon sıcaklığının, katı-sıvı oranının ve partikül boyutunun üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada karıştırma hızının çözünürlük hızını etkilemediği tesbit edilmiştir ve karıştırma hızı 400 rpm de sabit tutulmuştur. Ayrıca üleksitin çözünürlüğü asetik asit

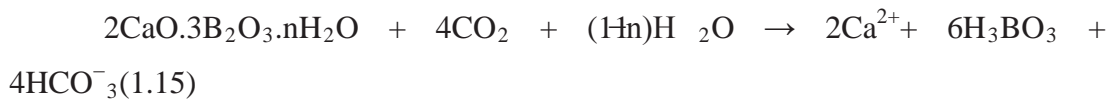
konsantrasyonundaki artışla artmıştır. Bunun yanı sıra partikül boyutundaki azalmayla üleksitin çözünürlük hızı artmıştır. Artan katı-sıvı oranı ilede üleksitin çözünürlüğü azalmıştır. Ayrıca artan reaksiyon sıcaklığı ile de çözünürlük hızı artmıştır. Yapılan kinetik incelemede büzülen tanecik modeli kullanılarak prosesin sıvı film kontrollü, ürün filmi kontrollü mü yoksa yüzey reaksiyonu kontrollü mü olduğu incelenmiştir. Hesaplanan aktivasyon enerjisi prosesin yüzey reaksiyonu kontrollü olduğunu ortaya koymuştur.

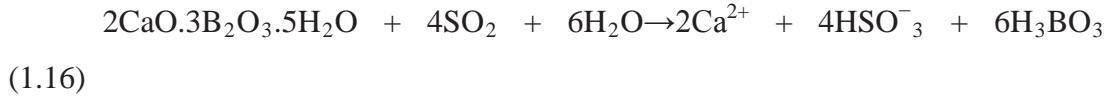
Demirkıran tarafından üleksitin amonyum asetat çözeltilerindeki çözünürlüğü çalışılmıştır. Üleksit ile amonyum asetat arasındaki reaksiyon aşağıdaki şekilde özetlenebilir [24]:



Yapılan çalışmada, amonyum asetat çözeltisinin konsantrasyonunun, partikül büyüklüğünün, katı-sıvı oranının, karıştırma hızının ve reaksiyon sıcaklığının çözünürlük hızı üzerine etkisi araştırılmıştır. Üleksitin amonyum asetat çözeltilerindeki çözünürlük hızı artan amonyum asetat konsantrasyonu ile artmıştır. Ayrıca üleksitin çözünürlüğü azalan partikül büyüklüğü ile artmıştır. Bunun yanı sıra artan katı-sıvı oranı ile üleksitin çözünürlüğü azalmıştır. Çözünürlüğün karıştırma hızından bağımsız olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte artan reaksiyon sıcaklığı ile üleksitin çözünürlüğü artmıştır. Yapılan kinetik incelemede büzülen tanecik modeli kullanılarak prosesin sıvı film kontrollü, kül filmi kontrollü mü yoksa yüzey reaksiyonu kontrollü mü olduğu araştırılmış ve prosesin yüzey reaksiyonu kontrollü olduğu tesbit edilmiştir.

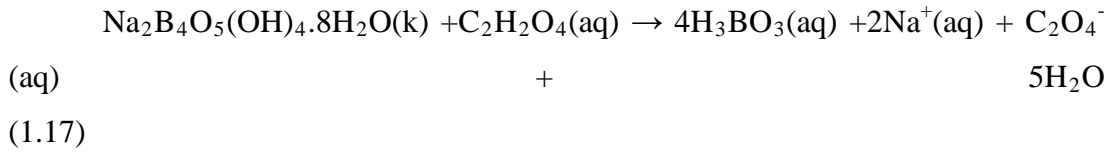
Şayan ve arkadaşları tarafından kolemanitin karbon dioksitçe ve kükürt dioksitçe doymun sudaki çözünürlüğü araştırılmıştır. Kolemanitin çözünürlüğü aşağıdaki şekilde özetlenebilir [25]:





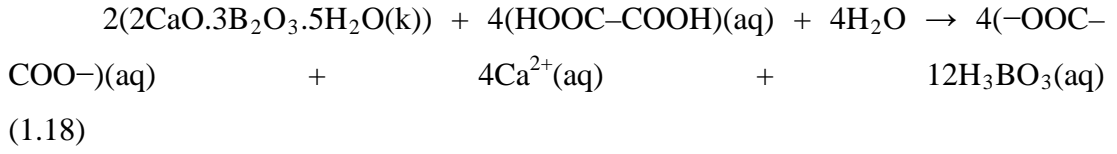
Yapılan çalışmada, reaksiyon sıcaklığının, katı-sıvı oranının, partikül büyüklüğünün ve karıştırma hızının çözünürlük hızı üzerine olan etkisi incelenmiştir. Çalışmada, kolemanitin çözünürlüğü artan sıcaklık ve karıştırma hızı ile artmıştır. Buna karşın artan partikül boyutu ve katı sıvı oranı ile çözünürlük azalmıştır.

Bayca ve arkadaşları tarafından tinkalin okzalik asitteki çözünürlüğü incelenmiştir. Tinkal ve okzalik asit arasındaki reaksiyon aşağıdaki şekilde özetlenebilir [26]:



Yapılan çalışmada reaksiyon sıcaklığının, katı-sıvı oranının, partikül büyüklüğünün ve karıştırma hızının çözünürlük hızı üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Üleksitin okzalik asitteki çözünürlüğünün artan sıcaklık ile arttığı tesbit edilmiştir. Artan katı-sıvı oranı ile birim üleksit miktarı için tüketilen okzalik asit miktarı azaldığı için çözünürlük hızı azalmıştır. Asit konsantrasyonu kütlece % 1'lik değerden kütlece % 3'lük değere çıkarıldığında çözünürlüğün azaldığı, kütlece % 3'lük değerden kütlece % 5'lik değer çıkarıldığında arttığı ve bu değer üzerinde tekrar azaldığı tesbit edilmiştir. Küçülen partikül boyutu ile etkin yüzey alanı arttığı için, küçülen partikül boyutu ile çözünürlük hızı artmıştır. Yapılan kinetik incelemede çözünme reaksiyonunun sıvı film kontrollü, kül filmi kontrollü mü yoksa yüzey reaksiyonu kontrollü mü olduğu araştırılmıştır. Sonuç olarak prosesin ürün filmi (kül filmi) kontrollü olduğu tesbit edilmiştir. Prosesin difüzyon kontrollü olduğu hesaplanan aktivasyon enerjisi ile de doğrulanmıştır (35.14 kJ/mol).

Alkan ve arkadaşları tarafından kolemanitin okzalik asitteki çözünürlüğü incelenmiştir. Kolemanit ve okzalik asit arasındaki reaksiyon aşağıdaki şekilde özetlenebilir [27]:



Yapılan çalışmada karıştırma hızının, reaksiyon sıcaklığının, asit konsantrasyonunun ve partikül büyüklüğünün çözünme kinetiği üzerine etkisi incelenmiştir. Çözünürlüğün karıştırma hızından bağımsız olduğu tesbit edilmiştir. Partikül boyutu küçüldüğünde kolemanitin etkin yüzey alanı arttığı için, küçülen partikül boyutu ile kolemanitin çözünürlüğü artmıştır. 250 mol/m³'e kadar artan asit konsantrasyonlarında kolemanitin çözünürlüğü artmıştır, fakat bu değerler üzerindeki değerlerde çözünürlük azalmıştır. Artan reaksiyon sıcaklığı ile çözünürlük hızı artmıştır. Yapılan kinetik incelemede reaksiyonun sıvı film kontrollü, kül filmi kontrollü mü yoksa yüzey reaksiyonu kontrollü mü olduğu araştırılmış ve çözünürlüğün ürün filmi kontrollü olduğu tesbit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç hesaplanan aktivasyon enerjisi ile de doğrulanmıştır.

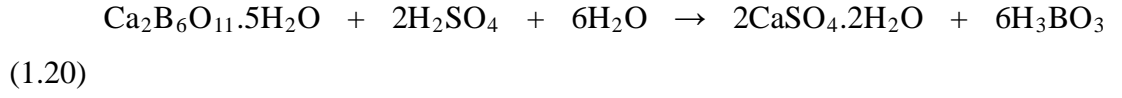
Yapıcı ve arkadaşları kolemanitin asetik asit çözeltisindeki çözünürlüğünü çalışmışlardır. Kolemanitle asetik asit arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibi özetlenebilir [28].



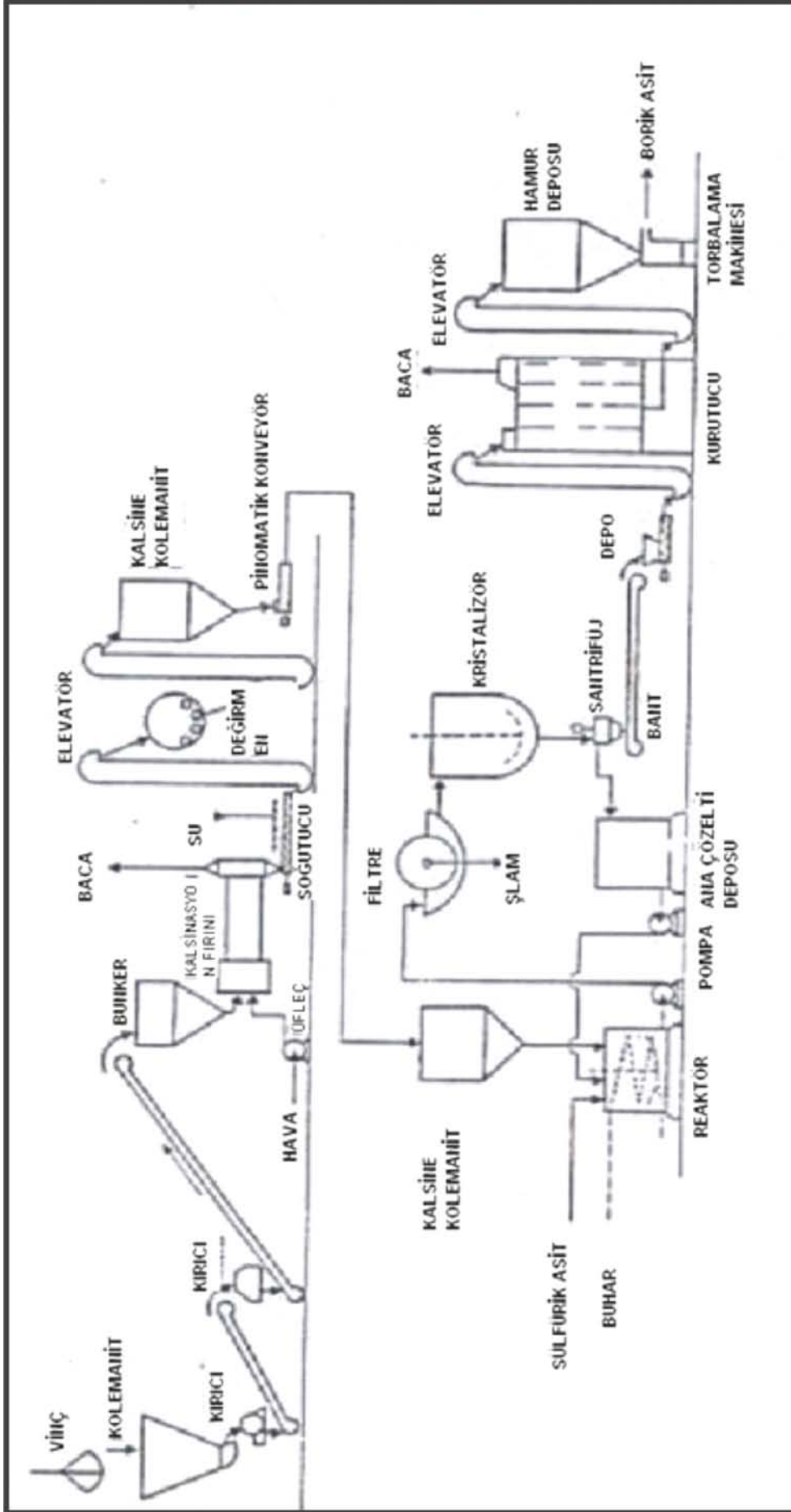
Yapılan çalışmada partikül büyüklüğü, katı-sıvı oranı ve sıcaklığın çözünürlük kinetiği üzerine etkisi incelenmiştir. Kolemanitin çözünürlüğü artan sıcaklıkla artarken azalan katı-sıvı oranı ve partikül büyüklüğü ile artmıştır. Fakat karıştırma hızının çözünürlük üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir. Çözünürlüğün 3.65 M asit konsantrasyonuna kadar arttığı ve bunun üzerinde azaldığı belirlenmiştir. Prosesin film difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir.

Ülkemizde borik asit kolemanitten üretilmektedir ve üretim; cevherin kırılması, zenginleştirilmesi, öğütülmesi, kalsinasyonu, kalsine kolemanitin sülfürik asitle reaksiyona sokulması, oluşan jipsin borik asit çözeltisinden filtrasyonla

ayrılması, berrak ve sıcak haldeki borik asit çözeltisinin soğutulmasıyla borik asidin kristalizasyonu, kristallerin ana çözeltiden filtrasyonla ayrılması, ürünün kurutulması ve depolanması kademelerinden oluşmaktadır. Kolemanite H_2SO_4 eklenerek aşağıdaki denkleme göre borik asit (H_3BO_3) ve jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) oluşmaktadır. Jips kristalleri çökerken borik asit çözeltide kalmaktadır [3].



80–102 °C’lerde gerçekleştirilebilen bu reaksiyon sonucunda oluşan jips filtrasyonla ayrıldıktan sonra, berrak çözeltiden borik asit kristallendirilmektedir. Kolemanitten borik asit üretim prosesinin akım şeması Şekil 1.1’de verilmektedir.



Şekil 1.1: Kolemanitten borik asit üretiminin akım şeması [3]

1.5 Bor Bileşiklerinin Üretiminden Kaynaklanan Atıkların Değerlendirilmesi

Bor atıklarının uygun yöntemlerle çeşitli şekilde değerlendirilmesi sonucunda atıkların stoklanmasından doğan sorunlar ve stoklama maliyeti azalacak, çevreyi kirleten unsurlar en az düzeye indirgenecek ve bor atıklarının değerlendirilmesi sonucu üretilen yeni ürünler ülke ekonomisine ek kazanç sağlayacaktır [29].

Genellikle bor içeren atıklardan borun tekrar kazanılması için suda bekletme, gravite yöntemleri, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma, soda liçi, çözme, flokülasyon, flotasyon, ısıtma işlem ve briketleme yöntemleri uygulanmaktadır [30–34].

