

Atık Sulardan Bakır (II) ve Kobalt (III) İyonlarının

Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması

Gülçin KARAKAYA

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz-2008

ATIK SULARDAN BAKIR (II) VE KOBALT (III) İYONLARININ ADSORPSİYON
METODUYLA UZAKLAŞTIRILMASI

Gülçin KARAKAYA

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Asım OLGUN

Temmuz-2008

KABUL ve ONAY SAYFASI

Gülçin KARAKAYA'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Atık Sulardan Bakır (II) ve Kobalt (III) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğın ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

/07/2008

Üye : Doç. Dr. Asım OLGUN (Danışman)

Üye : Doç. Dr. Zeki KARTAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../.../ 2008 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ATIK SULARDAN BAKIR (II) VE KOBALT (III) İYONLARININ ADSORPSİYON METODUYLA UZAKLAŞTIRILMASI

Gülçin Karakaya

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2008

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Asım OLGUN

ÖZET

Bu çalışmada, bor endüstri atığı üzerine bakır (II) ve kobalt (III) iyonlarının adsorpsiyonu için batch çalışmaları yürütüldü. Çalışılan parametreler başlangıç metal konantrasyonu, başlangıç çözelti pH'ı, adsorban miktarı ve temas süresidir. Denge adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermi uygulanmıştır. Her iki metal için izoterm modeli olarak en uygun Langmuir izotermi bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25 °C sıcaklıkta bakır (II) ve kobalt (III) için sırasıyla 70,18 mg g⁻¹, (pH 6,0) ve 63,7 mg g⁻¹ (pH 7,0) olarak bulunmuştur. Bakır (II) ve kobalt (III)'ün adsorban tarafından taşınması 90 dk içinde dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için iki basit kinetik model olan birinci-dereceden hız ve yalancı-ikinci dereceden hız eşitlikleri uygulanmıştır. Bakır (II) ve kobalt (III)'ün adsorpsiyon hızları yalancı-ikinci-dereceden modele uyduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Bor Endüstri Atığı; pH, Langmuir; Yalancı-İkinci Dereceden Hız.

**REMOVAL OF COPPER (II) and COBALT (III) IONS
BY ADSORPTION METHOD FROM WASTE WATERS**

Gülçin Karakaya

Chemistry Department, M.S. Thesis, 2008

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Asım OLGUN

SUMMARY

In this study, batch experiments were carried out for the adsorption of copper and cobalt onto boron industry waste. The operating variables studied were initial metal concentration, initial solution pH, adsorbent dosage, contact time. Equilibrium adsorption data were fitted to Freundlich and Langmuir isotherms. Langmuir isotherm was found to be an optimum isotherm for two metals. The maximum adsorption capacity for copper (II) and cobalt (III) were found to be $70,18 \text{ mg g}^{-1}$ at optimum conditions of pH (6.0) and temperature (25°C) and $63,7 \text{ mg g}^{-1}$ at optimum conditions of pH (7.0) and temperature (25°C), respectively. The equilibrium time for the removal of copper (II) and cobalt (III) by the adsorbent was reached within 90 min. Two simplified kinetics models were tested to investigate adsorption mechanisms in terms of first order and pseudo-second order rate equations. The adsorption rates of copper (II) and cobalt (III) were found to be in consistent with the pseudo-second order model.

Keywords: Adsorption; Boron Industry Waste; pH, Langmuir; Pseudo-Second Order Rate.

TEŞEKKÜR

Bu alıőmada ve akademik alıőmalarımda bana yardımcı olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Asım OLGUN'a, Araő. Gör. Necip ATAR'a ve hiçbir zaman yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yaőamım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve beni her zaman destekleyen eőime, aileme ve sevdiklerime saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. ADSORBSİYON VE ADSORBSİYON İZOTERMLERİ.....	5
2.1 Adsorpsiyon Tipleri	5
2.1.1 Fiziksel adsorpsiyon	5
2.1.2 Kimyasal adsorpsiyon	6
2.1.3 İyonik adsorpsiyon	7
2.1.4 Biyolojik adsorpsiyon.....	7
2.2 Adsorpsiyon (Biyosorpsiyona) Etki Eden Faktörler.....	8
2.2.1 pH.....	8
2.2.2 Sıcaklık.....	8
2.2.3 Yüzey alanı.....	8
2.2.4 Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri.....	8
2.3 Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Tanımlanması	9
2.4 Adsorpsiyon İzotermi	9
2.4.1 Tek Bileşenli adsorpsiyon modelleri	9
2.4.1.1. Langmuir modeli.....	9
2.4.1.2 Freundlich modeli	12
2.4.1.3 Redlich-Peterson modeli	12
2.4.1.4 BET modeli.....	12
2.4.2 Çok bileşenli adsorpsiyon modelleri	13
2.4.2.1 Sadece tek bileşenli izoterm parametreleri ile ilişkili adsorpsiyon modelleri	13
2.4.2.2 Tek bileşenli izoterm parametreleri ve düzeltme faktörleri ile ilişkili adsorpsiyon modelleri.....	14
2.5 Adsorpsiyon Uygulamaları	15
3. BOR MİNERALLERİ	16
3.1 Bor Elementi	16
3.2 Bor Mineralleri	17
3.2.1 Kristal suyu içeren boratlar	17
3.2.2 Bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile).....	17

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.7 Ticari bor mineralleri.....	19
3.3 Rezervler ve Yataklar	20
3.3.1 Dünya bor yatakları	21
3.3.2 Türkiye bor yatakları	21
3.4 Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları.....	23
3.4.1 Cam sanayi	24
3.4.2 Seramik sanayi	24
3.4.3 Temizleme ve beyazlatma sanayi.....	25
3.4.4 Yanmayı geciktirici maddeler	25
3.4.5 Tarım	25
3.4.6 Metalurji	25
3.4.7 Nükleer uygulamalar	26
3.4.8 Enerji depolama.....	26
3.4.9 Otomobil hava yastıkları	26
3.4.10 Atık temizleme	26
3.4.11 Yakıt.....	27
3.4.12 Sağlık.....	27
3.4.13 Diğer kullanım alanları.....	28
4. İNDÜKTİF EŞLEŞMELİ PLAZMA OPTİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ (ICP–OES) 30	30
4.1 Atomik Yayılmanın (Emisyon) Prensipleri	30
4.2 Plazma Tekniği	30
4.3 Radyal Sistemler	34
4.4 Aksiyal Sistemler.....	35
5. ADSORPSİYONDA KULLANILAN METALLER.....	36
5.1 Bakır	36
5.1.1 Fiziksel özellikleri	36
5.1.2 Kimyasal özellikler.....	36
5.1.3 Reaksiyonları.....	37
5.1.4 Kullanım alanı	37
5.2 Kobalt	38
5.2.1 Fiziksel özellikleri	38
5.2.2 Kimyasal özellikler.....	38
5.2.3 Reaksiyonları.....	39
5.2.4 Kullanım alanları.....	39
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
6.1 Bakır (II) ve Kobalt (III)Standartları	40
6.2 Adsorban.....	40

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
6.2 Standart ve Adsorplanacak Çözeltilerin Hazırlanması	40
6.3 Adsorpsiyon İşlemi	40
6.4 ICP-OES Spektrometresi ile Analiz	40
6.5 Adsorban Kütlesini Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	41
6.6 Çözelti pH'nın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	41
6.7 Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	41
6.8 Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	41
6.9 İzoterm Çalışmaları.....	41
6.10 Kinetik Çalışmaları.....	42
7. SONUÇLAR	43
8.TARTIŞMA VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR DİZİNİ	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarının potansiyel enerjileri	3
4.1 Plazmanın oluşturulduğu bölgeler.....	31
4.2 Radyal ve aksiyal torch görünümleri	32
4.3 Torch ucundaki soğuk ve sıcak bölgeler	33
4.4 Plazmanın izlediği bölgeler.....	33
7.1 Farklı pH'lardaki bor çözünürlüğü.....	43
7.2 Adsorban konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi.	44
7.3. pH'ın etkisinin incelenmesi.....	44
7.4 Bor endüstrisi atığının farklı pH'larda zeta potansiyeli değişimi.....	45
7.5 Başlangıç bakır (II) iyonu konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi.	45
7.6 Başlangıç kobalt (III) iyonu konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi.	46
7.7 Bakır (II) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için sıcaklığın ve temas süresinin etkisinin İncelenmesi	46
7.8 Kobalt (III) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için sıcaklığın ve temas süresinin etkisinin incelenmesi.	47
7.9 Bakır (II) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.	47
7.10 Kobalt (III) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.	48
7.11 Bakır (II) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.	48
7.12 Kobalt (III) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.	49
7.13 Bakır (II) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için yalacı-ikinci- dereceden kinetik grafiği.....	51
7.14 Kobalt (III) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için yalacı-ikinci- dereceden kinetik grafiği.....	51
7.15 Bakır (II) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için birinci-dereceden kinetik grafiği.....	52
7.16 Kobalt (III) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için birinci-dereceden kinetik grafiği.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	7
2.2 Bazı gazların karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısıları.....	10
3.1 Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	16
3.2 Ticari öneme sahip bor mineralleri.....	19
3.3 B ₂ O ₃ olarak dünya bor rezervleri.....	21
3.4 Türkiye bor rezervleri dağılımı.....	22
3.5 Bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları.....	23
7.1 Bor atığının kimyasal analizi.....	43
7.2 Adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	50
7.3 Adsorpsiyon kinetik sabitleri.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Absorbans
a	Orantı Sabiti
atm	Atmosfer(basınç)
b	Işık Yolu
C	Derişim
°C	Santigrat Derece
C ₁	İlk Derişim
C ₂	Son Derişim
cal	Kalori
C _e	Denge derişimi
cm	Santimetre
cm ²	Santimetrekare
cm ³	Santimetreküp
E ₀	Redoks Elektron Potansiyeli
g	Gram
h	Saat
k ₁	Birinci dereceden hız sabiti
k ₂	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
K _F	Freundlich izoterm sabiti
kg	Kilogram
K _L	Langmuir izoterm sabiti
L	Litre
m	Madde Miktarı
m	Madde Miktarı
m	Metre
m ²	Metrekare
m ³	Metreküp
ml	Mililitre
mm	Milimetre