Bor atıklarının kil içeriği bakımından zengin oluşu, söz konusu atıkların değerlendirilmesine yönelik bilimsel çalışmaları; seramik başta olmak üzere, tuğla ve çimento sektörüne yönlendirmiştir [29].

Bor atıklarının seramik endüstrisinde kullanıldığı alanlar; firit ve sır hazırlanması, çini yapımı, döküm çamuru üretimi, yer karosu ve duvar karosu yapımı şeklinde sıralanabilir [29].

Birçok araştırmacı, çimentoda katkı maddesi olarak uçucu kül, taban külü, kolemanit konsantratör atığı, tinkal konsantratör atığı ile bunların ikili veya üçlü karışımlarını kullanmak suretiyle aynı anda farklı türde atık malzemelerin çimento üretiminde değerlendirilebilirliğini incelemişlerdir [35,36].

Ayrıca bor atıklarının tuğla yapımında kullanılabilirliğine yönelik çalışmaların sayısının son yıllarda arttığı görülmektedir [29].

Bor endüstrisi atıklarının atık sahasında çok fazla yer kaplamaması ve çevre kirliliğinin azaltılması amaçlarıyla, bor katı atıklarının preslenerek kompaktlaştırılması mümkündür. Susuzlaştırma ile göletlerin hızlı bir şekilde dolması engelleneceği gibi elde edilen sıvı tekrar kullanılmak üzere tesise de beslenebilecektir [37, 38].

1.6 Borun Çevresel ve Sağlık Etkileri

Atmosfer havasında ve deniz suyunda borun varlığı bilinmektedir. Borik asitin mutajenik etkisi için yapılan testler Salmonella typhimurium ve farelerde negatif sonuçlar vermiştir. Sodyum boratın S. Typhimurium'da hiçbir gen mutasyonuna neden olmadığı tespit edilmiştir. Boraksın çin sıçanlarında, fare embriyo hücrelerinde mutajenik olmadığı tespit edilmiştir. Yaklaşık iki yıl boyunca 0-5000 mg/kg yiyecek oranında borik asite maruz kalan farelerde yapılan deneylerde tümör gelişimine rastlanmamıştır. Giysiler ve merhemler kullanılarak yanmış veya aşınmış deriye borik asit ve boraks uygulamasında akut bor zehirlenmelerinin olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca yiyeceklerle alınan yüksek orandaki borun zehirlenmelere yol açtığı rapor edilmiştir. Böyle bir zehirlenmenin olabilmesi için minimum bor alımı 640 mg/kg olarak bildirilmiştir. Ayrıca borun kanserojen etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Dünya sağlık örgütüne göre günlük bor alımında tolere edilebilir limit 0.16 mg B/kg gün olarak bildirilmiştir. Borun fazla miktarda alımı mide bulantısı ile birlikte akur bor toksisitesine, baş ağrısına, isale, böbrek ağrısına ve ölümlere neden olmaktadır [39].

Madencilik faaliyetleri sırasında ortaya çıkan atıkların; miktarlarının giderek artması, depolanacağı yer, doğa tahribatı atıkların stabilitesi ve emniyeti, hava, toprak ve su kirliliği ve ıslah çalışmaları başlıca çevre sorunlarıdır [13]. Tarım ürünleri sulama sularındaki tölere edilebilir bor değerleri Tablo 3'te verilmektedir [40].

Tablo 1.2: Tarım ürünleri sulama sularındaki tölere edilebilir bor değerleri [40]

Bor Konsantrasyonu (mg/L)	Tarım Ürünü
0<0.5	Böğürtlen
0.5–1.0	Ceviz, Karaağaç,Erik, Armut, Elma, Üzüm,İncir, Kiraz, Şeftali, Kayısı,Portakal
1.0–2.0	Ayçekirdeği, patates, Pamuk, Domates, Bezelye, Turp, Zeytin, Arpa, Buğday, Mısır, Yulaf, Biber
2.0–4.0	Kuşkonmaz, palmiye, hurma, pancar, yonca, bakla, fasülye, soğan, şalgam, lahana

1.7 İyon Değişimi

İyon değişimi; fonksiyonel gruplarında değişebilir anyon veya katyon taşıyan materyalin taşıdığı anyon veya katyonları akışkan bir ortam içerisindeki anyon veya katyonlarla değiştirmesi esasına dayanan kimyasal bir reaksiyondur.

1.7.1 İyon Değiştiriciler

İyon değiştiriciler moleküler yapılarında asidik veya bazik fonksiyonel gruplar bulunan çözünmez granüler maddelerdir.

Bazı doğal organik maddeler iyon değiştirme özelliğine sahiptirler veya basit kimyasal işlemlerle bu özellik onlara kazandırılabilir. Doğal toprakta humus olarak bulunan humik asitleri ve humik maddeler, kısmen bozunmuş ve oksitlenmiş bitkisel ürünler asit grupları içerdiklerinden, bu tip değiştiricilere örnektirler. Bununla birlikte selüloz esaslı maddelerde iyon değiştirme özelliği göstermektedir. Fakat artırılmak istenen suya renk verdikleri ve rejenerasyonları mümkün olmadığından doğal organik maddeleri pratik uygulamalarda iyon değiştirici olarak kullanmak olanaksızdır ve ekonomik değildir. Su ve atık su arıtımı amacıyla pratik uygulamalarda iyon değiştirici olarak silikat türü (inorganik) mineraller (killer ve zeolitler (kil türü)) ve sentetik (organik) iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Ayrıca bu materyallerin rejenere edilebilmesi ve kolay temin edilebilir olması, bu materyaller üzerine olan araştırmaları arttırmıştır. Organik veya inorganik iyon değiştiricilerin iyon değiştirme mekanizmalarının anlaşılması için minerolojik yapılarının iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle iyon değiştirici reçinelerin önce kimyasal yapısı ve minerolojik yapıları iyi bilinmeli ve iyon değişiminin gerçekleştiği siteler ve fonksiyonel gruplar iyi tespit edilmelidir [41].

1.7.1.1 Kil Mineralleri veya Silikat Türü (İnorganik) İyon Değiştiriciler

Jeolojik ve genetik olarak kil minerallerini basit ve tam olarak açıklamak oldukça zordur fakat kabaca kil mineralleri ikincil bir şekilde oluşmuş tabakalı silikatlardır. Burada bahsedilen ikincil oluşum bazalt ve granit gibi birincil veya volkanik kayaların aşınmasıdır. Kil minerallerini oluşturan temel yapısal birim

silika tetrahedronudur (SiO_4)⁴⁻. Her bir silika tetrahedronunun üç oksijen atomu benzer bir silika tetrahedronuna bağlandığı zaman sürekli bir levha oluşmaktadır. Tetrahedron içerisindeki son oksijen atomu hiçbir bağ yapmamaktadır ve elektriksel olarak nötr duruma gelmesi gerekmektedir. Bu yüzden eletronötralliği tamamlamak için dışarıdan bir katyonun (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+}) yapı içerisine girmesi gerekmektedir. Genellikle bu tür silikaların yapısı hegzagonal halkalar şeklinde düzenlenmektedir ve her bir halka benzer altı halka tarafından çevrelenmektedir. Genel olarak killerin iki büyük alt grubu vardır. Bunlar tek tabaka kafesli silikatlar ve çift tabaka kafesli silikatlardır. Tek ve çift tabaka kafes sistemine sahip olan mineraller ve katyon değiştirme özellikleri Tablo 4'te verilmiştir. Tek tabaka kafesli minerallerin en yaygın olarak bilineni kaolindir. Hidrojen bağı ile kaolin yapısının büyümesi mümkündür. Bu sayede farklı yapı ve özellikte kaolin tiplerinin oluşması mümkündür. Nakrit, dikit, kaolinit, halloysit ve livesit çok iyi bilinen türlerdir. Tek tabaka kafesli silikatlarda Al^{3+} ve Mg^{2+} 'dan başka katyon bulunmaz. Doğal tek tabaka kafes mineralleri mükemmel bir kristal yapı oluşturmazlar ve silika-alümina tabakasının köşeleri etrafındaki kırık bağlar dengelenmemiş negatif bir yük oluşturmaktadır ve bu negatif yük ancak katyonlarla dengelenebilir [42].

Tablo 1.3: Tabaka kafesli alümina silikatların katyon değişim kapasiteleri [42]

Yapı Tipi	Mineral	Yaklaşık Değişim Kapasitesi (eq kg ⁻¹)
Tek Tabakalı	Kaolinite	0,03-0,15
	Halloysit (2H ₂ O)	0,05-0,1
	Livesit	0,4
Çift Tabaka (Genişlemeyen Kafes)	Muskovit (Mika)	0,1
	İllit (Sulu Mika)	0,1-0,4
	Glauconite	0,11-0,2
	Pyrophyllite	0,04
	Talk	0,01
Çift Tabaka (Genişleyen Kafes)	Montmorillonit	0,7-1
	Vermikülit	1-1,5
	Nontronit	0,57-0,64
	Saponit	0,69-0,81
Üç Boyutlu yoğun Kafes	Felspar (Orthoclase)	0,02
	Quartz	0,05
Açık Kafes	Zeolitler	3-6

Kil mineralinin büyüklüğü ve kafes yapısındaki kırıklığın sayısı iyon değiştirme kapasitesi üzerinde etkilidir. Tek tabaka kafesli minerallerin yapısal katyonlarına bağlanmış olan hidroksillerin sahip olduğu hidrojen iyonlarında minerallerin iyon değişim kapasitelerine katkısı vardır [42].

Tek tabaka kafesli silikalarda olduğu gibi, dengeleyici katyonun değerliğine bağlı olarak çift tabaka kafesli silikalarda temel birimin iki karakteristik tipi vardır. Pyropillite (dioktahedral yapıda), $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$ ve talk (trioktahedral yapıda), $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ minerallerinin bu yapıda olan mineraller oldukları kanıtlanmıştır. Bahsedilen minerallerde göze çarpan zıtlık, çift tabaka kafes içindeki geniş elementel yer değiştirme spesifik bir durum olmaktan çok bir kuraldır. Bununla birlikte aynı değerlikli ve büyüklükteki iyonların yer değiştirmesi ile birlikte elektriksel eksikliğe neden olan daha karmaşık iyon değiştirmeler oldukça rastlanan bir durumdur. Mikalarda, örneğin, alüminyum iyonları kafesin en dıştaki tetrahedral tabakasındaki silisyumla yer değiştirir, böylece her iyon yer değiştirmesi için birim elektriksel eksiklik ortaya çıkar. Bu durumda elektriksel nötrallik alkali veya toprak alkali katyonların tabakalar arasına girmesi ile sağlanır. Montmorillonit mineralleri veya smektitler iyonik yer değiştirmenin çoğunlukla merkezi oktahedral tabakada olduğu bir tabaka kafesine bağlıdır. Elektriksel yük eksikliği tabakanın merkezinde olduğundan ve miktar olarak az olduğundan, bağlayıcı güçler mikalarda olduğundan daha az rijittirler. Bu nedenle fazla iyonlar daha az sıkı tutulur ve değişime daha yatkındırlar. Birçok montmorillonitik mineral hem dioktahedral hemde trioktahedral olarak bilinmektedir. Çift tabaka yapısına sahip diğer mineraller kloritler ve vermiküliterdir. Bu tür minerallerin bazıları oldukça yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir ve bu yüksek değişim kapasitesi yüzey alanına, kristal kırıklığına ve kristal köşelerine bağlanabilir. Bu tip minerallerdeki davranış farklılığı köşe kırıklarından ve tabaka kafesindeki elektriksel eksikliğe neden olan izomorfik katyon değişiminden kaynaklanmaktadır. Montmorillonitler bu tip minerallere örnektir. Montmorillonit tipi mineraller sıvının ve çözünmüş iyonların adsorpsiyonu süresince tersinir olarak genişleyebilirler ve bu tip mineraller genelde genişleyen tabaka kafesli mineraller olarak adlandırılırlar. Vermikülit tipi minerallerde bu tip minerallere benzemektedir. Mika yapısında, kafesin genişleme özelliği yoktur ve mevcut yapı içerisinde bulunan katyonların değişme özelliğide yoktur. Mikaların katyon değişim kapasiteleri kaolinlere yakındır ve kaolin minerallerin katyon

değişim kapasitesi yalnızca yüzey alanına ve bu nedenle partikül büyüklüğüne bağlıdır. İllit minerallerinin katyon değişim kapasiteleri ise kaolin, mika ve montmorillonitik minerallere yakındır fakat katyon değişim kapasitelerini sistemize etmek mümkün değildir [42].

Feldspatlar alüminyumun silisyumla yer değiştirdiği minerallere verilebilecek en iyi örneklerden biridir ve oluşan elektriksel yük eksikliği kafes içerisindeki boşluklarda bulunan alkali ve toprak alkali katyonlar tarafından giderilmektedir. Potasyum veya diğer dengeleyici katyonlar kafesin içerisindeki boşluklarda oldukça sıkı bir şekilde tutulmaktadır ve kafesin bozulması (dağılması) haricinde kesinlikle değişmezler. Tipik bir feldspatın kafes yapısı zincir tipi bir yapı oluşturan dört tetrahedranın yoğunlaşmış halkalarına bağlıdır. Bu ilk birim bahsedilen dört sitenin üzerindeki benzer formülasyonlara bağlandığı zaman kısmen açık kafes oluşmaktadır. [42].

Zeolitlerde bulunan üç boyutlu kafes feldspat kafesinden daha açıktır. Hidrat formunda yapı içerisinde katyonlar sıkı bir şekilde tutulmazlar ve yapı içerisinde rahatlıkla hareket edebilirler ve kolaylıkla değişebilirler. Tabaka kafesli silikatlardan farklı olarak zeolitlerin sabit açık üç boyutlu yapısı ısıtma altında zeolitin su kaybetmesi noktasında zeolitlerin şişmesini önlemektedir fakat su kaybı oldukça tersinirdir. Zeolitlerin yegane kafes yapısı, kafes içerisindeki iyonların değişim özelliği, konumu ve hareketliliği ile değişen boyutlara sahip kanallarla karakterize edilen bir yapıya sahiptir. [42].

1.7.1.2 Organik İyon Değiştiriciler

Kil mineralleri veya alümina silikatlarla birlikte ilk iyon değiştirici reçineler kömürün sülfürik asitle sülfonizasyonu ile elde edilmiştir [42].

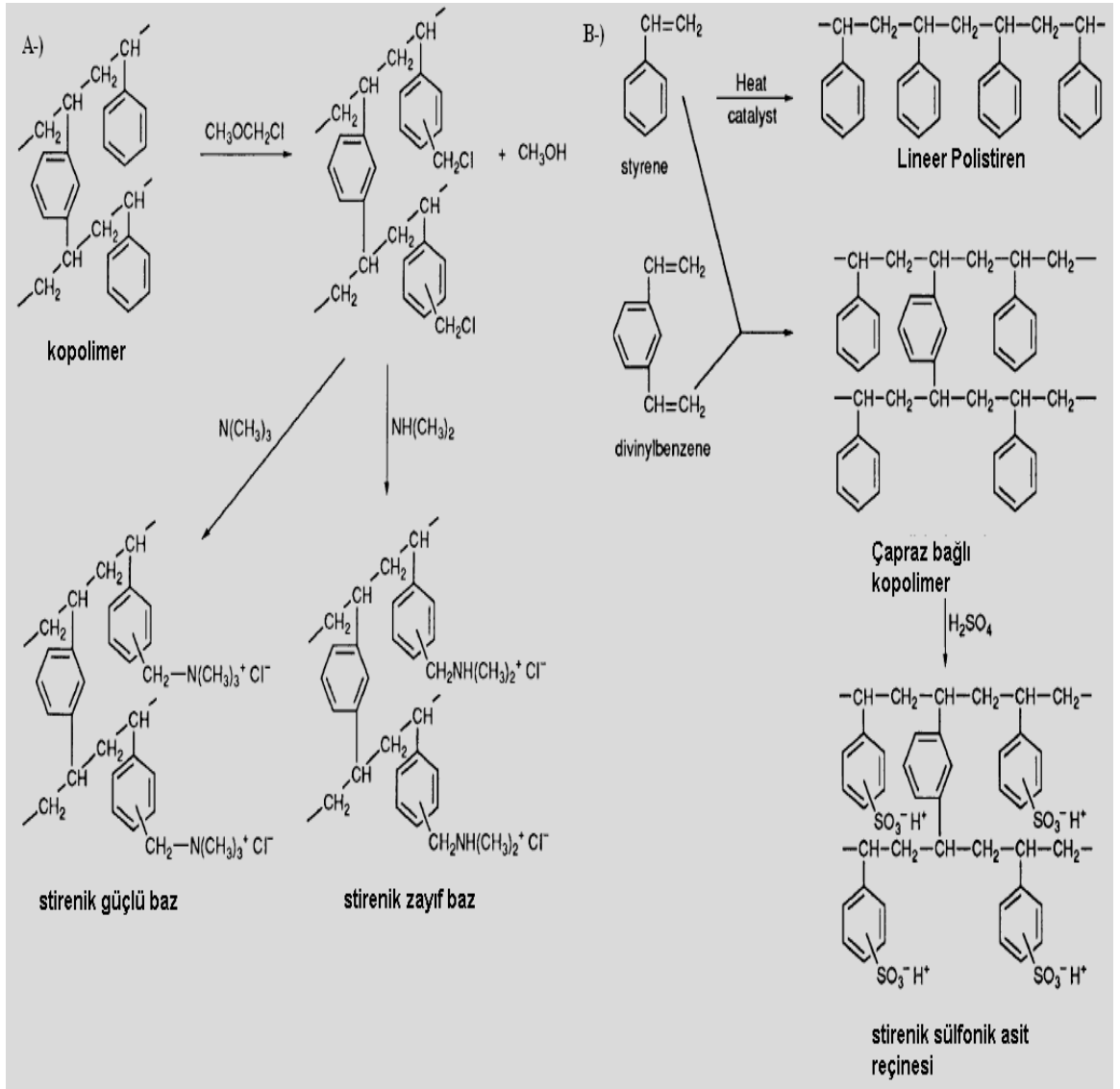
İlk sentetik iyon değiştirici reçineler olan yoğunlaşma polimerleri B.A. Adams ve E.L. Holmes tarafından 1935'te hazırlanmıştır. Bu tip iyon değiştiricilerin temelini, ezme ve yuvarlamadan sonra görünürde bakalite benzer kolay kırılabilir granüller vermek üzere fenol ve metanolün birlikte yoğunlaşması oluşturmaktadır.

Yukarıda bahsedilen yoğunlaşma polimerlerinden farklı olarak ilk ekleme polimerizasyonu mekanizmasına sahip iyon değiştirici reçine 1944'te D. Alelio tarafından üretilmiştir. Burada bahsedilen ekleme polimerizasyonu işlemi, üretilmiş bir reğincede iyon değişiminin meydana geldiği veya iyonlaşabilir fonksiyonel grupları taşıyan monomerlerin evvela birbirleri arasında reaksiyon yoluyla bir zincir oluşturmaları ve sonrasında da taşıyıcı matrikse bağlanmalarını kapsayan bir reaksiyondan oluşmaktadır [42].

Ekleme polimerizasyonu mekanizması ile üretilen stirenik katyon değiştirici reçineler, bir stiren zinciri olan polistiren ve divinilbenzen arasındaki reaksiyonun ürünü olan çaprazbağlı kopolimerin H_2SO_4 ile sülfonizasyon işlemi sonrasında üretilmektedir [42].

Bir başka katyon değiştirici reçine tipi olan akrilik katyon değiştirici reçineler ise yine ekleme polimerizasyonu mekanizması ile metaakrilik asit ve divinilbenzen arasındaki reaksiyon sonucu üretilmektedir [42].

Stirenik anyon değiştirici reçinelerde katyonik reçineler gibi ekleme polimerizasyonu mekanizması ile üretilmektedirler ve stiren-divinil benzen kopolimer süspansiyonu katyon değiştirici reçinelerde olduğu gibi birçok anyon değiştirici reçine için de taşıyıcı matriks olarak kullanılmaktadır. Fakat burada katyonik reğincede olduğu gibi H_2SO_4 ile sülfonizasyon yerine taşıyıcı matriks iki farklı işleme daha tabi tutulmaktadır. Stirenik katyonik ve anyonik reçinelerin üretim mekanizması Şekil 1.4'te verilmektedir [42].



Şekil 1.2: Stirenik anyon (A) ve katyon (B) değiştirici reçinelerin üretim şekli [42]

Zayıf ve güçlü bazik anyon değiştirici reçinelerin üretiminde; stiren ve divinil benzenin kopolimer matriksinin oluşmasından sonra, önce klorometilasyon ve ardından aminasyon uygulanmaktadır. Burada klorometilasyon basit bir reaksiyon olarak görülsede esasında sentezde kritik bir aşamadır. Reaksiyonda klorometilasyon için $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ bileşiği kullanılmaktadır. Klorometilasyonun ardından fonksiyonel gruba sahip olan reğineye aminasyon işlemi uygulanmaktadır ve aminasyonda $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ bileşiği kullanılmaktadır [42].

Bir diğerk anyon değiştirici reçine ise akrilik anyon değiştirici reğinelerdir. Akrilik matrikse sahip bir anyon değiştirici reçine stirenik yapı ile karşılaştırıldığında büyük organik iyonlara karşı iyi bir iyon değişim dengesine ve kinetiğine sahiptir. Akrilik anyon değiştirici reçineler metil akrilatın stirenik yapıyla reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Ayrıca akrilik reçinelerin zayıf baz, güçlü baz ve zayıf-güçlü baz özelliğine sahip formları mevcuttur [42].

Bir iyon değişim reaksiyonunun genellikle katı ve sıvı faz arasında geręekleřtięi düşünölmektedir fakat bu genel kanının aksine sıvı iyon değiştirici organik sıvılarda mevcuttur. Kerosende olduğu gibi iyon değiştirici organik sıvı ile değiştirilecek iyonları taşıyan sıvı birbirine karışmamaktadır ve her iki faz arasında bir denge meydana gelmektedir. Sıvı anyon değiştiricilerin en başarılısı yüksek moleküler ağırlığa sahip olan amin türevleridir, buna karşılık katyon değişimi durumunda ise organo fosforik ve karboksilik asitler nispeten başarılı olarak öne çıkmaktadır. Sıvı değiştiriciler nükleer fizyon ürünlerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve metal katyonlarının liğ sıvısından gideriminde kullanılmaktadır [42].

Anfoterik iyon değiştirici reçineler hem asidik hemde bazik fonksiyonel grupları taşımaktadırlar. Bu özellikte birçok reçine hazırlanmıştır, fakat çok az uygulama alanı bulmuşlardır ve bunların en önemlileri uzun kafesli polielektrolitlerdir. Bu tip reçineler iyonları tersinir olarak adsorplamaktadır ve iyon röterdasyonu denilen prensip üzerine karışık elektrolit çözeltilerinin ayrılmasında kullanılmaktadır [42].

İyon değiştirici reçineler üzerine yapılan çalışmalar oksitleyici ve indirgeyici reçinelerin üretilmesine ışık tutmuştur. Bu reğinelere redoks veya elektron değiştirici reçinelerde denilmektedir. Bu tip reçinelerin reaktiviteleri fonksiyonel gruplar taşıyan polimer matriksinden ileri gelmektedir. Polimer matriksi üzerindeki fonksiyonel gruplar reaksiyon sonrasında oksitlenmektedir veya indirgenmektedir. Bu tip iyon değiştiriciler redoks titrasyonlarında kullanılmaktadır [42].

Geleneksel olmayan reçineler ve bunların sınıflandırması son zamanlarda ortaya çıkarılmış ve normal makroskobik granöl veya boncuk şeklinde olmayan iyon değiştiricileri kapsamaktadır. Örneğin toz şeklindeki (yaklaşık 50 µm çapında)

kasyon veya anyon değiştirici reçineler kontrollü ilağ salınımı, tablet çözünmünü ve parçalanması gibi amaçlarla ilağ formulasyonlarında kullanılmaktadır. Ayrıca karışık anyon ve kasyon değiştirici reçineler filtrasyon ve iyon değişiminin eş zamanlı yapılabilmesi için ortam malzemesi olarak kullanılmaktadır. Oldukça küçük çapa sahip iyon değiştiriciler oldukça yüksek yüzey alanına sahiptir ve bu da reaksiyon hızını artırmaktadır. Bu hızlı kinetik özelliği mikro (0,01 µm -2 µm) boyuttaki iyon değiştirici boncukları ile iyon değişim kâğıtlarının muamelesini mümkün kılmıştır, ayrıca bu kinetik özelliği inert bir boncuğa bağlanmış zarımsı reçinelerin üretilmesinde öncü olmuştur. Bununla birlikte bu zarımsı iyon değiştirici reçineler yüksek yüzey alanı, düşük kapasitesi ve kısa difüzyon yolları ile iyon değişimi kromatografisinde gelişimine sebep olmuştur ve bu şekilde mikro seviyedeki iyon miktarlarının birkaç dakikada çözünmesi mümkün olmuştur [42].

1.8 İyon Değişimi İle Atık Sulardan Bor Giderimini Amaçlayan Yapılmış Bazı Çalışmalar

Kabay ve arkadaşları (2004) tarafından Diaion CRB 02 isimli bor reçinesi ile Kızıldere Jeotermal Güç İstasyonu atık suyundan bor giderimini çalışılmış ve reçinenin 10 kez kullanımla performansı ölçülmüştür. Kolon Reaktörde reçine kapasitesi 20 mg-Bor/L konsantrasyonuna sahip atık su için 2,91–1,86 mg-Bor/g-Reçine aralığında değişmiştir. Kolon kullanım verimi 63,1–64,3 aralığında hesaplanmıştır [43].

Şahin (1990) bor endüstrisi atık suyundan bor giderimini ve modellenmesini Amberlite XE 243 isimli reçine ile çalışmıştır. Yapılan kolon çalışmasında reçine üzerine bor adsorpsiyonunun üstel bir fonksiyona uyduğu belirlenmiştir [44].

Köse ve arkadaşları (2008) Dowex 2×8 isimli güçlü bazik reçine ile bor giderimini çalışmışlar ve reçinenin maximum kolon kapasitesini 13,94 mg-Bor/g-Reçine olarak hesaplamışlardır. Ayrıca reçinenin kolon kullanım verimi %88–93 aralığında ve rejenerasyon verimi %97–71 aralığında hesaplanmıştır [45].

Kabay ve arkadaşları (2007) mikrofiltrasyon sistemi ile bor giderimini Dowex-XUS 43594.00 ve Purolite S 108 isimli reçineleri kullanarak çalışmışlardır. Ayrıca sistem modellenmiştir [46].

Kıpçak ve arkadaşları (2007) boraks çamurundan bor kazanımını Amberlite IR 743 isimli bor reçinesi ile çalışmışlardır. Çalışmada kesikli ve sürekli prosesler kullanılmıştır ve kolon çalışması sonuçları Yoon-Nelson ve Thomas modelleri kullanılarak modellenmiştir [47].

Matejka ve arkadaşları (2007) Purolite D 4123 isimli bor reçinesi ile ters osmos süzöntü suyundan bor giderimini çalışmışlardır. Ayrıca yapılan bu çalışmada türetilmiş lifimsi bor adsorplayıcı reçinelerde kullanılmıştır. Lifimsi adsorplayıcıların boru iyon değiştirici reçineden daha hızlı adsorpladığı tespit edilmiştir. DS-247pp, DS-248pp ve DS-248v isimli lifimsi adsorplayıcıların kapasiteleri sırasıyla 1; 1,2; 1,2 mol/kg olarak verilmektedir [48].

Kabay ve arkadaşları (1999) jeotermal sudan bor giderimini Diaion CRB 02 ve Purolite S 108 isimli reçinelerini kullanarak çalışmışlardır. Yapılan çalışmada iyon şiddetinin reçinelerin bor giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Diaion CRB 02 isimli reçinenin bor giderimi CaCl_2 konsantrasyonu ile azalırken Purolite S 108 isimli reçinenin bor giderimi artmıştır ve her iki reçineninde bor giderimi NaCl konsantrasyonu ile azalmıştır. Reçinelerin her ikisi içinde pH 3 ten sonra giderim verimi pH 7'ye kadar sabit iken 7'den sonra Diaion CRB 02 isimli reçinenin kapasitesi düşmüştür. Her iki reçine içinde optimum giderim zamanı 6 saat olarak bulunmuştur [49].

Kabay ve arkadaşları (2004) Diaion CRB 01-02 ve Purolite S 108 1-2 isimli bor reçinelerini kullanarak jeotermal sudan bor Giderimini çalışmışlardır. Yapılan çalışmada reçinelerin kapasiteleri sırasıyla 3,43; 3,23; 2,32; 2,44 mg-Bor/ml-Reçine olarak verilmektedir [50].

Hwang ve arkadaşları (2007) Amberlite IR 743 isimli reçine ile bor Giderimini kolon reaktörde çalışmışlardır, yapılan çalışmada reçine miktarı, başlangıç pH, sıcaklık ve bor konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Reçine ile bor

giderim verimi artan konsantrasyon ile azalmış ve artan sıcaklık ile artmıştır. Çalışılan pH değerleri 4; 7; 8,5; 11 dir ve optimum pH değeri 8,5 olarak hesaplanmıştır [51].