SİMGELER VE KISALTMALAR (Devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
nm	Nanometre
pH	$-\log[H^+]$ (H^+ =Hidrojen İyonu)
ppm	Milyonda bir
q_e	Adsorpsiyon kapasitesi
s	Saniye
T	Geçirgenlik
W	Adsorban
w	Watt
X	Adsorplanan Madde Miktarı
μ	Mikron

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
e.n.	Erime Noktası
k.n.	Kaynama Noktası

1. GİRİŞ

Adsorpsiyon olayı ilk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında Abbe Fontane tarafından keşfedilmiştir. 1785 yılında Leutiz aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk araştırmalar 1814'de Saussure tarafından yapılmıştır. 1881 yılında Kayser "Adsorpsiyon" terimini ileri sürmüştür[1].

Sabit basınçta bir gazın veya buharın aktiflenmiş bir katı ile teması sonucunda gazın veya buharın hacminin azaldığı sabit hacimde tutulduğunda ise basıncın düştüğü gözlenir. Bu durumda gaz moleküllerinin bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay gaz veya buharın katı içinde çözünmesi ya da katı yüzeyine tutunması şeklinde gerçekleşebilir. Adsorpsiyon işlemi, klasik artıma ile artırılması güç olan ve zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (absorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunmasıdır. Bir gaz veya buharın katı ile temas ettirildiği takdirde gaz moleküllerinin katı içine girmesi olayına absorpsiyon (soğurma), katı yüzey üzerinde tutunması olayına adsorpsiyon (yüze tutunma) denir. Absorpsiyon ve adsorpsiyon olayları aynı anda gerçekleşiyor ise bu kez sorpsiyon olayından söz edilir. Gaz veya buharı tutan katıya adsorplayıcı (adsorban), katının yüzeyine tutunan gaz veya buharına da adsorplanan adı verilir. Adsorplanan ve absorbandan oluşan heterojen karışıma ise "adsorpsiyon sistemi" denmektedir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar moleküllerinin, adsorpsiyona yol açan etken ortadan kalkınca, yüzeyden ayrılması olayına da desorpsiyon olayı denir[2,3,4].

Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz fazında çözünmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde yüzey gerilimini düşürmek amacıyla maddelerin kimyasal ve fiziksel kuvvetlerle tutulmaları işlemi olarak da tanımlanabilir[2,3,4].

En iyi adsorplayıcılar yapısı deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömürü, kil minerallerini, zeolitleri ve çeşitli metal filizlerini verebiliriz. Moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitleri ve bazı özel seramikler adsorplama gücü yüksek olan yapay adsorplayıcılardır[5].

Herhangi bir katı örgüsü içindeki atom veya moleküller aralarındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerden dolayı kuvvetli iyonik bağlar ve zayıf Vander Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetlerin etkisi altında bir arada dururlar. Katı örgünün iç kısımlarında bulunan bir molekül diğerleri tarafından tamamen çevrelenmiş olduğundan çekim kuvvetleri her yönde dengelenmiştir. Ancak yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı serbest

bulunmaktadır. Bu doymamış kuvvetler yüzey gerilimine yol açarlar. Katı yüzeyden dışarı doğru uzanmış kuvvetler çevrelerindeki sıvı veya gaz içindeki moleküllerin çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddetini doğururlar. Daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekül diğerlerine nazaran tercihli olarak tutulur ve adsorpsiyon oluşarak katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmı doyurularak yüzey gerilimi düşer[6].

Adsorpsiyon olayının sebebi adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasıdır. Katı yüzeydeki iyonların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözültide çözülmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilerek, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Böylece çözültide çözülmüş maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Aynı adsorplayıcı, bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonun da, gaz ve ya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doyumluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır[2,3,7].

Çözeltiden oluşan adsorpsiyon çoğu hallerde tek moleküldür. Yani yüzey tek molekül kalınlığında bir tabaka ile tamamen örtüldüğü zaman adsorpsiyon durur. Çözeltide tek molekül kalınlığından daha fazla yani çok tabakalı adsorpsiyon da olabilir, fakat nadirdir. Adsorpsiyon miktarı çözeltinin konsantrasyonu ya da adsorplanan gaz ise gazın basıncı ile değişir[8].

Adsorpsiyon esnasında katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmelerden dolayı adsorpsiyon ısısı oluşturduğundan, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimini yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG , daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan moleküller katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.1)$$

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir.

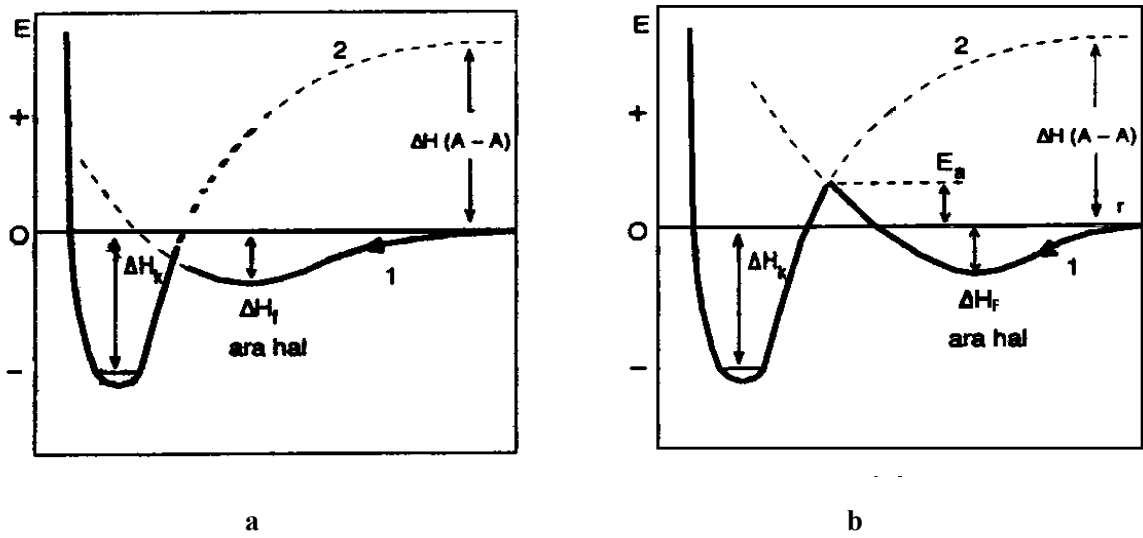
Adsorpsiyon ısısı da denilen Adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması Adsorpsiyon olayının daima ısıveren yani egzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır. Adsorpsiyon ısısı;

$$\frac{\delta \ln P}{\delta T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.2)$$

şeklinde verilen Clasius-Clapeyron denkleminde hesaplanabilir[2,5,9].

Bir molekülün potansiyel enerjisinin adsorplayıcı yüzeyine olan uzaklığı ile değişimi Şekil 1.1 a ve b'de şematik olarak çizilmiştir. Molekülü adsorplayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı ΔH_f fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır. Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon olduğundan potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir. Şekil 1.1a ise ne kadar bir aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu kimyasal adsorpsiyon için verilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon ısıları ΔH_k şeklinde gösterilmiştir. Adsorpsiyon sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile kimyasal tepkimeye girmektedir. Şekil 1.1.a ve b'deki 1 yolu izlenerek gözlenen kimyasal adsorpsiyon 2 yolu izlenerek de gerçekleştirilebilir. Ne var ki, temas sağlanmadan önce $A_2 \rightarrow 2A$ denkleminde göre ayrıştırılması gerekmektedir [5].

Değişik şekillerde (kimyasal muamele, ısısal vb.) inaktive edilmiş mikroorganizmalarla adsorpsiyon, biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Biyosorpsiyon uygulamaları ise genel olarak, atık sudan tekli veya çoklu ağır metal iyonlarının giderimine yöneliktir. Negatif yüklü iyonların biyosorpsiyonuyla ilgili çalışmalar ise oldukça yenidir[3].



Şekil 1.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri

a) Aktiflenmemiş kimyasal adsorpsiyon b) Aktiflenmiş kimyasal adsorpsiyon

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde başlık, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak “gözenek” adı verilir. Genişliği 2 nm den küçük olanlara “mikro gözenek”, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara “mezar gözenek”, 50 nm’ den büyük olanlara ise “makro gözenek” denir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmi “ölgül gözenek hacmi”, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise “ölgül yüzey alanı” adı verilir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından ölgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, ölgül yüzey alanının büyüklüğü, ölgül gözenek hacminin ve gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının “gözenek boyut dağılımı” denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında ölgül yüzey alanı, ölgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir[1].

Ağır metaller hem en önemli, hem de en tehlikeli maddelerdir. Son zamanlarda mevcut delillerden; bakır, kadmiyum, kobalt, kurşun, civa, nikel, alüminyum, çinko, uranyum, berilyum v.s. gibi ağır metallerin insan sağlığına zararlı olduğu anlaşılmıştır. Bazı araştırmacıların, ağır metal kirlenmesini, maruz bulunduğumuz en ciddi çevre problemi olarak değerlendirmelerindeki sebep de açıktır. Bu elementlerin çoğu; insanın hiç haberi olmadan gizlice vücuda girer (su, gıda zinciri v.b. yolu ile) ve orada nispeten uzun zaman kalır ve ciddi hastalıklara yol açarlar. Maden ocakları işletmeleri, metal işleme müesseseleri, nükleer enerji üretme endüstrileri ve bunlara benzer sanayi kuruluşları sanayi atıklarını tasfiyeye tabi tutmaksızın alıcı ortama bıraktıkları takdirde, su kirliliğinde büyük rol oynarlar. Son uluslararası antlaşmalarda (Avrupa Topluluğu, Dünya Sağlık Teşkilatı gibi), sulu ortamda verilecek ağır metal konsantrasyonlarının hangi minimum seviyelerde olabileceği ve uygulama şartları belirtilmiştir. Bakır; ağır metal kirlenmesi olarak çevrede çok bulunan, mikroorganizma, bitki, hayvan ve insanlara belirli konsantrasyonların üzerinde zehirlilik etkisi gösteren ağır metallerden birisidir[16,20].

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden bakır (II) ve kobalt (III) iyonunun bor endüstri atığı üzerine adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. ADSORBSİYON VE ADSORBSİYON İZOTERMLERİ

2.1 Adsorpsiyon Tipleri

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeyindeki adsorpsiyon, dış yüzeyindeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeyine nüfuz ederken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu etkileşmeler neticesinde “kapiler kondenzasyon” adı verilen iç yüzeylerde yoğunlaşmaya gireceklerdir. Atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen zayıf etkileşme Van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” veya “Van der Waals adsorpsiyonu” denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” veya “aktiflenmiş adsorpsiyon” adı verilir[1].

Özellikle 1980’den sonra bir taşıyıcı üzerinde tutulan mikroorganizmalar tarafından çeşitli iyonların tutulmaları önem kazanmaya başlamış ve bu tür olaylarda biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmıştır[4].

Çözünmüş parçacıklar ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak dört tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır[1].

2.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yani kimyasal bağların oluşumundan ziyade sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadrupol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals veya ikincil valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals adsorpsiyonu” da denmektedir[4].

Fiziksel adsorpsiyon tersinir, kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinmez bir süreçtir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal kuvvetlerle bağlanmakta ve adsorbanın yüzeyinde hareket edememektedirler. Buna “lokalize adsorpsiyon” denmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hem lokalize hem de lokalize olmayan adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilmektedir. Ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorbana yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir[22,23].

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşerek adsorplanan madde adsorbana yüzeyini işgal etme eğilimindedir. Ancak bu eğilim desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan

madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumundan söz etmek olasıdır. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır. Öyle ki, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemini yitirmektedir[1,5].

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; absorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı düzeyindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile kontrol edilmektedir[4].

2.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, absorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200 °C derecenin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon "aktiflenmiş adsorpsiyon" olarak da adlandırılmaktadır[4].

Kimyasal adsorpsiyon egzotermik (ısı veren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna rağmen, kimyasal desorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir[22,23].

Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Adsorplanmış tabaka mono moleküller kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklara reaksiyon hızla gelişmektedir. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşmektedir[4].

Çizelge 2.1'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesindeki önemli parametreler açıklanmaktadır.

Çizelge 2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması[1].

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki Gazlar Sıvılar Çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler Çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

2.1.3 İyonik adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunması elektrostatik çekim kuvvetlerin etken olması ile açılır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir[3].

2.1.4 Biyolojik adsorpsiyon

Atık sudan metal iyonları arıtımı için bakteri kullanımı önceden beri uygulanan yöntemler arasındadır. Atık su proseslerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında, fizikokimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşma, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu Kasan ve Stegmann (1988) tarafından ileri sürülmüştür. Yapılan çalışmalarda granül aktif karbon filtrelerinde önemli miktarda bakterinin biriktiği ve bunun sonucunda biyodegradasyon işleminin gerçekleştiği belirtilmektedir. Bir taşıyıcı üzerindeki mikroorganizmalar tarafından çözültideki anyon ve kationların tutulması ve biyolojik degradasyonun gerçekleşmesi biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır[18,23].

Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyonun birlikte gerçekleşmektedir. İnert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğini sağlamaktadır. İnert maddeler, adsorplama sırasında

taşıyan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı da sağlamaktadırlar[18,20].

Biyolojik desorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar absorban, çözülmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre değişmekle birlikte olaylar düşük aktivasyon enerjili olmakta ve biyolojik adsorpsiyonun gerçekleştiği tabaka sayısı ve geri dönüşüm konusunda ise yeterli çalışma bulunmamaktadır[4].

2.2 Adsorpsiyon (Biyosorpsiyona) Etki Eden Faktörler

2.2.1 pH

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH' ı adsorpsiyonu etkiler. Çünkü hidrojen ve hidronyum iyonları, oldukça kuvvetli adsorplanır. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler[3].

2.2.2 Sıcaklık

Adsorpsiyon tepkimeleri egzotermik (ısıveren) tepkimelerdir. Bu nedenle sıcaklık azaldıkça, adsorpsiyon artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısısı büyüklüğünde olduğu bilinmektedir[3].

2.2.3 Yüzey alanı

Adsorban'ın fizikokimyasal yapısının, adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkisi olabilir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın gözenekli veya parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilir. Mikro organizmalarla iyon adsorpsiyonu da pH, sıcaklık, organizmanın spesifik yüzey özellikleri gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden etkilenir[3].

2.2.4 Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri

Çözülmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise, yüzeye tutunma eğilim o denli az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Bir diğer faktör ise polaritedir. Polar bir çözünen daha polar olan çevreyi seçer.

Dolayısıyla polar bir çözünen, polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözücünden daha iyi adsorplanır[6].

2.3 Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Tanımlanması

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorplananın çözeltide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir dengeye oluşuna kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen değerler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir[10].

2.4 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesini belirlemek için, sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığına adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir[2,24].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar da, dengeyi belirlemek amacıyla Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson izotermi olmak üzere başlıca üç matematiksel model bulunmaktadır. Bu izotermi gerçekte dengeye ulaşıldığı ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımı yapılarak türetilmişlerdir. Bu izoterm modelleri dışında, Temkin, Clausius-Clapeyron, modifiye Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi de bulunmaktadır[24].

2.4.1 Tek Bileşenli adsorpsiyon modelleri

2.4.1.1 Langmuir modeli

Langmuir'in 1915-1918 yıllarında yayınladığı makale, yüzey biliminde köklü değişikliklere öncülük etti. Langmuir eğer herhangi bir molekül yüzeye çarptığında yoğunlaşıyorsa, buharlaşmadan önce belli bir süre geçmesi gerektiğini ileri sürdü. Bu zaman gecikmesi moleküllerin yüzey katmanında yoğunlaşmasına sebep olur. Bu da adsorpsiyonun sebebi olarak düşünebilir. Ayrıca Langmuir, moleküller arasındaki ikinci katta bulunan kuvvetlerin kristal yüzeyinde ve moleküllerin ilk katında bulunan kuvvetlerden daha az olduğunu öne sürmüştür[25].

1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemi ise her basınç aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistik olarak üretilmiştir[25].

Fiziksel adsorplamada moleküller, yüzeyde fiziksel kuvvetler tarafından tutulur. Bu adsorpsiyonlarda, adsorplanma ısıları düşük değerlerdedir. Adsorplanma sırasında yayılan bu ısılar, gazların yoğunlaşma ısılarına yakın değerlerdedir. Fiziksel adsorplanma ısılarının ölçülmesi ile yüzey alanları ve yüzeyin gözeneklilik derecesinin hesaplanması mümkün olabilmektedir. Aşağıdaki çizelgede karbon üzerinde adsorbe olan bazı gazların fiziksel adsorplanma ısıları görülmektedir[2,25].

Langmuir bu teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır.

1. Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon merkezi ihtiva eder. Her hangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin θ gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafından işgal edilmiştir, $1-\theta$ gibi bir kesri işgal edilmemiş durumdadır.
2. Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutuna bilir.
3. Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine bağlı değildir.
4. Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması, veya işgal ettiği bir noktayı terketme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir[8,25].

Çizelge 2.2 Bazı gazların karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısıları[11].