Mahdy ve arkadaşları (2004) mısırdaki bulunan bir gölden borik kazanımını Amberlite IR 743 isimli bor reçinesini kullanarak çalışmışlardır. Reçineden %5'lik HCl kullanarak bor geri kazanımında maksimum bor konsantrasyonunu 2,1 g/L olarak elde etmişlerdir. Rejenerasyon çözeltisini buharlaştırarak saf borik asit elde etmişlerdir [52].

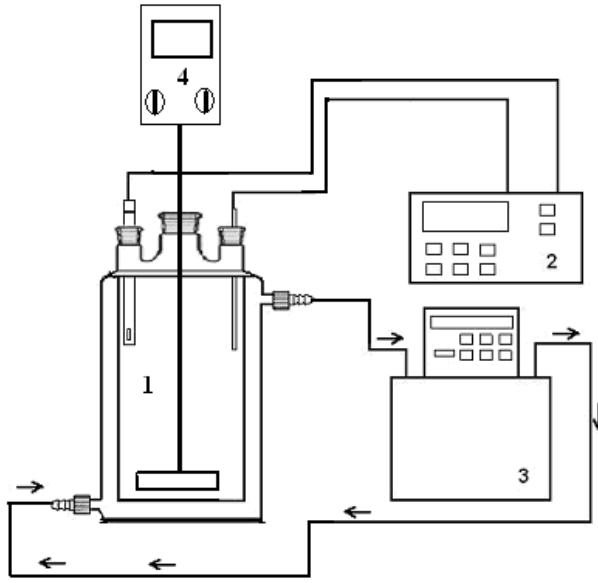
Boncukçuoğlu ve arkadaşları (2004) Amberlite IR 743 isimli bor reçinesi ile atıksudan bor giderimini çalışmışlardır. Yapılan çalışmada reçine miktarının, bor konsantrasyonunun, karıştırma hızının ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Artan reçine miktarı ile bor giderim verimi artarken artan bor konsantrasyonu ile bor giderim verimi azalmıştır ayrıca karıştırma hızı ve sıcaklığın önemli bir etkisi olmamıştır [53].

Jacob (2007) ters osmos sistemi ile iyon değişim prosesini etkili bir biçimde birleştirmiştir. Bu proses birleşimi işletme maliyetinide düşürmüştür [54].

Yapılan bu tez çalışmasında Purolite S 108 reçinesi kullanarak sulardan bor giderimi amaçlanmıştır. Literatürde Purolite S 108 reçinesi ile bor giderimini amaçlayan çalışmalar mevcuttur. Bu tez çalışmasında öncelikle kesikli reaktörde reçine kinetiğinin tüm etkili parametreler dikkate alınarak incelenmesi, ve sonrasında kinetik verilerin Statistica 6.0 programı yardımıyla uygun bir kinetik bağıntı kullanılarak modellenmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

Çalışmada reçine olarak Purolite S 108 isimli özel bor reçinesi kullanılmıştır. Deneysel kesikli sistemde yapılmıştır. Deneysel sistem Şekil 2.1’de verilmiştir ve deneysel parametreler Tablo 2.1’de verilmiştir. Reçine yapısı ve özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

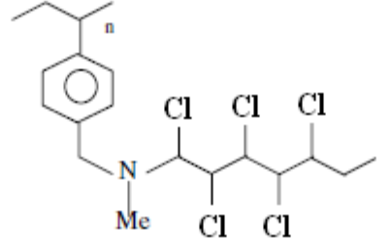


Şekil 2.1: Deneysel sistem; 1. Reaktör, 2. pH metre, 3. Termostat, 4. Mekanik Karıştırıcı

Tablo 2.1: Deneysel parametreler

Parametre	Değeri
Çalışılan Çözelti Hacmi, mL	500
Konsantrasyon, mg/L	25, 50, 100, 250, 400, 700, 1000
Başlangıç pH	2,5; 4,5; 6,5; 8,5; 10,5
Sıcaklık, °C	1, 15, 30, 45, 60
Reçine miktarı, g	4, 8, 16, 24, 32, 36, 40
Karıştırma Hızı, rpm	300, 400, 500, 650
Zaman, dk	0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 240, 360, 480, 1440
Rejenerasyon sayısı	1,2,3

Tablo 2.2: Purolite S 108 reçinesinin özellikleri ve yapısı

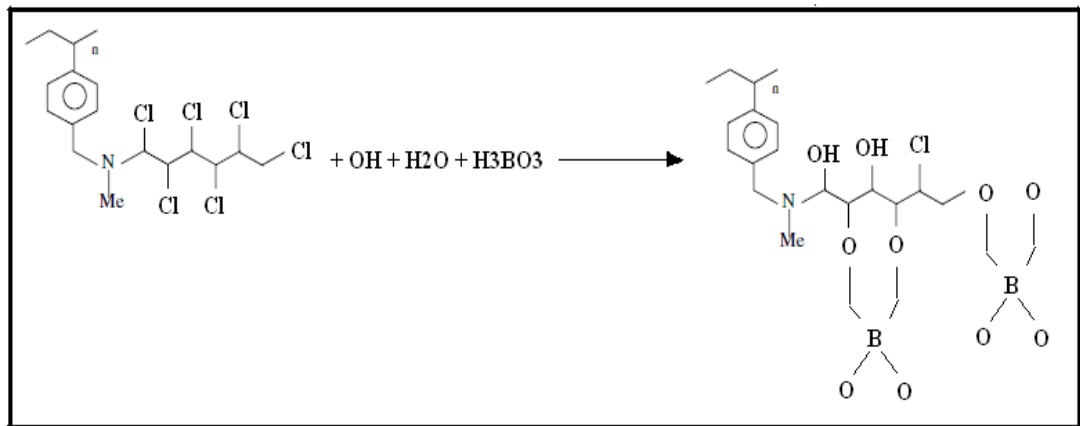
Özellik	Değeri
Polimer Yapısı	Divinil benzenle çapraz bağlı makroporlu polistiren
Optik Görünüş	Yuvarlak Boncuk
Fonksiyonel Grup	Kompleks Amino
İyonik Form (piyasaya sürüldüğü haliyle)	Klor
Klor Formunun Toplam Kapasitesi, eq/L	0,6
Klor Formunun Toplam Bor Kapasitesi, eq/L	0,35
Klor Formunun Toplam Seçici Bor Kapasitesi, eq/L	0,20
Klor Formunun Toplam Nem İçeriği, %	45-55
Tersinir Genleşme (FB→Cl ⁻), %	10 (max)
Klor Formunun Özel Yoğunluğu	1,1
Klor Formunun Sıcaklık Limiti, °C	60 (max)
pH Limiti	1-13
Reçine Yapısı	

Yapılan deneylerde; artılmak istenen çözelti her gün taze olarak 500 mL hacimde ve farklı bor konsantrasyonlarında hazırlanmıştır. Bor çözeltileri kutu formdaki borik asitten hazırlanmıştır. Çözelti pH'sı istenen değere 0,5M NaOH veya HCl ile ayarlanmıştır. Daha sonra Şekil 2.1'de verilen cam reaktöre hazırlanan çözelti konularak, termostat yardımıyla çalışılmak istenilen sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Çözelti istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra, bir gece önce saf suda bekletilen reçine filtrelenerek reaktör içerisindeki çözeltilere aktarılmış ve deney başlatılmıştır. Deneyler 0–1440 dk zaman aralığında devam ettirilmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında 4 mL numuneler alınarak filtrelenmiş ve bor analizi için

saklanmıştır. Alınan numuneler 100 kat seyreltilerek bor içerikleri karmin metodu ile analiz edilmişlerdir. Karmin metodunda deneysel hata payı literatürde %+(7-35) olarak verilmektedir [55]. Kalibrasyon eğrisi günlük olarak hazırlanmıştır. Karmin metodu ile tipik kalibrasyon eğrisi Tablo 2.3'de verilmiştir. Bor çözeltilerinin absorbans değerleri UV-visible spektrofotometresiyle yapılmıştır. Reçine ve çözelti formdaki borik asit arasındaki reaksiyon Şekil 2.2'de verilmiştir. Reçine rejenerasyonunda asit çözeltisi (1 M HCl) rejenerasyon kolonuna 3,5 ml/dk debi ile gönderilmiştir ve rejenerasyon sonrasında 16 gram reçine 100 mL 2 M NaOH çözeltisi ile nötralize edilmiştir.

Tablo 2.3: Karmin metodu ile tipik kalibrasyon verileri

Konsantrasyon	ABS
0	0
1	0,049
2	0,098
4	0,196
6	0,294
8	0,392
10	0,490



Şekil 2.2: Purolite S 108 ve borik asit arasındaki reaksiyon

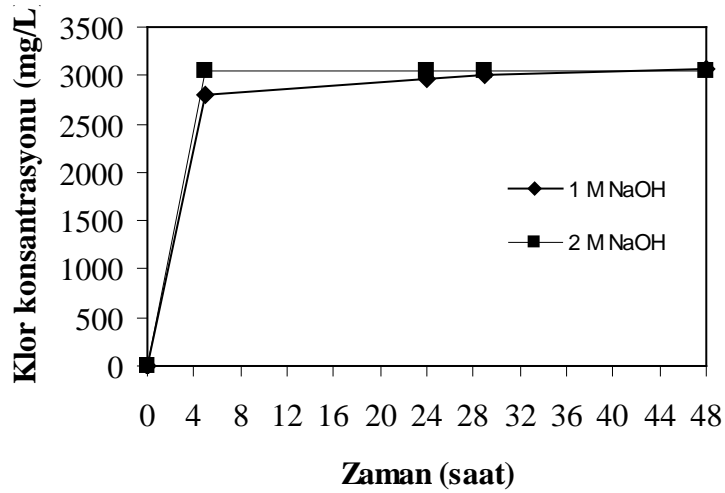
Şekil 2.2’de ile sulu ortamdaki borik asit ile reçine arasındaki reaksiyon özetlenmiştir. Fakat verilen reaksiyonda borat anyonunun reçinenin klor ve hidroksil uçları ile sırasıyla iyon değişimi ve kompleksasyonu ele alınmıştır. Ancak pratikte bu kabulün yanı sıra sucul ortamda poli boratlarında mevcut olmasından dolayı kompleksasyon ve iyon değişim reaksiyonu daha karmaşık olacaktır. Ortam sıcaklığı, bor konsantrasyonu ve pH değeri poli borat anyonu konsantrasyonunu etkilemektedir [56]. Purolite S 108 reçinesinin iyon değişim kapasitesi aşağıdaki gibi hesaplanmış ve deneysel olarak Şekil 2.3’de doğrulanmıştır. Reçinenin değişim kapasitesini belirlemek üzere 16 g reçine 100 mL 1 ve 2 M NaOH çözeltileri ile muamele edilmiştir.

Klorun miliekivalent gram ağırlığı : $35,5/1 = 35,5 \text{ mg/meq}$

100 mL 1 M NaOH Çözeltisindeki klorun kütlesi= $3060 \text{ mg/L} \times 0,1 \text{ L} = 306 \text{ mg}$

Miliekivalent gram sayısı= $306 \text{ mg} / 35,5 \text{ mg/meq} = 8,62 \text{ meq}$

Reçinenin klor formundaki değişim kapasitesi = $8,62 \text{ meq} / 16 \text{ g-reçine} = 0,538 \text{ meq/g}$ (teorik değişim kapasitesi = $0,6 \text{ eq/L} / 1,1 \text{ Kg/L} = 0,545 \text{ meq/g}$)



Şekil 2.3: Reçinenin anyon değişim kapasitesi

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

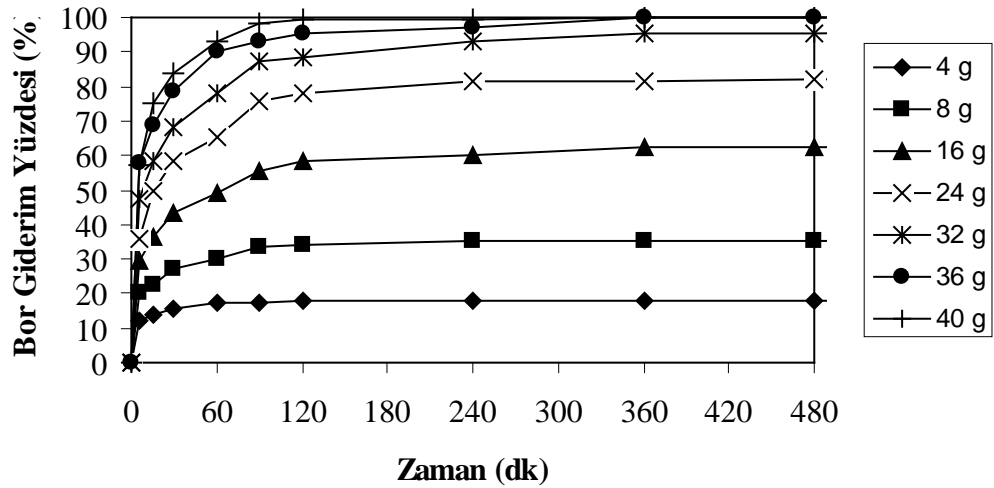
Yapılan çalışmada, Purolite S 108 isimli reçine ile atıksudan bor giderimi için reçine miktarının, başlangıç pH değerinin, çözelti sıcaklığının, bor konsantrasyonunun, karıştırma hızının ve rejenerasyon sayısının etkisi çalışılmıştır.