Gaz	Karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısısı k.cal/mol
Hidrojen	0.91
Döteryum	0.95
Azot	2.80

Kimyasal adsorplanmada adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır. Bu kuvvetler fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden çok fazladır. Her iki adsorplama için de birçok adsorpsiyon izotermi türetilmiştir. Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek moleküllü tabaka halinde olduğunu düşünmüş ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak kendi adı ile bilinen ünlü denklemini türetmiştir. Langmuir'e göre P basıncındaki bir gazın yüzey ile adsorpsiyon dengesinde olduğu durumda yüzeyin bu gazla örtülü kesri θ ise, yüzeyin çıplak kesri $(1-\theta)$ olacaktır. Denge durumunda, v_1 adsorplanma hızı

sistemdeki gazın basıncı ve yüzeyin örtülü olmayan kesri ile orantılıdır. Çünkü gaz molekülleri ancak çıplak yüzeye çarparak adsorbe olabilmektedir. Öyle ise bu durumda adsorplanma hızı

$$v_1 = k_1P(1-\theta) \quad (2.1)$$

bağıntısı ile gösterilmelidir. Burada v_1 adsorplanma hızı, P gazın basıncı, k_1 de bir sabittir. Yüzeyde tutulmuş gazın desorplanma hızı ise birim yüzeyin gaz molekülleri ile örtülü miktarı, yani θ ile orantılı olacağından;

$$v_{-1} = k_2\theta \quad (2.2)$$

yazılır. Bu denklemde görülen v_{-1} desorplanma hızı, k_2 ise desorplanma ile ilgili hız sabitidir. Denge halinde $v_1=v_{-1}$ olacağından yukarıdaki bağıntılar birbirlerine eşitlenirse;

$$k_1(1-\theta)P = k_2\theta \quad (2.3)$$

olacaktır. Denklemden θ çekilerek $k_1/k_2 = b$ olmak üzere,

$$\theta = \frac{bP}{(1+bP)} \quad (2.4)$$

olur[14,15].

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V = V_m\theta = \frac{V_m bP}{(1+bP)} \quad (2.5)$$

olarak elde edilir. Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi atılarak;

$$V = V_m bP = k_1 P \quad (2.6)$$

Henry yasasına indirgenir. Buradan da;

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (2.7)$$

elde edilir. P/V nin P ye göre grafiği bir doğru verir. Doğrunun eğimi $1/V_m$ yi, ordinatı kestiği nokta ise $1/(bV_m)$ yi verir. Eş.(2-6) ile Eş.(2-8) dan;

$$V_m = \frac{a}{b} \quad (2.8)$$

olacaktır, buradan ise Lagmuir sabitleri olan a ve b katsayıları bulunabilir.

Langmuir izotermlerinden elde edilen V_m ; molar hacim, N ; Avagadro sayısı, S_0 ; bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey olmak üzere yüzey alanı;

$$\sigma = \frac{N_A S_0 V_m}{22400} \quad (2.9)$$

ifadesi ile bulunabilir[1,5,9].

2.4.1.2 Freundlich modeli

Freundlich 1907 yılında bu tip adsorpsiyonu açıklamak üzere;

$$\frac{x}{m} = kP^n \quad (2.10)$$

ampirik bağıntısını ortaya atmıştır. Burada x ; m kütlesinin adsorpladığı gaz miktarı, P ; adsorplanan gazın kısmi basıncı, k ve n ; belirli bir sıcaklıkta adsorplanan ve adsorplayıcı için deneyle belirlenen sabitlerdir. Bu sabitlerin kuramsal bir anlamı olmamasına karşın, bağıntı deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır. Eş.(2.3) ün logaritması alınırsa;

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P \quad (2.11)$$

bulunur. Eğer yataya $\log P$, ordinata da $\log \frac{x}{m}$ değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n 'yi, ordinatı kestiği nokta $\log k$ 'yi verir. Dolayısıyla bu değerlerden n ve k sabitleri belirlenebilir[26].

2.4.1.3 Redlich-Peterson modeli

Üç parametrelili Redlich-Peterson eşitliği aşağıdaki gibi verilir:

$$q_d = \frac{K_R \cdot C_d}{1 + a_R \cdot C_d^\beta} \quad (2.12)$$

Bu eşitlikte β , 0 ile 1 arasında değerler alır. $\beta = 1$ olduğunda Redlich-Peterson eşitliği Langmuir modeline indirgenir. $\beta = 0$ olduğunda ise Redlich-Peterson eşitliği, Henry Kanununa dönüşür[2,24].

2.4.1.4 BET modeli

Sorpsiyon tarihindeki diğer önemli adım Brunauer, Emmett ve Teller'in çalışmalarıdır. Bu altı farklı gazın (N_2 , Ar, O_2 , CO, CO_2 ve C_4H_{10}) kaynama noktası ve civarındaki yüzey alanı

hesaplanması ve izotermelerinin bulunmasında gaz adsorpsiyonu kullanılan ilk sistematik çalışmadır.

BET, Langmuir'in tek tabaka adsorpsiyon modelini genişletmiştir. Denge durumunda, yoğunlaşma ve buharlaşma hızı her bir adsorplanmış tabaka için eşitlenmiş ve hız sabitlerinin birinci kattan sonra bütün tabakalar için adsorpsiyon enerjisinin yoğunlaşma enerjisine eşit olduğu göz önüne alınmıştır [2].

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından P/P_0 bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için;

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.13)$$

şeklinde verilmiş olup C sabiti;

$$C \approx \exp(E_1 - E_L)/RT \quad (2.14)$$

olarak verilir. Burada E_1 ; birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi, E_L ; adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi ve T; mutlak sıcaklıktır. (P/P_0) değerine karşı $\frac{P}{V(P_0-P)}$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. $[\frac{(C-1)}{V_m C}]$ doğrunun eğimi, $\frac{1}{V_m C}$ doğrunun kaymasıdır[1].

2.4.2 Çok bileşenli adsorpsiyon modelleri

2.4.2.1 Sadece tek bileşenli izoterm parametreleri ile ilişkili adsorpsiyon modelleri

Yarışmalı Langmuir Modeli:

Bu model tek bileşenli Langmuir modeli ile aynı varsayımlara dayanır. Ek olarak, bütün bileşenler için özdeş doygunluk kapasiteleri önerir.

$$q_{i,d} = \frac{a_i \cdot C_{i,d}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \cdot C_{j,d}} \quad (2.15)$$

Bu eşitlikte, a_i ve b_i tek bileşenli Langmuir adsorpsiyon eşitliklerinden elde edilir [13].

Yarışmalı Redlich-Peterson Modeli:

Üç parametrelili Redlich-Peterson izotermi, çok bileşenli karışımlar için ampirik olarak geliştirilir.

$$q_{i,d} = \frac{K_{R,i} \cdot C_{i,d}}{1 + \sum_{j=1}^N a_{R,j} \cdot C_{j,d}^{\beta_j}} \quad (2.16)$$

Bu eşitlikteki bütün parametreler tek bileşenli Redlich-Peterson izotermi tarafından verilir[13].

2.4.2.2 Tek bileşenli izoterm parametreleri ve düzeltme faktörleri ile ilişkili adsorpsiyon modelleri

Modifiye edilmiş yarışmalı Langmuir modeli:

DeneySEL yarışmalı adsorpsiyon verilerine daha iyi uyum sağlayabilecek bir adsorpsiyon modeli elde edilebilmesi amacıyla, yarışmalı Langmuir modeline, her bileşenin karakteristiği olan ve diğer bileşenlerin derişimlerine bağı olan bir düzeltme terimi η_i , eklendi. Modifiye edilmiş yarışmalı Langmuir modeli aşağıdaki eşitlikle verilmektedir:

$$q_{i,d} = \frac{a_i \cdot (C_{i,d} / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \cdot (C_{j,d} / \eta_j)} \quad (2.17)$$

Burada, a_i ve b_i tek bileşenli Langmuir izoterminden hesaplanır. η_i yarışmalı adsorpsiyon verilerinden bulunur [13].

Çok bileşenli Freundlich modeli:

Adsorplananın kütlesi terimlerinde ifade edilen, N bileşenli bir sistemde, i bileşeni için adsorpsiyon izotermi aşağıdaki formda yazılır:

$$q_{i,d} = a_i^0 C_{i,d} \left(\sum_{j=1}^N a_{ij} C_{j,d} \right)^{b_i^0 - 1} \quad (2.18)$$

Ön üstel katsayı, a_i^0 ve üstel terim b_i^0 tek bileşenli sistemlerden saptanır. Yarışma katsayıları a_i , termodinamik verilerden saptanabileceği gibi, tercihen iki bileşenli sistemlerin deneysel verilerden saptanır. Modelin türetilmesindeki varsayımlar: (a) her bileşen, tek bileşenli sistemlerinde Freundlich adsorpsiyon modeline uyar; (b) çok bileşenli adsorpsiyonda, her bileşen için, adsorpsiyon merkezlerin adsorpsiyon enerjilerinin üstel dağılımı vardır[13].

Çok bileşenli Freundlich modeli:

Fritz ve Schuender (1974), Freundlich modelini ampirik olarak genişlettiler ve iki bileşenli karışımlar için aşağıdaki modeli önerdiler;

$$q_{1,d} = \frac{a_1^o C_{1,d}^{b_1^o + b_{11}}}{C_{1,d}^{b_{11}} + a_{12} \cdot C_{2,d}^{b_{12}}} \quad (2.19a)$$

$$q_{2,d} = \frac{a_2^o C_{2,d}^{b_2^o + b_{22}}}{C_{2,d}^{b_{22}} + a_{21} \cdot C_{1,d}^{b_{21}}} \quad (2.19b)$$

Burada a_i^o ve b_i^o ($i = 1,2$) tek bileşenli Freundlich izotermelerinden hesaplanır. Diğer altı parametre, düzeltme katsayıları olup yarışmalı adsorpsiyon verilerinden hesaplanır[13].

2.5 Adsorpsiyon Uygulamaları

Gaz ve sıvı fazdan adsorpsiyonunu belli başlı kullanım alanları sırasıyla aşağıda verilmektedir:

- a. Gazların kurutulması
- b. Toksik gazların, kokuların ve aerosollerin uzaklaştırılması için baca veya egzoz gazlarının temizlenmesi
- c. Bir buharlaştırıcı terk eden gazlardan çözücünün geri kazanımı
- d. Gazların fronsinosyonu
- e. Yakıt ve yağlama yağlarının, organik çözücülerin, bitkisel ve hayvansal yağların renklerinin giderimi ve kurutulması,
- f. Fermantasyon ürünleri ve bitki özetlerinden biyolojik kimyasalların (antibiyotikler, vitaminler, tatlandırıcılar) geri kazanılması
- g. İlaç ürünleri ve besinlerin arıtılması
- h. Ham şeker şuruplarının renginin giderimi
- i. Kirlilik kontrolü için süreç atıklarının saflaştırılması
- j. Koku, lezzet ve renk iyileştirme için su sağlama ön işlemi
- k. İzomer aromatik veya alifatik hidrokarbonların ayrılması[15].

3. BOR MİNERALLERİ

3.1 Bor Elementi

Elementel bor, 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ve bağımsız olarak İngiliz Kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur. 1909 yılında, Weintraub BCl_3 bileşiğini bir elektrik ark ocağında dekompoze ederek %99 saflıkta bor elementi elde etmiştir. Bu tarihten sonra da yüksek saflıkta bor elementi elde etmek için yeni yöntemler geliştirilmiştir[27].

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur[28].

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflardır. Alfa rombohedral yapı 1200 °C'nin üzerinde bozular ve 1500 °C'de beta rombohedral yapı oluşur. Amorf yapı yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral yapıya dönüşür[27,30].

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünler oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Bor elementinin fiziksel özellikleri çizelge 3.1'de verilmiştir [27,30].

Çizelge 3.1 Bor elementinin fiziksel özellikleri.

Özellik	Değeri
Atom ağırlığı	10.811 ± 0,005 veya 0,007
Erime noktası	2075 °C
Kaynama noktası	4000 °C
Isıl genleşme katsayısı [cm/°C, 0 °C için]	8,3.10 ⁻⁶
Knoop sertliği	2100-2580 HK
Mohs sertliği	9,3
Vickers sertliği [MNm ⁻²]	49000

3.2 Bor Mineralleri

Doğada serbest olarak bulunmayan borun çok sayıda minerali bulunmaktadır. Bilinen bor minerallerinden bazıları aşağıda verilmiştir[28,32].

3.2.1 Kristal suyu içeren boratlar

Kernit (razorit)	: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Boraks (tinkal)	: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Sborgit	: $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit	: $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Probertit	: $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	: $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nobleit	: $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Gowerit	: $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Fluorovit	: $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
İnyoit	: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Preseit (pandemit)	: $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit	: $\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit	: $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
İnderit	: $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

3.2.2 Bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile)

Teepleit	: $\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Bandilit	: $\text{CuB} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Hilgardit	: $\text{Ca}_2\text{BO}_8 \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Borasit	: $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	: $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit	: $\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F})\text{BO}_3$
Suseksit	: MnBO_3H
Szaybelit	: $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Lüneburgit	: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kahnit	: Ca_2BAs
Sulfoborit	: $\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3.2.3 Borik asit

Sassolit (doğal borik asit) : $B(OH)_3$

3.2.4 Susuz boratlar

Jenemejevit : $Al_6BO_{15} \cdot (OH)_3$
 Kotoit : $Mg_3B_2O_8$
 Ludvigite : Mg_2FeBO_5
 Nordenkiöldine : $CaSnB_2O_6$
 Rodozite : $CsB_{12}Be_4Al_4O_{28}$
 Varvikite : $(Mg, Fe)_3TiB_2O_8$

3.2.5 Borofluoritler

Avagadrite : $(K, Cs)BF_4$
 Ferruksit : $NaBF_4$

3.2.6 Borosilikat mineralleri

Bakerite : $Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)_3(OH)3H_2O$
 Kapelenite : $(Ba, Ca, Ce, Na)_3(V, Ce, La)_6(BO_3)_6Si_3O_9$
 Karyoserite : Melanoseritin toryumca zengin türüdür.
 Danburite : $CaB_2Si_2O_8$
 Datolite : $Ca_2B_2Si_2O_9 \cdot H_2O$
 Dumortierite : $Al_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$
 Granddiyerite : $(Mg, Fe)Al_3BSiO_9$
 Homilit : $(Ca, Fe)_3B_2Si_2O_{10}$
 Hovlit : $Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$
 Hyalotekite : $(Pb, Ca, Ba)_4BSi_6O_{17}(OH, F)$
 Kornerupine : $Mg_3Al_6(Sr, Al, B)_5O_{21}(OH)$
 Manondonite : $LiAl_4(AlBSi_2O_{10})(OH)_8$
 Melanoserite : $Ce_4CaBSiO_{12}(OH)$
 Safirin : $Mg_3, 5Al_9Si, 5O_2$
 Searlesite : $NaBSi_2O_6H_2O$
 Serendibite : $Ca_4(Mg, Fe, Al)_6(Al, Fe)_9(Si, Al)_63O_4$
 Tritom : $(Ce, La, YTh)_5(Si, B)_3(O, OH, F)_{13}$
 İdokreyz (vezüvyanit) : $Ca_{10}Mg_2Al_4(Si_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_4$

3.2.7 Ticari bor mineralleri

Ticari öneme sahip olan bor mineralleri çizelge 3.2’de verilmiştir[31,32].

Çizelge 3.2 Ticari öneme sahip bor mineralleri.

Yapı	Mineral adı	Kimyasal formül	% B ₂ O ₃
Sodyum borat	Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5
	Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	48,8
	Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0
Kalsiyum borat	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8
	İnyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37,6
	Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8
Sodyum-kalsiyum borat	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0
	Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6
Magnezyum borat	Aşarit	Mg ₂ B ₂ O ₅ .H ₂ O	41,4
	İnderit	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O	37,3
	Pinnoit	MgB ₂ O ₄ .3H ₂ O	42,5
Magnezyum-kalsiyum borat	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5
Borosilikat	Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ .H ₂ O	21,8
Magnezyum-demir borat	Ludvigit	Mg ₂ FeBO ₅	17,8
Magnezyum klorür çifte tuzu	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2
Hidrojen borat	Sassolit	H ₃ BO ₃	56,4

Boraks (Tinkal), Na₂B₄O₇.10H₂O: Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2-2.5, özgül ağırlığı 1,7 g/cm³ B₂O₃ içeriği %36,5’dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir[30].

Kernit (Razorit), Na₂B₄O₇.4H₂O: Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde kristaller şeklinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1,95 g/cm³ ve B₂O₃ %51’dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka’da Na-borat kütlelerinin alt seviyelerinde yer alır. Dünyada Arjantin ve ABD’de bulunur[30].

Üleksit, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: Tabiatta masif, karnabahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroborasit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir. B_2O_3 içeriği %43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır[31].

Probertit, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49,6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur[31].

Kolemanit, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı $2,42 \text{ g/cm}^3$ 'dür. B_2O_3 içeriği %50,8'dir. Suda yavaş, asitte (HCl) hızla çözünür. Bor bileşiklerinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestel'de, dünyada ise ABD'de bilinen birçok yatak vardır[31].

Pandermit (Priseit), $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği %49,8'dir[31].

Hidroborasit, $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği %50,5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğneköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur[31].

3.3 Rezervler ve Yataklar

Dünya bor rezervleri hakkında güvenilir kesin bir rakam vermek güç olmakla beraber Çizelge 3.3'e göre dünya rezervi yaklaşık 363 milyon ton B_2O_3 ve muhtemel rezerv ise 522 milyon ton B_2O_3 olarak verilmektedir. Dünyanın önemli bor yataklarının ise; Türkiye, ABD ve Rusya'da olduğu bilinmektedir[29,33].

Ülkemiz dünya rezervlerinin çoğunluğuna sahip olmasının yanı sıra, mineral çeşitliliği ve cevher tenörü bakımından da doğal bir üstünlüğe sahiptir[29,33].

Çizelge 3.3 B₂O₃ olarak dünya bor rezervleri[33].

ÜLKE	Görünür Ekonomik Rezerv	Muhtemel Mümkün rezerv	Toplam Rezerv	Toplam Rezervdeki Pay (%)
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72,20
A.B.D.	40.000	40.000	80.000	6,80
Rusya	40.000	60.000	100.000	8,50
Çin	27.000	9.000	36.000	3,10
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0,80
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1,60
Şili	8.000	33.000	41.000	3,50
Peru	4.000	18.000	22.000	1,90
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1,30
Sırbistan	3.000	0	3.000	0,30

3.3.1 Dünya bor yatakları

Dünya bor üretiminde söz sahibi olan ABD'nin bor yatakları, Güney Kaliforniya'da olup, başlıca cevherler tinkal, kernit ve tuzlu sudaki boratlardır. Bunlar Boron, Searles Gölü ve Death Vadisi'nde bulunmaktadır. Arjantin bor rezervleri, Jujuy, Salta ve Catamarca (Peru yakınlarında) bulunmaktadır ve genellikle kolemanit, üleksit, tinkal ve inyoit türü mineraller bulunmaktadır. Şili bor yatakları, Arjantin ve Bolivya sınırında oluşmuştur ve esas üretimi üleksittir. Çin bor yatakları, Jilin, Lianoing, Quinghai ve Tibet bölgelerinde olup boraks, borik asit, ham bor üretilmektedir. Rusya bor yatakları, Vladivostok yakınlarında olup danburit ve dalolit olarak elde edilmektedir[29].