3.1 Reçine Miktarının Bor Giderim Yüzdesine Etkisi

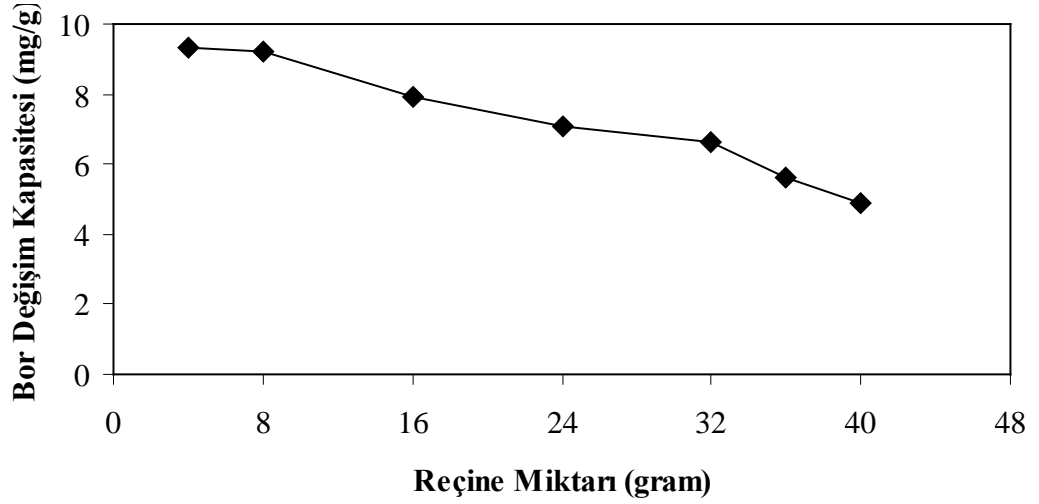
Tablo 3.1’de görüleceği gibi artan reçine miktarı ile reçinenin bor giderim verimi artmıştır. Şekil 3.1’de artan reçine miktarı ile bor giderim yüzdesindeki değişimi verilmiştir. Artan reçine miktarı ile çözelti fazdaki etkin site sayısı artmıştır bu nedenle bor giderim verimi artmıştır. Benzer sonuçlar Boncukçuoğlu ve arkadaşları (2004) tarafında Amberlite IR 743 isimli reçine ile bor gideriminde elde edilmiştir [53]. Artan reçine miktarı ile reçine kapasitesindeki değişim Şekil 3.2’de verilmiştir. Şekil 3.2’den görüleceği gibi artan reçine miktarı ile reçine kapasitesi azalmaktadır. Buna neden olarak, artan reçine miktarı ile birim reçine başına düşen konsantrasyon etkisinin azalması ve dolayısı ile konsantrasyon etkisinden doğacak itici kuvvetin azalması gösterilebilir. Ayrıca Şekil 3.1’den görüleceği gibi azalan reçine miktarı ile konsantrasyondan kaynaklanan itici gücün artması nedeniyle reçinenin dengeye gelme süresi de azalmıştır.

Tablo 3.1: Reçine miktarının bor giderimine etkisi (Bor konsantrasyonu mg/L)

Zaman (dk)	Reçine Miktarı (g)						
	4 g	8 g	16 g	24 g	32 g	36 g	40 g
0	419,8	416,7	406,1	412,0	424,9	404,7	392,1
5	368,7	333,3	286,6	263,9	223,7	169,8	168,7
15	362,3	322,6	258,3	207,1	177,9	127,3	98,5
30	353,8	303,4	230,0	172,6	136,1	86,8	62,3
60	347,4	290,6	205,7	142,2	94,2	40,3	26,2
90	347,4	277,8	181,4	99,6	54,4	28,1	7,0
120	345,3	275,6	169,2	89,5	48,4	18,0	2,8
240	345,3	269,2	161,1	77,3	30,5	11,9	2,8
360	345,3	269,2	153,0	75,3	20,5	0,0	-0,4
480	345,3	269,2	153,0	73,2	18,5	0,0	-0,4
1440	345,3	269,2	153,0	73,2	0,6	0,0	-0,4



Şekil 3.1: Artan reçine miktarı ile bor giderim yüzdesindeki değişim (pH:6,5; Karıştırma Hız:500 rpm; Konst:400 ppm; Sıcaklık:30 C)



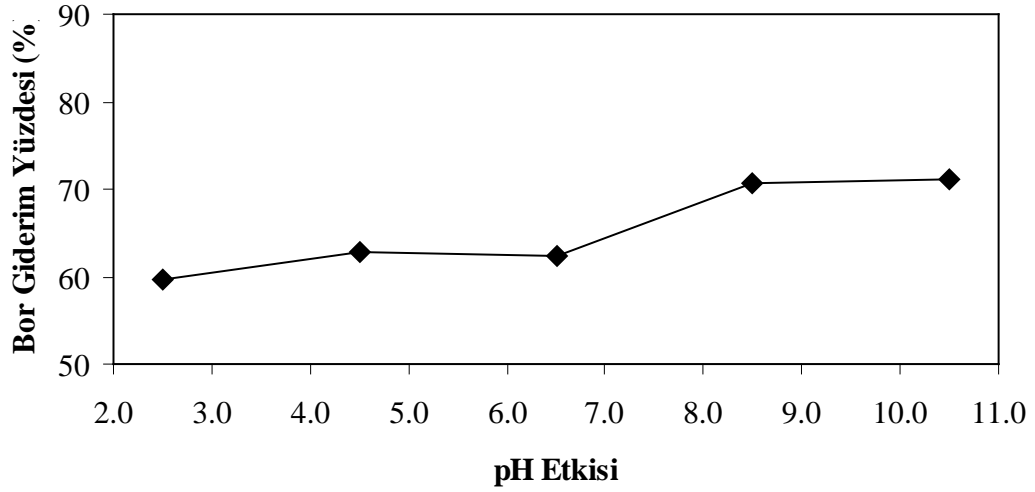
Şekil 3.2: Artan reçine miktarı ile reçine kapasitesindeki değişim

3.2 Ortam pH'sının Bor Giderim Yüzdesine Etkisi

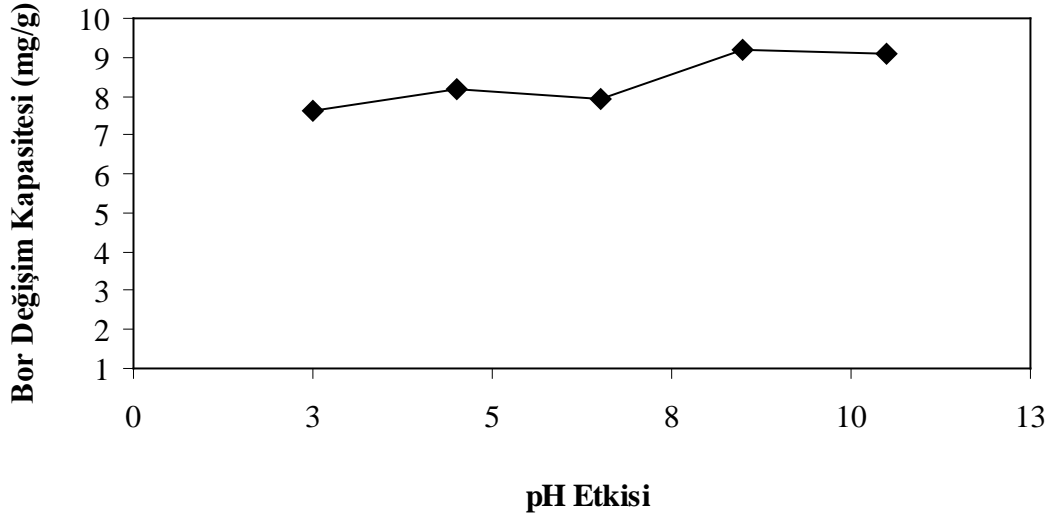
Tablo 3.2’de görüldüğü gibi artan çözelti pH ile bor giderimi artmaktadır. Artan çözelti pH’sı ile borat anyonu ve poli borat anyonu sayısı artmıştır, ayrıca reçine hidroksil formuna dönüşmüş ve kompleksasyon reaksiyonu sayısı artmıştır, bu nedenle bor giderim yüzdesi artmıştır. Artan çözelti pH’sı ile bor giderim yüzdesindeki değişim Şekil 3.3’de verilmiştir. Benzer sonuçlar Boncukçuoğlu ve arkadaşları tarafındanda Amberlite IR 743 isimli reçine ile bor gideriminde elde edilmiştir [53]. Artan çözelti pH’sı ile reçine kapasitesindeki değişim Şekil 3.4’te verilmiştir.

Tablo 3.2: Çözelti pH'sının bor giderimine etkisi (Bor konsantrasyonu mg/L)

Zaman (dk)	Başlangıç Çözelti pH				
	2,5	4,5	6,5	8,5	10,5
0	410,3	417,3	406,1	416,5	408,8
5	301,2	292,0	286,6	295,6	294,6
15	262,8	250,3	258,3	251,2	258,5
30	238,6	236,4	230,0	204,8	230,5
60	200,2	190,7	205,7	172,6	194,4
90	184,0	172,8	181,4	152,4	172,3
120	186,1	168,8	175,3	150,4	160,3
240	171,9	154,9	169,2	134,3	132,3
360	171,9	154,9	153,0	122,2	118,2
480	167,9	154,9	153,0	122,2	118,2
1440	165,9	154,9	153,0	122,2	118,2



Şekil 3.3: Artan çözelti pH'sı ile bor giderim yüzdesindeki değişim (Reçine Miktarı: 16 g; Karıştırma Hız:500 rpm; Konst:400 ppm; Sıcaklık:30 C; Süre: 24 saat)



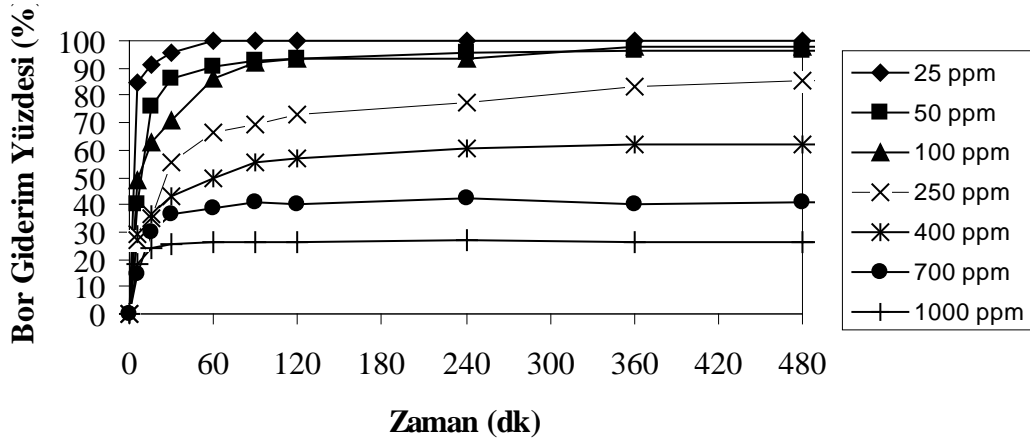
Şekil 3.4: Artan çözelti pH'sı ile reçine kapasitesindeki değişim

3.3 Bor Konsantrasyonunun Bor Giderim Yüzdesine Etkisi

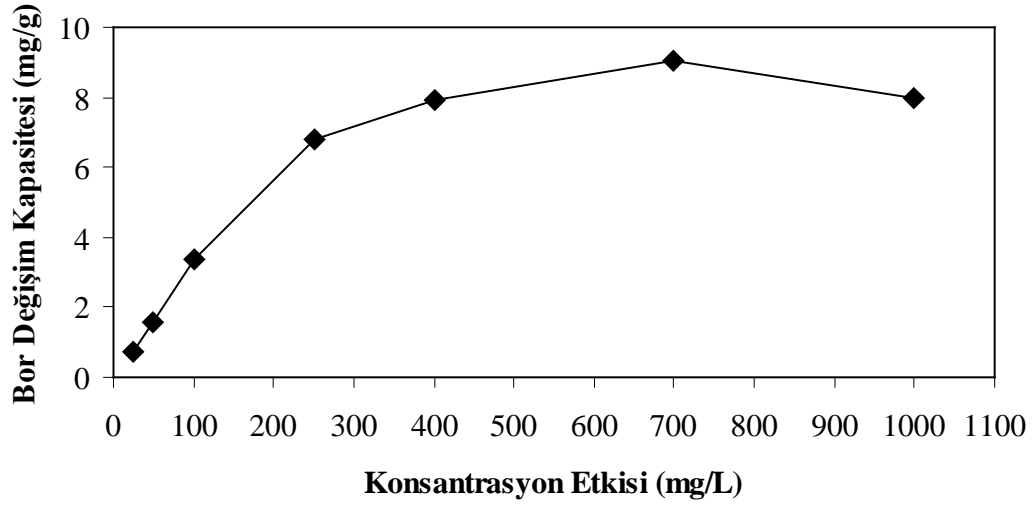
Tablo 3.3'te görüldüğü gibi artan bor konsantrasyonu ile bor giderimi azalmıştır. Fakat artan bor konsantrasyonundan dolayı bor iyonlarının itici gücü artmıştır ve dolayısı ile reçinenin bor giderim kapasitesi artmıştır. Şekil 3.5'te artan bor konsantrasyonu ile bor giderim yüzdesindeki değişim verilmiştir. Benzer sonuçlar Boncukçuoğlu ve arkadaşları tarafındanda Amberlite IR 743 isimli reçine ile bor gideriminde elde edilmiştir [53]. Artan bor konsantrasyonu ile reçine kapasitesindeki değişim Şekil 3.6'da verilmiştir. Şekil 3.6'dan görüleceği gibi artan bor konsantrasyonu ile reçinenin kapasitesi artmaktadır. Fakat bu artış 700 mg/L'ye kadar devam etmektedir ve 700 mg/L'nin üzerindeki konsantrasyonda azalmaktadır. Buna neden olarak yüksek konsantrasyondan dolayı reçine iç yüzeyinde iyon değişimi ve kompleksasyon reaksiyonunun ürünü olan kül filminin oluşması gösterilebilir.