3.3.2 Türkiye bor yatakları

1. Kırka borat yatakları: Eskişehir ilinin 60 km güneybatısında yer almaktadır. Havzada Miosen sonunda oluşan fay çatlaklarından gelen borik asit, sodyum ve magnezyum içeren eksolasyonlar, volkanik çamur ve küller neojen sularına karışarak çökelmişlerdir. Derin kısımlarda boraks kristallenirken, sıg kesimlerde üleksit primer olarak çökelmiştir. Alüvyonlar ve bazaltın altında bir kalker tabakası, bu tabakanın altında ise 60 m kalınlığında kil-marn serisi bulunmaktadır. Bu seriyi borat tabakası takip etmektedir. Boratlar başlıca tinkal cevherinden ibarettir. Bunun yanı sıra kolemanit, kernit, üleksit gibi mineraller ile indernit, inderborit gibi

sulu magnezyum boratlar da vardır. Ancak, bu mineraller yataktaki boratların %10-15'i kadardır[29,32].

2. Emet borat yatakları: Bor yatakları Kütahya ilinin 60 km batısında yer almaktadır. Cevherleşme kolemanit ağırlıkta olup %1'e varan oranlarda arsenik bulunmaktadır. Bölgede 2 farklı alanda üretim yapılmaktadır. Espey bölgesinde 2 ocakta yer altı işletmeciliği yapılırken, Hisarcık bölgesinde açık işletme yöntemi uygulanmaktadır. Ayrıca 100.000 ton/yıl üretim kapasiteli borik asit tesisi bulunmaktadır[29,32].

3. Bigadiç borat yatakları: Bor yatakları Balıkesir ili Bigadiç ilçesinin kuzeydoğusunda yer almaktadır. Bölgedeki yataklanma, diğer Batı Anadolu borat yataklarında olduğu gibi neojen tortulları içerisinde oluşmuştur. Alttan ve üstten kalker tabakaları ile çevrelenen boratlı bölgenin ortasında zayıf bir tinkal oluşumu vardır. Bu tinkalin çevresi ise kolemanit ile sarılmıştır. Bölgede 6 adet yer altı işletmesi ve 1 adet açık ocak ile kolemanit ve üleksit cevheri üretilmektedir[29,32].

4. Kestelek borat yatakları: Bursa ilinin Mustafakemalpaşa ilçesinin güneydoğusunda yer almaktadır. Yatak neojen göl tortulları içerisinde oluşmuş ve paleozoik kristalin kayaçlar üzerine oturmuştur. Boratlar, killer arasında oluşmuş yumrular halindedir. Başlıca bor minerali kolemanit olup, hidroborasit, probertit ve üleksit gibi yan mineraller olarak görülür. Çizelge 3.4.'de Türkiye bor rezervleri dağılımı gösterilmiştir[29,32].

Çizelge 3.4 Türkiye bor rezervleri dağılımı.

Üretim yeri	Cevher	Rezerv milyon ton	B ₂ O ₃ bazında rezerv	Tenör % B ₂ O ₃
Eskişehir-Kırka	Tinkal	604	156	26-27,5
Balıkesir-Bigadiç	Üleksit	49	14	28-30
	Kolemanit	576	167	28-30
Kütahya-Emet	Kolemanit	835	225	26-28
Bursa-Kestelek	Kolemanit	7,5	2	29-31
Toplam		2071,5	564	

3.4 Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları

Dünyada yıllık bor tüketiminin kullanıldığı alanlar yüzde olarak şöyledir: %41 izolasyon, fiberglas ve tekstil sanayinde, %13 seramik ve bileşikleri sanayinde, %12 deterjan ve temizlik sanayinde, %8 metalurji sanayinde, %7 tarım sanayinde ve %19'da diğer sahalarda kullanılmaktadır[36]. Çok çeşitli sektörlerde kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Çizelge 3.5'de bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 3.5 Bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları[36].

Ürün	Kullanım alanları
Amorf bor ve kristalin bor	Askeri piroteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde muhafaza
Bor filamentleri	Havacılık için kompozitler, spor malzemeleri için kompozitler
Bor halidleri	İlaç sanayi, katalizörler, elektronik parçalar, bor filamentleri ve fiber optikler
Özel sodyum boratlar	Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiriciler, gübre ve zirai araçlar
Fluoroborik asit	Kaplama solüsyonları, fluoroborat tuzlar, sodyum bor hidrürler
Sodyum bor hidrürler	Özel kimyasalları saflaştırma, kağıt hamurunu beyazlaştırma, metal yüzeylerin temizlenmesi, araba yakıtı
Bor esterleri	Polimerizasyon reaksiyonları için katalizör, polimer stabilizatörleri, yangın geciktiriciler
Kalsiyum bor cevherleri	Tekstil cam elyafı, bor alaşımları, nükleer atık muhafazası
Sodyum bor cevheri	Yalıtım cam elyafı, borosilikat cam
Borik asit	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, cam, emaye, sır, katalizör
Susuz boraks	Gübre, cam, cam elyafı, emaye, sır, yangın geciktirici, metalurjik cüruf yapıcı
Sodyum perborat	Deterjan ve beyazlatıcı, tekstil
Sodyum metaborat	Yapıştırıcı, deterjan, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Sodyum pentaborat	Yangın geciktirici, gübre

Bor mineralleri ve kullanım alanları[36]:

- Cam sanayi
- Seramik sanayi
- Temizleme ve beyazlatma sanayi
- Yanmayı geciktirici maddeler
- İlaç ve kimya sanayi
- Tarım
- Metalurji
- Enerji depolama
- Otomobil hava yastıkları
- Atık temizleme işlemleri
- Pigment ve kurutucu olarak
- Nükleer uygulamalar
- Diğer kullanım alanları

3.4.1 Cam sanayi

Bor, pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilmeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini azaltırken, yüzey sertliğini, kırılma indisini, saydamlığını ve dayanıklılığını artırdığından ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır. Ayrıca, cam elyafı, optik cam elyafı, borosilikat cam üretiminde de bor bileşikleri kullanılmaktadır[36].

3.4.2 Seramik sanayi

Emayelerin viskozitesini ve doygunlaşma ısısını azaltan borik asit %20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si borik asit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik asit veya susuz boraks da kullanılır. Bor, sıran kıvamlılığını ve yüzey gerilimini düşürürken parlaklığı ve saydamlığı artırır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamadır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır[36].

3.4.3 Temizleme ve beyazlatma sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstünde aktif hale geçerler. Ayrıca bor, pH'yı dengeler, suyu yumuşatır, yağları parçalar ve aynı zamanda anti bakteriyeldir[32,37].

3.4.4 Yanmayı geciktirici maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoroborat gelir[33,37].

3.4.5 Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), kaba yoncalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır. Son araştırmalar borun meyve ağaçlarındaki generatif organlarda yeterli düzeyde bulunmasının verimlilik açısından gerekli olduğunu ve hatta bor noksanlığı belirtisi görülmeyen meyve ağaçlarında bile dışsal bor takviyesinin badem, zeytin, elma, vişne gibi çeşitli meyve türlerinde verimi artırdığı bilinmektedir[32,37].

3.4.6 Metalurji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruflaştırıcı ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada,

fluoroboratlar ve fluoroborik asitler ise; kalay, kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleşebilme niteliğini geliştirmektedir. Son dönemlerde manyetik ayırıcılarda kullanılmasıyla devrim yaratan, sürekli yüksek manyetik alan şiddeti oluşturan magnetlerin içinde nadir metallerin yanı sıra bor da bulunmaktadır[1,38].

3.4.7 Nükleer uygulamalar

^{10}B ve ^{11}B izotoplarının nötron absorplama kapasitesi yüksek olduğundan dolayı bor izotopları nükleer reaksiyonların denetlenmesine yardımcı olurlar. Bu nedenle atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (^{10}B) kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır[1,38].

3.4.8 Enerji depolama

Termal depo pillerinde, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir. Bor, demir ve nadir element kombinasyonu (metglas) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün, bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde direk akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır[36].

3.4.9 Otomobil hava yastıkları

Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır[36].

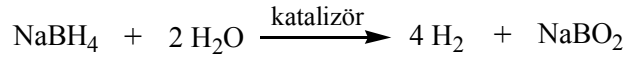
3.4.10 Atık temizleme

Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır[36].

3.4.11 Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor bileşikleri, uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Bu bor bileşikleri, hidrojenle karşılaştırıldıklarında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat onlar, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir[36].

Sodyum borhidrür, bir katalizör varlığında su ile tepkimeye girerek hidrojen gazı üretme özelliğine sahiptir. Sodyum bor hidrürün alkali çözeltisine, oda sıcaklığında bile rutenyum gibi bir katalizör eklendiğinde aşağıdaki tepkimeye göre hidrojen gazı açığa çıkar.



Hidrojen üretiminde sodyum bor hidrür kullanımının avantajları:

- Sodyum borhidrür ve sodyum metaborat çözeltilerinin yanıcı olmaması,
- Tepkimenin kolayca kontrol edilebilir olması,
- Hidrojenin yarısının sodyum borhidrürden, diğer yarısının ise sudan gelmesi,
- Heterojen katalizörlerin pek çok kez kullanılabilir olması,
- Sodyum metaboratın yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilmesi.

Millennium Cell şirketi, sodyum borhidrürün bu özelliğine dayanan taşınabilir hidrojen depolama sistemleri geliştirmiştir (Hydrogen on Demand). Uluslararası otomobil üreticisi DaimlerChrysler firması Millennium Cell'in Hydrogen on Demand teknolojisini kullanan Natrium isimli otomobili üretmiştir.

Bu sistemin (Hydrogen on Demand) yukarıda sayılan avantajları yanında dezavantajları da mevcuttur. Bunlardan birincisi Millennium Cell'in geliştirdiği katalizör kısmen, çok nadir bulunan ve pahalı bir element olan rutenyumdan oluşmaktadır. Diğer bir sorunda sodyum borhidrür yakıtının kendisidir. Sodyum bor hidrürün maliyeti çok yüksektir. Boraksın hidrojen zengin sodyum borhidrüre dönüştürülmesinin ucuz veya yaygın kullanım için yapılabileceği tam kesinlik kazanmamıştır[32,37].

3.4.12 Sağlık

Bor nötron yakalama tedavisi, BNCT (Boron Neutron Capture Therapy), kanser tedavisinde kullanılmaktadır. ^{10}B 'ca zenginleştirilmiş örnekler, BNCT'de kullanılan ve klinik denemelerde kullanılmak üzere potansiyel bor ilaçlarının bir numaralı öncüsüdür. Özellikle,

beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. Tümör hücrelerinin içinde ya da yanında bulunan ^{10}B , bir nötron yakaladıktan sonra parçalanır ve üretilen yüksek enerjili ve ağır yüklü parçacıklar yalnızca yakın konumdaki tümör hücrelerini yok ederlerken yanlarındaki sağlıklı hücelere büyük oranda zarar vermezler. Ayrıca, insan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır[37,39].

3.4.13 Diğer kullanım alanları

Ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. %30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir. Borlu bileşiklerin ahşap malzemeyi, mantar, böcek ve yangın tehlikesine karşı korunmasında etkili ve yeterli sonuçlar verdiği tespit edilmiştir[30,37].

Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor triflorür katalizör olarak kullanılmaktadır[30,37].

Bor karbür ve bor nitrür, döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı malzeme püskürtme malzemelerinde de aşınmaya dayanıklı malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Bor karbür aşınmaya dayanıklı makine aksamı yapımında, atom reaktörlerinde kontrol elemanı, radyasyon önleyici zırh malzemesi, ultrasonik öğütmede aşındırıcı olarak kullanılmakta ve delici matkap uçları yapımında da yararlanılmaktadır. Bor nitrür hekzagonal ve kübik polimorfu olan bir bor bileşiğidir. Hekzagonal bor nitrür, yüksek sıcaklığa dayanıklı oksidasyon direnci yüksek bir malzemedir. Cam ve metalurji sektöründe nozul olarak kullanılmaktadır. Kübik bor nitrür, elmas sertliğinde mükemmel bir malzemedir. Suni elmas olarak anılmaktadır. Bütün aşındırıcılarda elmasın yerini almaktadır[30,37].

Yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı, cam elyafı halinde, tekstil üretiminde kullanılır. Kumaş boyalarının korunmasında, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır[30,37].

Son zamanlarda yapılan çalışmalar sonucu, bir bor bileşiği olan magnezyum diboridin (MgB_2), 39 K gibi yüksek bir kritik sıcaklığa sahip olması nedeniyle, geleceğin süperiletken malzemesi olabileceği keşfedilmiştir. Süperiletkenler, çok yüksek akım yoğunluklarını (santimetrekare başına 1 milyon amper gibi) hiçbir enerji kaybına neden olmadan

taşıyabildikleri için santrallerden şehirlere verimli enerji iletimi, güçlü mıknatıs isteyen uygulamalar (manyetik rezonans, maglev trenleri vs.), büyük miktarlarda enerjinin manyetik alanda depolanması yada mikroelektronikte istenmeyen ısının önlenmesi gibi birçok uygulama alanı vardır. Ne var ki bilinen süperiletkenlerin çok düşük olan kritik sıcaklıkları, bu tür önemli uygulamaları gerçekleştirmeye engel olmaktadır. Magnezyum diboridin bir süperiletken olarak keşfi, bu tür uygulamalara yeni ufuklar açacaktır[30,37].

Borik asidin özelliklerinden yararlanılarak yapılan, son yılların önemli buluşlarından biri de “sürtünmeyi neredeyse ortadan kaldıran karbon film kaplaması”dır. Geliştirilen bu uygulama, sürtünme sorununu ortadan kaldırdığı gibi aynı zamanda çok sert bir malzeme olması nedeniyle aşınma tehlikesini de büyük ölçüde gidermektedir. Malzeme, alüminyum ve çelik gibi metallerin yanı sıra plastik ve seramik gibi daha farklı özellikteki malzemelere de kolaylıkla tutunabilmekte ve bunların yüzeylerini herhangi bir yağla kaplı oldukları zamankinden çok daha kaygan hale getirmektedir. Bu kayganlık borik asidin kendine özgü yapısından kaynaklanmaktadır. Bu önemli buluş, elektronik, ziraat, uzay, havacılık, tıp ve otomotiv gibi birçok alanda kullanılmaktadır[30,37].

Borun ileri yıllarda önemli miktarda kullanılacağı bir üretim dalı da çimento endüstrisidir. Farine bor eklenerek üretilen çimento klinkeri ve çimentonun önemli avantajları vardır. Borlu çimentonun özellikleri arasında klinkerin öğütülme enerjisinde %50'ye kadar azalma, basınç dayanımının artması ve klinkerin pişme sıcaklığının düşmesi sayılabilir[30,37].

4. İNDÜKTİF EŞLEŞMELİ PLAZMA OPTİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ (ICP–OES)

ICP–OES’in çevresel analizleri için uygunluğunu gösteren bazı özellikler şunlardır;

1. ICP–OES element analizi tekniği yaklaşık 70 değişik kimyasal elementlerin yüksek gerilimlerde küçük, büyük izlenimlerine imkan sağlar.

2. ICP–OES çoğunlukla bilinen, izlenen metallerin (örneğin Cu, Cr, Ni ve Zn) belirlenmesinde yeterli hassaslığa sahiptir. Diğer tekniklerden daha çok gözle görülen yüksek performans sağlar. Ti, W, V gibi elementlerin ve bazı ametallerin belirlenmesine de olanak sağlar.

3. Teoride örnekler sıvı, gaz veya katı olarak sunulabilir fakat pratikte çoğu örnekler katı veya gaz çözelti değil de sıvı halde elde edilebilir. Gaz örneklerin ölçümünde As, Se ve Sb gibi gaz halindeki kararlı hidrürler önemli ikinci (yardımcı) tekniktir.

4. ICP–OES oldukça geniş dinamik kalibrasyon aralığına sahiptir. Tek bir örnek hazırlanmasıyla yüksek ve düşük ppm seviyelerinde ölçüm yapılabilir[40,41].

4.1 Atomik Yayılmanın (Emisyon) Prensipleri

Modern atom teorisine göre atom sayısızca negatif yüklü elektronlar çevrelediği pozitif yüklü çekirdek içerir. Çekirdek etrafında hızlı hareket eden elektronlar ve her atomda her elektron için elektronların doldurabileceği ayırık enerji düzeyi setleri (veya orbitalleri) vardır. Bir elementin atomunun enerji düzeyi diğer elementin atomlarının enerji düzeylerinden biraz daha farklıdır. Önemli bir gerçek şudur ki aynı elementin atomları, benzer enerji düzeylerine sahiptir. Nitekim diğer farklı elementlerin hepsi kendilerine has enerji düzeylerine sahiptir[40,41].

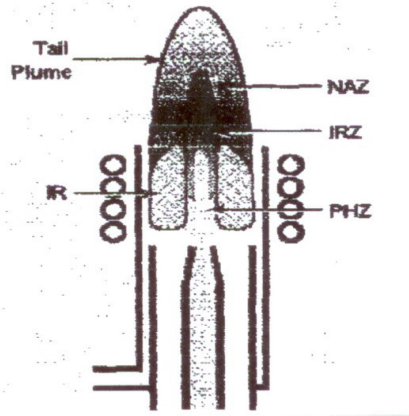
Oda sıcaklığında uyarılmış atom için, her atom en düşük enerji halinde bulunur, bu hal temel hal olarak adlandırılır. Uyarılmış atomda bir ve birkaç kaybedilebilir dış (değerlik) elektronlar ilk etapta uzaklaştırılabilir veya yüksek enerji düzeyinde enerji emilir. Eğer yeterli enerji uygulanırsa elektronlar atomdan uzaklaştırılabilir. Bundan sonra uyarılmış olarak adlandırılır[40].

4.2 Plazma Tekniği

Plazmanın oluşturulduğu “Torch”, iç içe geçmiş 3 kuartz kanaldan oluşmaktadır. Bu kanalların dış kısımdaki iki tanesinden Argon gazı, içteki küçük kanaldan (enjektör) ise argon

gazı ile birlikte numune püskürtülmektedir. Argon gazı ile birlikte enjektörün uç kısmından püskürtülen numune, bu bölgenin kenarındaki metal bobine uygulanan RF (Radyo Frekansı) sinyal ile indüklenerek plazma haline getirilir. Plazmanın orta kısmındaki (şekilde “NAZ” ile gösterilmiş bölge) sıcak bölgeden gelen emisyonlar analiz için kullanılmaktadır[40,41].