Tablo 3.3: Bor konsantrasyonunun bor giderimine etkisi (Bor konsantrasyonu mg/L)

Zaman (dk)	Başlangıç Bor Konsantrasyonu (mg/L)						
	25 ppm	50 ppm	100 ppm	250 ppm	400 ppm	700 ppm	1000 ppm
0	24,2	52,5	109,7	254,8	406,1	738,2	984,4
5	3,7	31,6	56,3	185,7	286,6	629,1	802,8
15	2,1	12,6	40,5	165,3	258,3	519,4	746,9
30	1,1	7,2	31,9	113,7	230,0	471,5	732,9
60	0,0	4,8	15,1	85,5	205,7	453,5	725,0
90	0,0	3,8	9,0	77,7	181,4	437,5	726,9
120	0,0	3,4	7,5	68,0	175,3	441,5	726,9
240	0,0	2,4	7,0	58,3	161,1	425,5	719,0
360	0,0	1,9	2,4	43,7	153,0	439,5	726,9
480	0,0	1,9	2,4	36,9	153,0	435,5	728,9
1440	0,0	1,9	2,4	36,9	153,0	449,5	728,9



Şekil 3.5: Artan bor konsantrasyonu ile bor giderim yüzdesindeki değişim (Reçine Miktarı: 16 g; Karıştırma Hız:500 rpm; pH: 6,5; Sıcaklık:30 C)



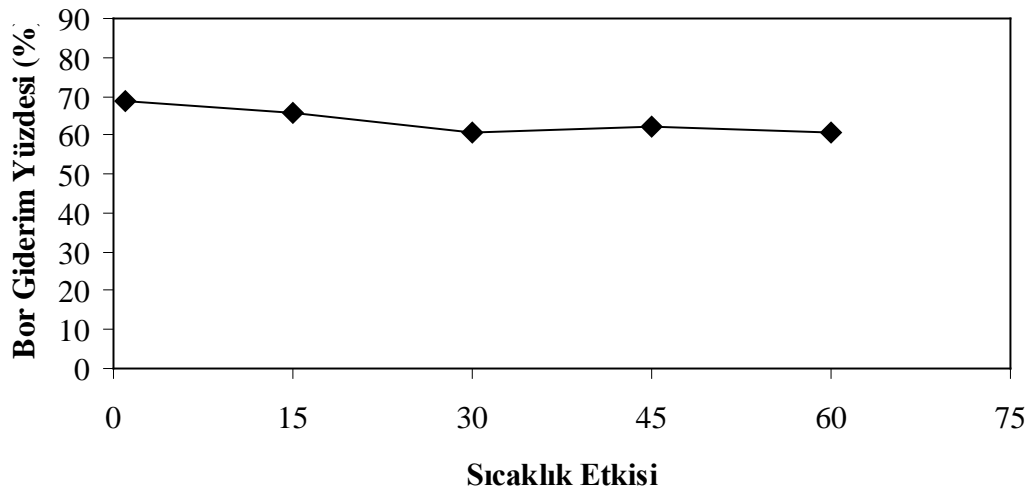
Şekil 3.6: Artan bor konsantrasyonu ile reçine kapasitesindeki değişim

3.4 Çözelti Sıcaklığının Bor Giderim Yüzdesine Etkisi

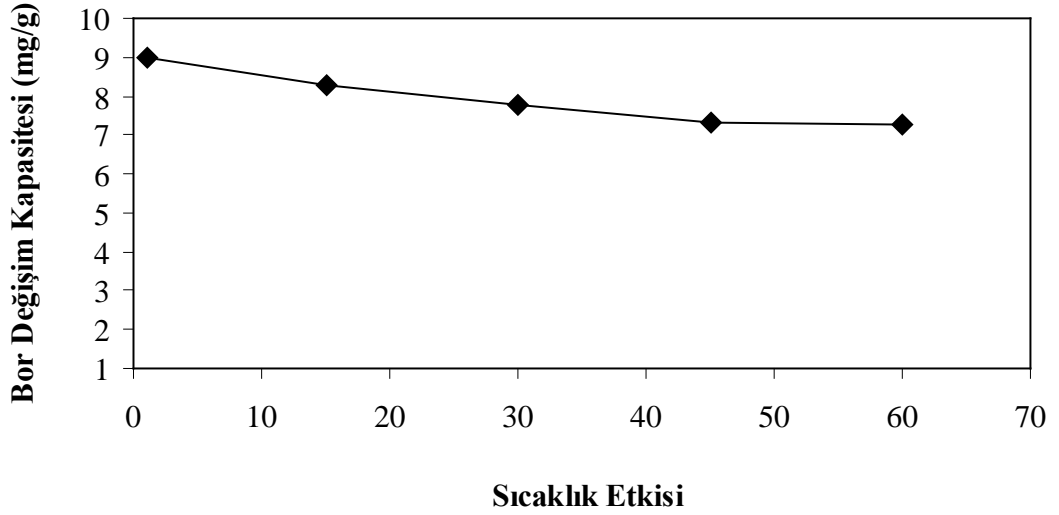
Tablo 3.4'te görüldüğü gibi artan sıcaklıkla reçinenin bor giderme kapasitesi azalmıştır. Fakat reçinenin doyumluğa ulaşma hızı artmıştır. Azalan sıcaklık çözeltide bulunan poli borat anyonu sayısını artırarak birim site tarafından tutulacak bor miktarını arttırmıştır. Bununla birlikte artan sıcaklıkla reçine porozitesi artmış ve bor anyonlarının reçine sitelerine ulaşım hızı artmıştır. Artan sıcaklıkla bor giderim yüzdesindeki değişim Şekil 3.7'te verilmiştir. Benzer sonuçlar Na ve arkadaşları (1993) tarafından Amberlite IRN78-LC isimli reçine ile bor gideriminde elde edilmiştir [56]. Artan sıcaklıkla reçinenin kapasitesindeki değişim Şekil 3.8'de verilmiştir.

Tablo 3.4: Çözelti sıcaklığının bor giderimine etkisi (Bor konsantrasyonu mg/L)

Zaman (dk)	Çözelti Sıcaklık Değerleri				
	1 °C	15 °C	30 °C	45 °C	60 °C
0	420,8	402,9	406,1	411,1	428,7
5	334,5	310,5	325,1	273,7	274,1
15	286,1	287,4	274,5	247,5	231,9
30	265,1	230,7	236,0	219,2	199,8
60	237,7	207,6	205,7	180,8	177,7
90	216,6	176,1	189,5	178,8	175,7
120	187,2	163,4	179,4	174,7	175,7
240	151,4	142,4	173,3	162,6	173,7
360	132,4	138,2	171,3	162,6	177,7
480	132,4	138,2	171,3	162,6	175,7
1440	132,4	138,2	171,3	162,6	167,7



Şekil 3.7: Artan çözelti sıcaklığı ile bor giderim yüzdesindeki değişim (Reçine Miktarı: 16 g; Karıştırma Hız:500 rpm; pH: 6,5; Konst:400 ppm; Süre: 24 saat)



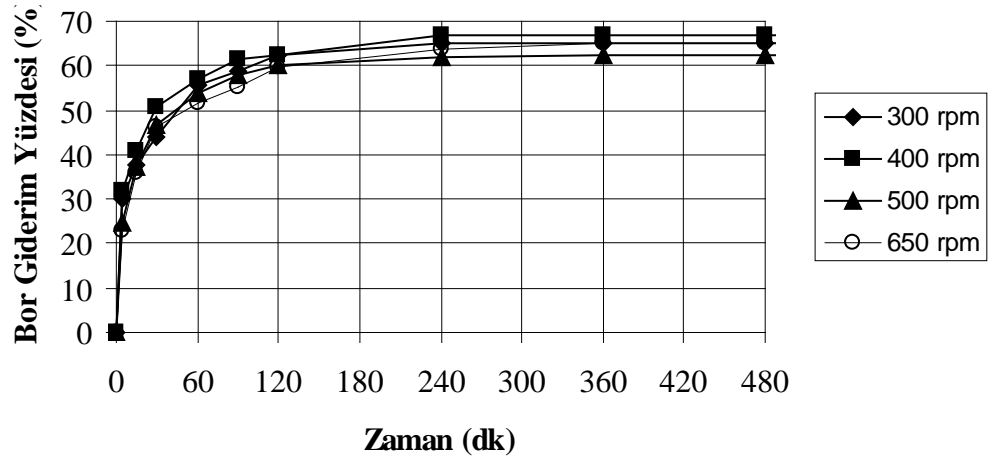
Şekil 3.8: Artan çözelti sıcaklığı ile reçine kapasitesindeki değişim

3.5 Karıştırma Hızının Bor Giderim Yüzdesine Etkisi

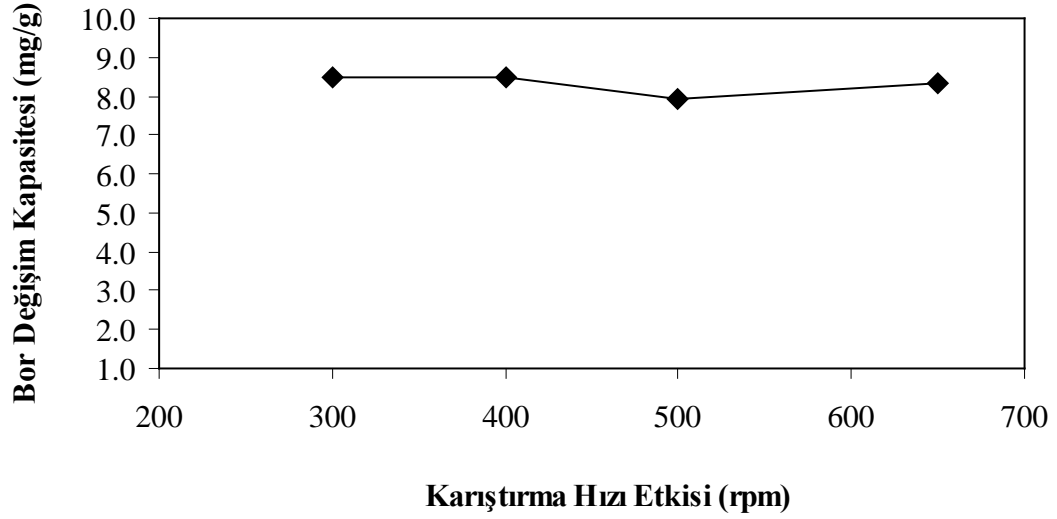
Tablo 3.5'ten görülebileceği gibi 300–650 rpm aralığında karıştırma hızı bor giderimi üzerinde herhangi bir etkiye sahip değildir. Bunun nedeni en küçük karıştırma hızı olan 300 rpm'in reçineyi çevreleyen ve iyon değişim reaksiyonunu röterdasyona uğratan sıvı filmin etkisini ortan kaldıracak kadar güçlü olması gösterilebilir. Artan karıştırma hızı ile bor giderim yüzdesindeki değişim Şekil 3.9'da verilmiştir. Benzer sonuçlar Boncukçuoğlu ve arkadaşları (2004) tarafında Amberlite IR 743 isimli reçine ile bor gideriminde elde edilmiştir [53]. Artan karıştırma hızı ile reçine kapasitesindeki değişim Şekil 3.10'da verilmiştir. Şekil 3.10'dan karıştırma hızının reçine kapasitesi üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir. Bu sonuç iyon değişim reaksiyonunun difüzyon kontrollü değil kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.5: Karıştırma hızının bor giderimine etkisi (Bor konsantrasyonu mg/L)

Zaman (dk)	Karıştırma Hızları (rpm)			
	300 rpm	400 rpm	500 rpm	650 rpm
0	417,8	409,6	408,7	409,6
5	291,2	285,1	307,7	315,7
15	260,6	246,3	257,2	262,7
30	234,1	205,5	218,8	219,8
60	185,1	179,0	188,5	197,3
90	172,9	160,6	172,3	183,1
120	156,5	156,5	162,2	164,7
240	146,3	138,2	156,2	148,4
360	146,3	138,2	154,1	142,2
480	146,3	138,2	154,1	142,2
1440	146,3	138,2	154,1	142,2



Şekil 3.9: Artan karıştırma hızı ile bor giderim yüzdesindeki değişim (Reçine Miktarı: 16 g; Sıcaklık:30 C; pH: 6,5; Konst:400 ppm)



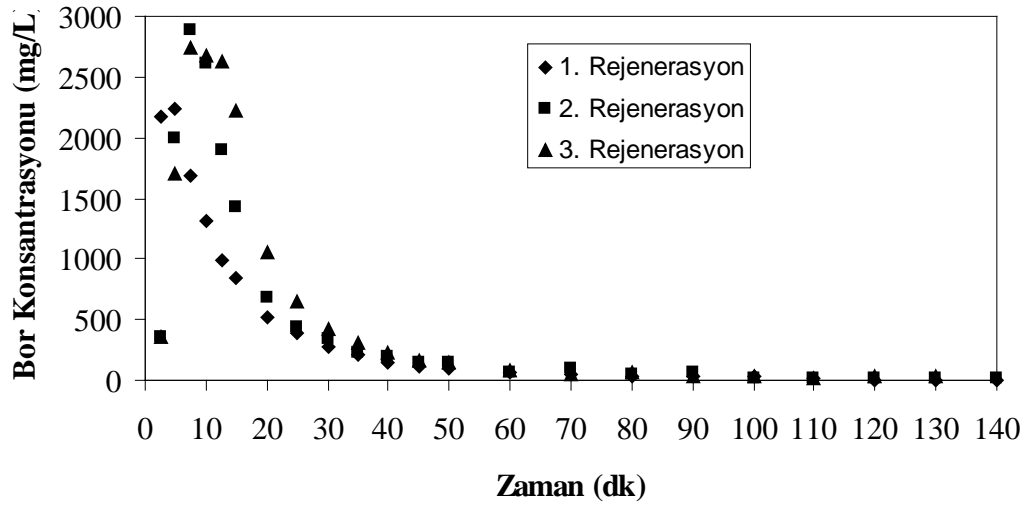
Şekil 3.10: Artan karıştırma hızı ile reçine kapasitesindeki değişim

3.6 Reçine rejenerasyonu ve rejenerasyon sayısı

Reçine fazından borun geri kazanımına ait sonuçlar Tablo 3.6'da verilmiş olup Şekil 3.11'de grafik olarak gösterilmiştir. Rejenerasyon sonrası reçine performansı ise Tablo 3.7'de; grafiği ise Şekil 3.12'de gösterilmiştir. Tablo 3.6'da sunulan verilerden 60 dakikanın reçine rejenerasyonu için yeterli bir süre olduğu anlaşılmaktadır. Rejenerasyon işlemi ile 400 mg/L lik bor çözeltisi 952.4 mg/L ye konsantre edilebilir. Tablo 3.7'de sunulan verilerden görüleceği gibi reçinenin 1. kullanımında giderim verimi reçine klor formunda olduğu için daha düşüktür. Fakat 2.; 3.; ve 4. kullanımında reçine rejenerasyonla OH⁻ formuna dönüştüğü için daha yüksektir. Ancak 4. kullanımdan sonra reçine kapasitesi düşmeye başlamıştır. Rejenerasyon sayısının reçine kapasitesi üzerine etkisi Şekil 3.13'te verilmiştir. Reçine rejenerasyon sayısı arttıkça deformasyona uğramaktadır ayrıca reçine kırılmasından dolayı kütle kaybıda oluşmaktadır.

Tablo 3.6: Reçine fazdan borun tekrar kazanılması (Bor konsantrasyonu mg/L)

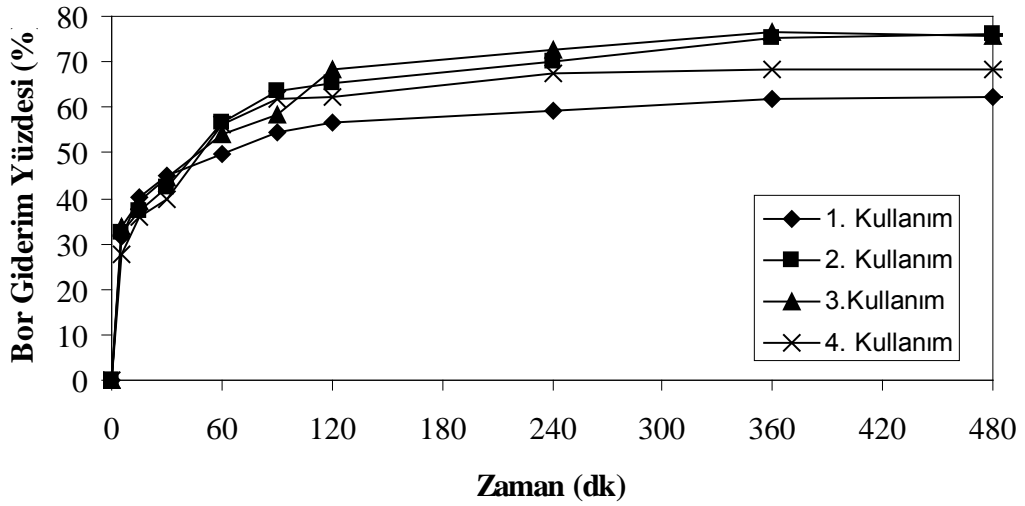
Zaman (dk)	Rejenerasyon Sayısı		
	1. Rejenerasyon	2.Rejenerasyon	3.Rejenerasyon
2,5	2175,9	360,8	358,1
5	2239,0	1990,5	1696,5
7,5	1682,2	2892,4	2745,7
10	1314,6	2618,1	2676,1
12,5	994,2	1895,6	2622,6
15	836,7	1431,4	2215,7
20	515,3	675,9	1053,3
25	391,4	443,9	648,6
30	269,5	346,8	421,6
35	210,7	222,4	312,4
40	147,7	188,6	220,3
45	120,4	152,7	169,0
50	91,0	142,2	141,1
60	57,4	68,4	74,7
70	40,5	91,6	55,5
80	36,3	49,4	66,2
90	32,1	70,5	27,6
100	30,0	21,9	25,5
110	21,6	19,8	19,1
120	6,9	19,8	27,6
130	0,0	19,8	27,6
140	0,0	19,8	-15,2



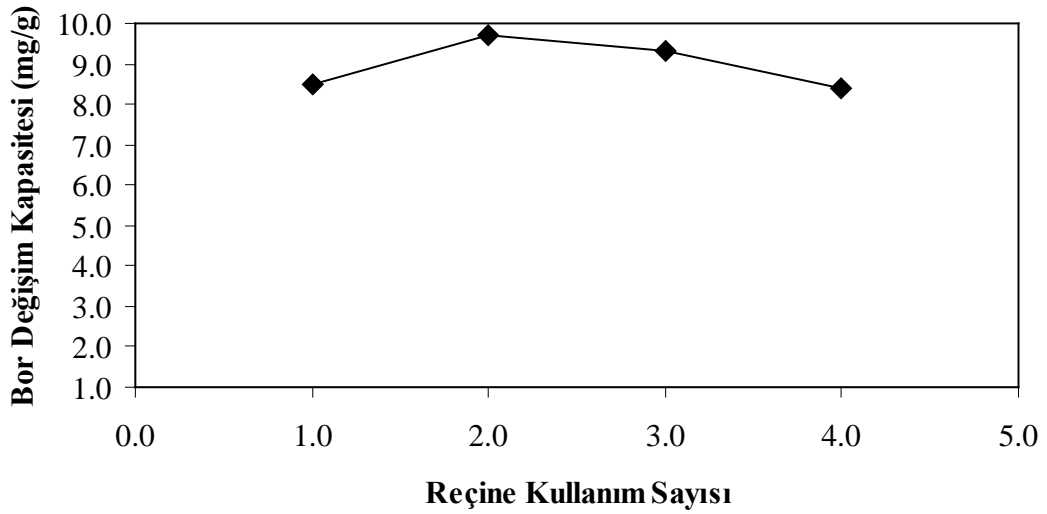
Şekil 3.11: Reçine fazdan borun tekrar kazanılması ve optimum rejenerasyon zamanı

Tablo 3.7: Rejenerasyon sonrası reçine performansı (Bor konsantrasyonu mg/L)

Zaman (dk)	Reçine Kullanım Sayısı			
	1. Kullanım	2. Kullanım	3. Kullanım	4. Kullanım
0	439,7	401,7	376,7	395,7
5	301,1	270,9	250,3	286,3
15	263,2	251,9	228,9	254,1
30	242,2	230,8	209,6	239,1
60	221,2	173,8	173,2	172,5
90	200,2	146,4	156,1	151,1
120	189,7	140,1	119,7	148,9
240	179,2	121,1	102,6	129,6
360	168,7	100,0	87,6	125,3
480	166,6	95,8	91,9	125,3
1440	166,6	91,6	76,9	125,3



Şekil 3.12: Rejenerasyon sonrası reçine performansı (Reçine Miktarı: 16 g; Karıştırma Hız:500 rpm; pH: 6,5; Konst:400 ppm; Sıcaklık: 30 °C)



Şekil 3.13: Reçine kullanım sayısının reçine kapasitesine etkisi

3.7 Sonuçların Kinetik İncelemesi

Bir adsorpsiyon veya iyon değişim prosesinde adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi sorpsiyon mekanizmasının açıklanmasında önemlidir. Ayrıca adsorpsiyon ve iyon değişim kinetiği adsorbentin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, ayrıca kütle transfer hızına ve dolayısı ile prosesin işletme şartlarına bağlıdır. Genel

olarak literatürde sorpsiyon verilerinin incelenmesinde yalancı birinci merteye ve yalancı ikinci merteye bağıntıları kullanılmaktadır.

Yalancı birinci merteye kinetik bağıntısı [57];

$$\frac{dq}{dt} = k(qe - qt), \quad (20)$$

Bağıntısı $t=0$ dan $t=t'$ ye ve $qt=0$ ' dan $qt=qt'$ e sınır şartları için integre edilirse;

$$\ln(qe - qt) = \ln(qe) + kt, \quad (21)$$

Bağıntısı elde edilir.

Burada; qe ve qt sırasıyla denge anındaki ve herhangi bir zamandaki adsorbent maddenin adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g). k ise sorpsiyon hız sabitidir (1/dk).

Yalancı birinci merteye modeli sıklıkla kullanılmaktadır. Fakat adsorplanmak istenen iyonun taşınımının ve yüzeyde gerçekleşen reaksiyon şeklinin farklılık göstermesinden dolayı modelin verilere uyumu prosten prosese farklılık göstermektedir. Aynı zamanda, yalancı birinci merteye modeli kinetik verilerin başlangıç serilerine uygunluk göstermektedir ki bu sonuçta modelin hızlı proseslere uyum gösterdiğine işaret etmektedir. Ayrıca yalancı birinci merteye modeli prostedeki hız değişimine bağlı olarak farklı fazlar veya basamaklaşmalar göstermektedir. Yani model grafiksel olarak çoklu seriler göstermektedir. Ayrıca yalancı birinci merteye kinetik modeli yüksek konsantrasyonlarda itici gücün yüksek olması ve dolayısı ile etkileşim hızının artması sebebi ile uygunluk göstermektedir. Yalancı birinci merteye kinetik bağıntısı ilk olarak 1898'de Lagergren tarafından ogzalik ve malonik asidin aktif karbon üzerine adsorpsiyon kinetiği için uygulanmıştır [57].

Yalancı ikinci merteye kinetik bağıntısı [57];

$$\frac{dqt}{dt} = k(qe - qt)^2, \quad (22)$$

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt, \quad (23)$$

Yukarıda verilen diferansiyel denklem $t=0$ 'dan $t=t$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t$ 'ye integre edilirse;

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}}, \quad (24)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t. \quad (25)$$

Burada; k hız sabitidir (g/mg.dk), q_e ve q_t ise sırasıyla denge anındaki ve herhangi bir zamandaki adsorpsiyon kapasiteleridir (mg/g).

Yalancı ikinci merteye kinetik modeli düşük hızlı reaksiyonlarda yani konsantrasyonun ve adsorbent affinitesinin düşük olduğu sorpsiyon sistemlerinde geçerlidir. Ayrıca yalancı ikinci merteye kinetik modeli kimyasal etkileşimin olduğu proseslerden elde edilen verilere daha çok uygunluk göstermektedir [57].

Tablo 3.8: Modellerin kinetik verilere uygulanması

Model	REÇİNE MİKTARI ETKİSİ (g/500 mL)										pH ETKİSİ									
	4	8	16	24	32	36	40	2.5	4.5	6.5	8.5	10.5								
1.Mertebe	R	0,993	0,983	0,991	0,984	0,992	0,976	0,995	0,997	0,992	0,991	0,983	0,989							
	k1	-0,04	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,03	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,013							
2.Mertebe	R	0,999	0,999	0,997	0,994	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,997							
	k2	0,04	0,016	0,012	0,015	0,017	0,029	0,057	0,016	0,015	0,012	0,010	0,007							
Model	SICAKLIK ETKİSİ (°C)										KONSANTRASY. ETKİSİ (mg/L)					KARIŞ. HIZI ETKİSİ rpm				
1.Mertebe	1	15	30	45	60	250	400	700	1000	300	500	650								
	R	0,946	0,976	0,991	0,986	0,996	0,970	0,991	0,987	0,910	0,984	0,991	0,927							
2.Mertebe	k1	-0,009	-0,017	-0,02	-0,024	-0,043	-0,02	-0,02	-0,04	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02							
	R	0,994	0,999	0,999	0,999	0,999	0,997	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999							
k2	0,005	0,022	0,012	0,015	0,073	0,09	0,012	0,03	0,03	0,013	0,012	0,010								

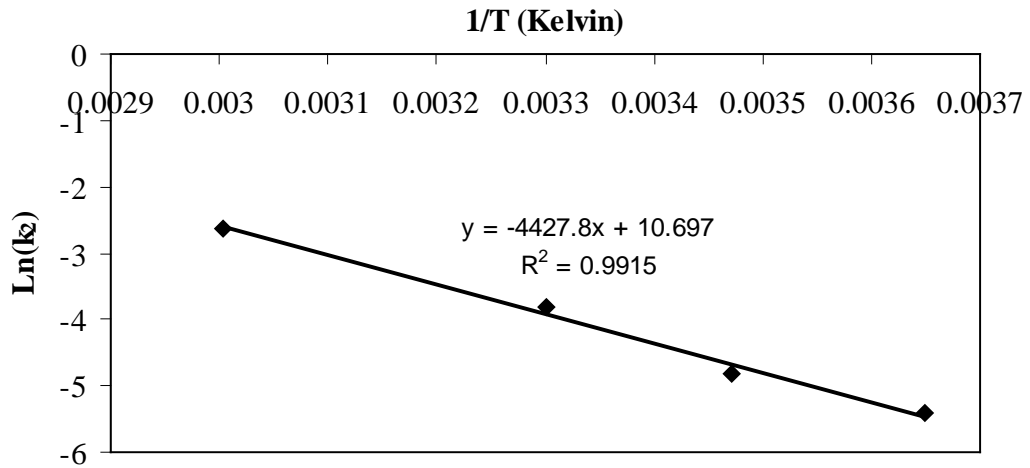
Yapılan kinetik çalışmalarında verilerin tamamının pseudo second order kinetik modeline uyduğu görülmüştür. Bunun aksine pseudo first order kinetik modeli 480 dakikalık deney periyodu süresince elde edilen verilerin yalnızca ilk 90 dakikalık kısmına nispeten uyum göstermektedir. Bu sonuçlarda modeller hakkında yukarıda bahsedilen teorilere uygunluk göstermektedir. Ayrıca verilerin pseudo second order modeline uyumu iyon değişiminin kimyasal bir etkileşim olduğuna işaret etmektedir.

3.8 Prosesin Aktivasyon Enerjisinin Hesabı

Birçok kimyasal reaksiyonun hızı sıcaklık artışı ile önemli ölçüde artmaktadır ve tipik olarak birkaç derecelik sıcaklık artışı ile ikiye katlanmaktadır. Çoğu reaksiyonun sıcaklığa bağımlılığı en uygun şekilde Arrhenius bağıntısı ile daha iyi açıklanmaktadır. Arrhenius bağıntısı aşağıda verilmiştir.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (26)$$

Burada k_2 pseudo-second-order kinetik bağıntısı hız sabiti, Ea aktivasyon enerjisi (J/mol), $R(8,314^{-1})$ ideal gaz sabiti ve A Arrhenius faktörleridir. Kinetik verilerin Arrhenius bağıntısına uygulanması Şekil 3.14'te verilmiştir.



Şekil 3.14: İyon değişimi prosesinin aktivasyon enerjisinin hesabı

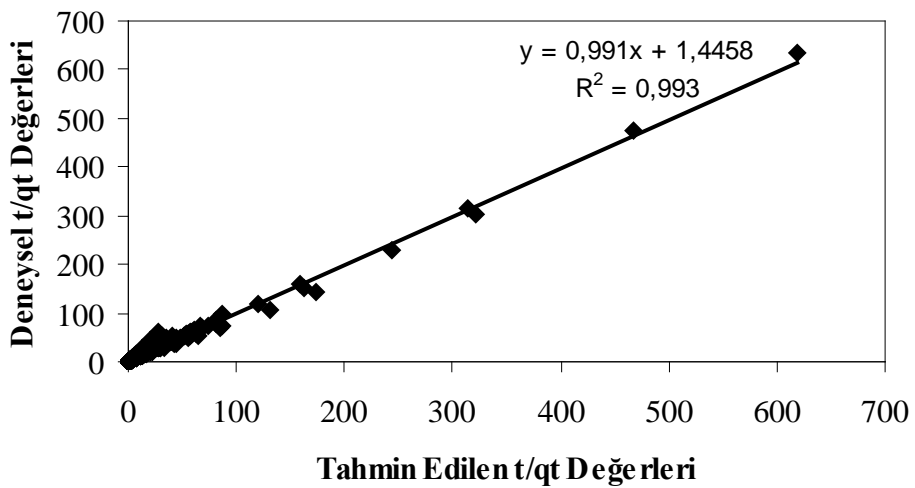
Yapılan hesaplamalardan prosesin aktivasyon enerjisinin 36,812 kJ/mol olduğu ve Arrhenius sabitininde $42,802 \times 10^3$ olduğu bulunmuştur.

3.9 Kinetik Verilerin Statistica 6.0 Programı ile Modellenmesi

Kütle dengesi bağıntısı ile elde edilen iyon değişim kapasitesi verileri pseudo second order modeline uygunluk göstermiştir. Seçilen parametreler reçinenin iyon değişim kapasitesi ve iyon değişim hızı üzerinde etkilidir. Bu nedenle bağıntı 25'e bağlı olarak deneysel bir model oluşturulmuştur. Statistica 6.0 programı kullanılarak oluşturulan model aşağıdaki gibidir. Deneysel t/qt değerleri ile tahmin edilen t/qt değerleri arasındaki grafik Şekil 3.15'te verilmiştir.

$$t / qt = 0,179559 \times R^{0,432398} \times [H^+]^{0,010445} \times C^{-0,844271} \times T^{0,656577} \times KH^{-0,002247} \times RK^{-0,067222} \times t^{0,980970} \quad (3.1)$$

Burada; R; Reçine miktarı (g), $[H^+]$; Hidrojen iyonu konsantrasyonu (Molar), C; Konsantrasyon (mg/L), T; Sıcaklık (Kelvin), KH; Karıştırma Hızı, t; Zaman (dk) RK; Reçine kullanım sayısı. Model deneysel sınırlar içerisinde kullanışlıdır.



Şekil 3.15: Deneysel t/qt değerleri ile tahmin edilen t/qt değerleri arasındaki korelasyon

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada atıksudan borun Purolite S 108 isimli bor reçinesi kullanarak giderimi çalışılmıştır. Çalışmada reçine miktarı, çözelti pH, bor konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızının etkisi araştırılmış, bunun yanı sıra reçine rejenerasyonu sayısı belirlenmiştir. Yapılan çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

- Bor giderimi artan pH, azalan bor konsantrasyonu, azalan sıcaklık, artan reçine miktarı ile artmıştır. Karıştırma hızının çok fazla etkili olmadığı belirlenmiştir.
- Rejenerasyon sonrası reçine kapasitesi reçine NaOH ile nötralize edildiği için artmış ve üçüncü rejenerasyondan sonra azalmaya başlamıştır. 1 M HCl çözeltisi ve kolon reaktörde 3.5 mL/dk çözelti akış hızı için optimum rejenerasyon zamanı 60 dk olarak belirlenmiştir.
- Yapılan kinetik incelemesinde, yalancı birinci merteye ve yalancı ikinci merteye kinetik modelleri verilere uygulanmış ve veriler yalancı ikinci merteye kinetik modeliyle daha iyi açıklanabilmektedir.
- Ayrıca pseudo second order kinetik modeline bağlı olarak deneysel bir model türetilmiştir.
- Yapılan hesaplamalardan prosesin aktivasyon enerjisinin 36,812 kJ/mol olduğu ve Arrhenius sabitininde $42,802 \times 10^3$ olduğu bulunmuştur. Prosesin aktivasyon enerjisinin 20 kJ/mol den büyük olması kimyasal reaksiyon kontrollü bir etkileşime işaret etmektedir.
- Sonuç olarak Purolite S 108 isimli bor reçinesinin parametrelere bağlı olmak koşulu ile maksimum kapasitesi 9,31 mg/g olarak hesaplanmıştır.

5. KAYNAKLAR

- [1] Şimşek, O., Sönmez, E., “Kırka tinkal cevherinin dekrpitasyon yöntemiyle zenginleştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, (2006).
- [2] Bayar, D., Öztürk, N., “Sulu çözeltiden adsorpsiyonla bor giderimi ve deneysel tasarımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, (2001).
- [3] Beşiktaş, R., Erdoğan, Y., “Borik asit üretiminde sülfat miktarının azaltılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilimdalı, Kütahya, (2006).
- [4] Büyükyıldız, E., Erdoğan Y., “Emet borik asit fabrikası atıklarından borun kazanılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilimdalı, Kütahya, (2007).
- [5] Yegül, E., E., Ergün, L., “Bor zenginleştirme tesislerinde ara ürün tenörlerinin artırılması için yöntemlerin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2007).
- [6] Özpeker, I., “Bor yataklarının değerlendirilmesi”, *1. Uluslar Arası Bor Sempozyumu*, sayfa 6–14, Ekim (2002).
- [7] İnan, K., “New Borate District Eskişehir-Kirka Province”, *Turkey Inst. Mining and Met.*, 81, 163–165, (1972).
- [8] Özpeker I, “Batı Anadolu Borat Yataklarının Mukayeseli Jenetik Etüdü”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (1968).

- [9] Helvacı, C., Firman, R.J., “Geological Setting and Mineralogy of Emet Borate Deposits. Turkey”, *Inst. Mining and Met.*, 15, 142–152, (1976).
- [10] İpekoğlu, Ü., Polat M., “Bor endüstrisine genel bakış”, *Madencilik Dergisi*, Mart, Sayı:1, (1987).
- [11] Lydan, P.A., "Boron", Mineral Facts and Problems, *Bureau of Mines Bll.* 675, (1985).
- [11] Kayandan, İ., “Düşük Tenörlü Kolemanit Cevherinin Kalsinasyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi”, *Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, Türkiye, 23-25 Eylül, (2004).
- [12] Yargan, M., Uçar, A., “Emet espey bor tesisi ince gölet atıklarının zenginleştirme yöntemlerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Kütahya, (2007).
- [13] Ayaz, S., Aydın, A., “Emet hisarcık bor tesisi ince gölet atıklarının flotasyonla kazanılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, (2007).
- [14] Okur, H., Tekin T., Özer, A. K., “Bayramoğlu M., Effect of ultrasound on the dissolution of colemanite in H₂SO₄”, *Hydrometallurgy*, 67, 79–86, (2002).
- [15] Temur, H., Yartaşı, A., Çopur, M., and Kocakerim M. M., “The Kinetics of Dissolution of Colemanite in H₃PO₄ Solutions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4114-4119, (2000).
- [16] Kurtbaş, A., Kocakerim, M. M., Küçük, Ö., and Yartaşı, A., “Dissolution of Colemanite in Aqueous Solutions Saturated with Both Sulfur Dioxide (SO₂) Gas and Boric Acid”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1857–1862, (2006).

- [17] Demirkıran, N., and Künkül, A., “Dissolution kinetics of ülexide prepared under different calcination temperatures”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25, 751-758, (2008).
- [18] Küçük Ö., Kocakerim M. M., Yartaşı, A., and Çopur M., “Dissolution of Kestelek’s Colemanite Containing Clay Minerals in Water Saturated with Sulfur Dioxide”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 2853–2857, (2002).
- [19] Kuşlu, S., Çavuş, F., ve Okur, H., “Kolemanitin Sitrik Asit Çözeltilerindeki Çözünme Kinetiğinin Klasik ve Mikrodalga Deney Sistemleriyle İncelenmesi”, *II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi*, MBGAK, İstanbul, 17–19 Kasım 2005.
- [20] Mergen, A., Demirhan, M.H., “Dissolution kinetics of probertite in boric acid solution”, *Int. J. Miner. Process.*, 90, 16–20, (2009).
- [21] Demirkıran, N., “Dissolution kinetics of ulexite in ammonium nitrate solutions”, *Hydrometallurgy*, 95, 198–202, (2009).
- [22] Doğan, H. T., Yartaşı, A., “Kinetic investigation of reaction between ulexite ore and phosphoric acid”, *Hydrometallurgy*, 96, 294-299, (2009).
- [23] Ekmekyapar, A., Demirkıran, and N., Künkül, A., “Dissolution kinetics of ulexite in acetic acid solutions”, *Chem. Eng. Res. Des.*, 86, 1011–1016, (2008).
- [24] Demirkıran, N., “A study on dissolution of ulexite in ammonium acetate solutions”, *Chem. Eng. J.*, 141, 180–186, (2008).
- [25] Ekinci, Z., Şayan, E., Beşe, A. V., and Ata, O. N., “Optimization and modeling of boric acid extraction from colemanite in water saturated with carbon dioxide and sulphur dioxide gases” *Int. J. Miner. Process.*, 82, 187–194, (2007).

- [26] Abali, Y., Bayca S.U., Mistincik, E., “Kinetics of oxalic acid leaching of tincal”, *Chem. Eng. J.*, 123, 25–30, (2006).
- [27] Alkan, M., Doğan, M., “Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions”, *Chem. Eng. Proces.*, 43, 867–872, (2004).
- [28] Özmetin, C., Kocakerim, M. M., Yapıcı, S., and Yartası, A., “A Semiempirical Kinetic Model for Dissolution of Colemanite in Aqueous CH₃COOH Solutions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2355-2359, 1996
- [29] Oruç, F., Sabah E., ve Erkan Z. E., “Türkiye’de Bor Atıklarının Sektörel Bazda Değerlendirme Stratejileri”, *II.Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, Türkiye, 23-25 Eylül 2004.
- [30] Doğan, M Z., Kaylaz, Y., Ona, G., Perek, KT., “Bigadiç ve Kestelek bor atıklarının ısıl işlem, elektrostatik ayırma ve flotasyon ile zenginleştirme olanaklarının araştırılması” *I.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, sayfa 76–85, (1997).
- [31] Sönmez, E, AYTEKİN, Y., “Kırka tıncal cevherinden doğrudan çözeltme ve üç kademeli filokülasyon yoluyla B₂O kazanılması”, *4. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, Antalya, 751–764, (1992).
- [32] Yamık, A., Tosım, I.Y., Güneş, N , ve Topal, E., “Kırka boraks atıklarının soda liçi”, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, 4348, (1995)
- [33] Kaytaz, Y.T., Önal, G., ve Güney, A.,. “Bigadiç Kolemanit atıklarının değerlendirilmesi”, *I .Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, İzmir, 238-249, (1986).
- [34] Köse, M., Ertekin. S., Gündüz. M.ve Öztoprak. M.. “Emet konsantratör atık barajındaki arsenik ve kolemanitlerin seçimli olarak kazanma imkanları” *Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik II. Kongresi*, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Ankara: 407-415, (1989).

- [35] Kula, İ., Olgun, A., Erdoğan, Y., and Sevinç, V., “Effects Of Colemanite Waste, Coal Bottom Ash and Fly Ash On The Properties Of Cement and Concrete”, *I. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Kütahya, 202-206, (2002).
- [36] Targan, Ş., Erdoğan, Y., Olgun, A., Zeybek, B., ve Sevinç, V., “Kula Cürufu, Bentonit ve Kolemanit Atıklarının Çimento Üretiminde Değerlendirilmesi”, *I. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Kütahya, 259-266, (2002).
- [37] Sabah, E., Yeşilkaya, L., “Farklı tipte polimerlerle kırka boraks işletmesi tınkal konsantratörü atıklarının çökeltme davranışlarının incelenmesi” Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Derneği Yayını, Sayı 3, 1–12, İzmir, (2000).
- [38] Gür, G., Sayan, P., Turkey, S., ve Bulutçu, A., “Tınkal cevherindeki killerin flokülasyonuna etki eden faktörler”, *Ulusal Kil Sempozyumu*, İstanbul 3–11, (1993).
- [39] Lipscomb, J., Swartout J., Teuschler, L., “Toxicological Review of boron and compounds”, *U.S. Environmental Protection Agency*, Washington DC, April, 2002.
- [40] Selimoğlu, V, Boncukçuoğlu, R, “Endüstriyel atıksulardan kimyasal reaksiyon-koagülasyon metodu ile bor giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, Erzurum, 2005.
- [41] Vergili, İ., Barlas, H., “İyon değiştiricilerle su arıtımında sık rastlanan sorunlar ve çözüm araştırmaları”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, İstanbul, 2000.
- [42] Harland, C.E., “Ion exchange:Theory and Practice”, 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, 1994.
- [43] Kabay, N., Yılmaz I., Yamac, S., Yüksel, M., Yildirim, N., Aydoğdu, O., Iwanaga. T., and Hirowatari, K., “Removal and recovery of boron from

- geothermal wastewater by selective ion-exchange resins-II. Field Tests”, *Desalination*, 167, 427-438, (2004).
- [44] Şahin, S., “Absorption of boron from waste solution”, *Chimica Acta Turcia*, 18, 59-74, (1990).
- [45] Köse, T.E., Öztürk, N., “Boron removal from aqueous solutions by ion exchange resin: Column sorption-elution studies” *Journal of Hazardous Materials*, 152, 744-749, (2008).
- [46] Yılmaz Ipek, I., Holdich, R., Kabay, N., Bryjak, M., and Yüksel, M., “Kinetics behaviour of boron selective resins for boron removal using seeded microfiltration system”, *Reactive&Functional Polymers*, 67, 1628-1634, (2007).
- [47] Özdemir, M., Kıpçak, İ., “Boron recovery from borax sludge using solid-liquid extraction followed by sorption with a boron selective resin in column”, *Environmental Progress*, 26, 375-383, (2007).
- [48] Parschova, H., Mistova, E., Matejka, Z., Jelinek, L., Kabay, N., and Kauppinen, P., “Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate” *Reactive&Functional Polymers*, 67, 1622-1627, (2007).
- [49] Badruk, M., Kabay, N., Demircioğlu, M., Mordoğan, H., and İpekoğlu, U., “Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective Ionexchange Resins. I. Batch sorption-Elution Studies” *Separation Science and Technology*, 34 (13), 2553-2569, (1999).
- [50] Kabay, N., Yılmaz, I., Yamac, S., Samatya, S., Yüksel, M., Yüksel, U., Arda, M., Sağlam, M., Iwanaga, T., and Hirowatari, K., “Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins. I. Laboratory Tests”, *Reactive&Functional Polymers*, 60, 163–170, (2004).

- [51] Baek, K.W., Song S.H., Kang S.H., Rhee Y.W., Lee C.S., Lee B.J., Hudson S., and Hwang T.S., “Adsorption Kinetics of Boron by Anion Exchange Resin in Packed Column Bed”, *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 13, No. 3, 452–456, (2007).
- [52] Mahdy, M. A., El-Hussaini, O. M., and Wahab, G. M. A., “Extraction of Boric Acid from Bittern Solutions of Qaron Lake, Egypt by Ion Exchange”, *Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, Türkiye, 23-25 Eylül, (2004).
- [53] Boncukcuoglu, R., Yılmaz, A. E., Kocakerim, M. M., and Copur, M., “An empirical model for kinetics of boron removal from boron containing wastewaters by ion exchange in a batch reactor”, *Desalination*, 160, 159-166, (2004).
- [54] Jacob, C., “Seawater desalination: Boron removal by ion exchange technology”, *Desalination*, 205, 47–52, (2007).
- [55] Lopez, F. J., Gimenez, E., and Hernandez, F., “Analytical study on the determination of boron in environmental water samples”, *Fresenius J. Anal. Chem.* 346, 984–987, (1993).
- [56] Na, J. W., Lee, K. J., “Characteristics of Boron Adsorption on strong base anion-exchange resin”, *Ann. Nucl. Energy*, Vol:20, No:7, 455–462, (1993).
- [57] Özmetin, C., Aydın, Ö., Kocakerim, M.M., Korkmaz, M., Özmetin, E., “An empirical kinetic model for calcium removal from calcium impurity-containing saturated boric acid solution by ion Exchange technology using Amberlite IR–120 resin”, *Chemical Engineering Journal*, 148, 420–424, (2009).