Analitik bölge, şekilde de gösterildiği gibi torch eksenini doğrudan doğruya (yukarı doğru) uzamaktadır.

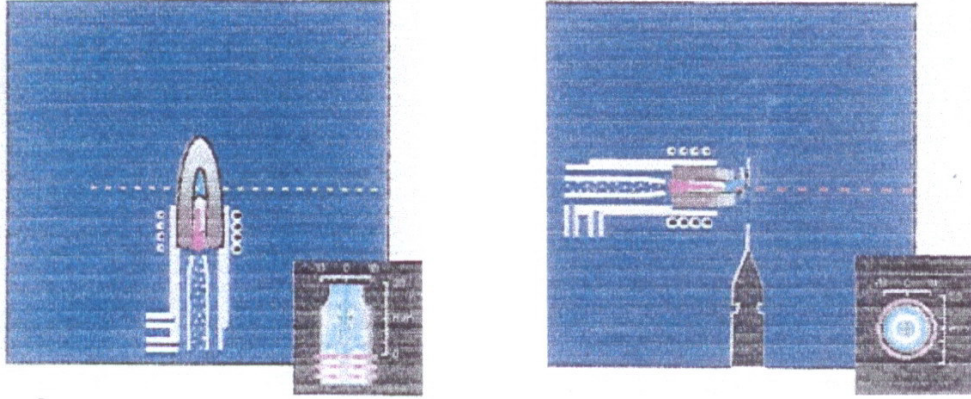


Şekil 4.1 Plazmanın oluşturulduğu bölgeler.

ICP teknolojisinin ilk yıllarında sistemlere, emisyonların plazmanın yan tarafından gözlemlendiği RADYAL teknikler kullanılmaktaydı[40,41].

Farklı elementlerin sıcak bölgede (NAZ) farklı yüksekliklerde emisyon vermesi nedeniyle Radyal plazma tekniğine gözlem yüksekliği çok önemlidir. Genelde optik yapının hemen girişinde bulunan giriş sliti tüm elementleri için ortalama bir değerde olacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu sistemler geniş bir ölçüm aralığında (ppb-%) çalışabilirler[40,41].

Aksiyal sistemlere ise plazma eksenini boyunca daha yoğun olarak gelen emisyonlar kullanılmakta, dolayısıyla duyarlılık artmaktadır. Ancak; duyarlılığın artmasına (ölçüm limitinin azalmasına) karşılık bu sistemlerde dinamik sınır (çalışma üst sınırı) düşmektedir. Bu nedenle aksiyal sistemlerde ancak düşük konsantrasyondaki numunelerin analizi mümkün olabilmektedir[40,41].



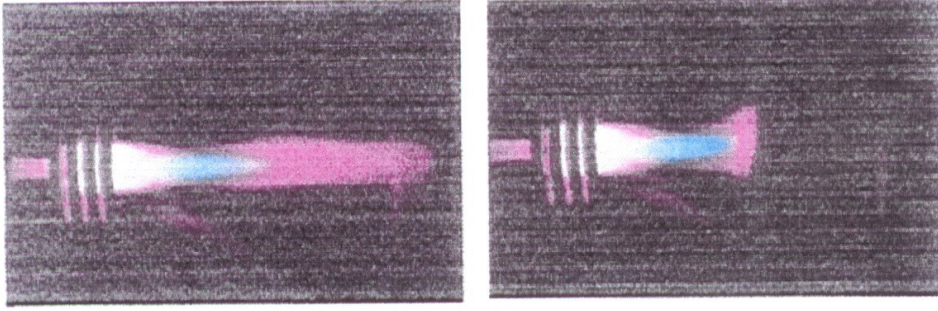
Şekil 4.2 Radyal ve aksiyal torch görünüşleri

Aksiyal sistemlerde yüksek konsantrasyonlu örneklerin analizi için daha az hassas dalga boylarının kullanımı ile dinamik sınırın genişletilmesi bir alternatif olarak kullanılmakla birlikte, bu yöntemin bazı olumsuzlukları bulunmaktadır. Bunlar:

- EPA, DIN, ASTM gibi uluslar arası kullanılan standart analiz metotlarında genelde analizin yapılması gereken dalga boyu açıkça belirtilmektedir. Bu dalga boyu yerine ölçümler başka bir dalga boyunda yapıldığında bu analizin standart metotlara uyumluluğundan söz etmek mümkün olamaz.
- Standart metotlar alternatif dalga boylarının kullanımına izin verse bile, her örnek matrisi için bu dalga boylarında, normal dalga boyunda olmayan interferasların olup olmadığının araştırılması gerekmektedir. Bu işlem ise oldukça zaman alıcıdır.
- Her element için uygun alternatif dalga boyu olmayabilir. (Örn. Sodyum)
- Her alternatif dalga boyu için ayrıca kalibrasyon yapılmalı. Bu da zaman alıcı bir işlem demektir[40,41].

Aksiyal sistemler, radyal sistemlere oranla 5 ile 10 kat arasında daha düşük dedeksiyon limitlerine ulaşabilmekle birlikte kullanım açısından bazı kısıtlamaları bulunmaktadır. Plazmanın aksiyal olarak gözlendiği uç kısmındaki soğuk bölgede (tail plume) bulunan taban enerji düzeyindeki atomlar emisyonları absorbe ederek "Self-Absorbsiyon"a neden olurlar. Radyal sistemlerde ise self-adsorbsiyon ancak çok yüksek konsantrasyonlarda gözlenir. Self adsorbsiyonun sonucu, kalibrasyon grafiğinin lineer olmayan bir yapıda oluşmasına neden olur[40,41].

Aksiyal sistemlerdeki bu sorunun giderilmesi için sıcak bölgenin ucunda soğuk bölgenin yok edilmesi gerekir.

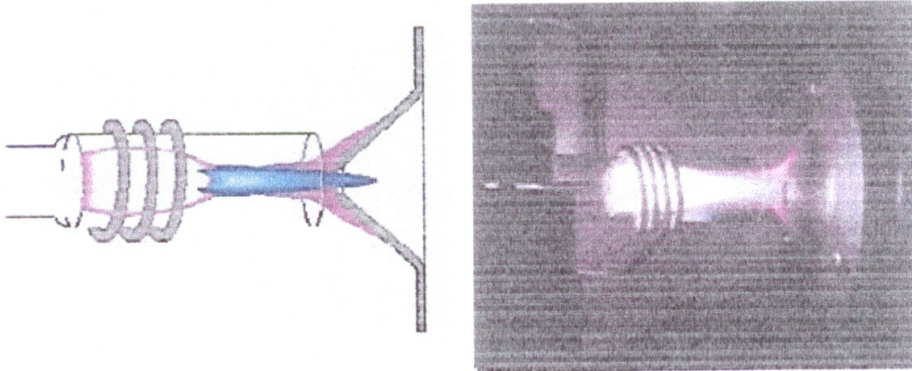


Şekil 4.3 Torch ucundaki soğuk ve sıcak bölgeler.

Bu yöntemin avantajları;

- Normal basınçlı hava pek çok laboratuarda bulunmakta veya temini kolay ve ucuzdur.
- Plazma alevi optik sisteme ulaşmadan yön değiştirip bacadan atılmaktadır. Bu sayede optik sistem girişinde herhangi bir korozyona veya diğer tekniklerde olduğu gibi tıkanma ve numunenin geri kaçışına neden olmaz.

Bu amaca yönelik olarak kullanılan bir diğer teknik ise Varian sistemlerinde kullanılan (CCI-Soğutmalı Konik Interface) konik yapıdaki aparattır.



Şekil 4.4 Plazmanın izlediği bölgeler.

Şekil 4.4'de de görüleceği üzere; plazma, ucu delik olan konik yapıda bir plakanın üzerine yönlendirilmekte, böylece delikten yalnızca sıcak bölge geçerken, uçtaki soğuk bölge koninin dışında kalmaktadır. Sistem, teorik olarak iyi görülmekle birlikte uygulamada şu sorunlarla karşılaşmaktadır[40,41].

Plazmanın aşırı sıcaklığından (7000-8000 °C) korunması için koninin soğutulması gerekmektedir. Bu işlem için yüksek akış hızlarında (2,8 l/dk) Argon gazı kullanılmaktadır. Soğutma gazı maliyeti oldukça yüksektir[40,41].

Soğutulmasına rağmen plazmanın aşındırıcı etkisi nedeniyle koninin her 1-2 yılda bir değiştirilmesi gerekmektedir. Parça ve servis maliyeti yüksektir [40].

Tuzluluk oranı veya çözünmüş katı oranı yüksek numunelerde koninin ortasındaki delik tıkanmakta ve koninin üzerinde numune depozitlenmesi oluşmaktadır. Bu nedenle Aksiyal sistemler ile kirli numunelerin çalışılmaması Vista'nın kullanma kitabında önerilmekte, kullanılması halinde 2-3 günde bir koninin temizlenmesi gerektiği belirtilmektedir.

Bu tekniğin interferansların ortadan kaldırıp, lineeriteyi arttırdığı iddia edilmesine rağmen, EIE'lerin (kolay iyonlaşabilen elementler) interferanslarını önlemek için metotlarında Radyal ve Aksiyal sistemlerin avantajları ve dezavantajlarını özetleyecek olursak[41].

4.3 Radyal Sistemler

Avantajları:

- Yüksek konsantrasyonlarda çalışır
- Kolay iyonlaşabilen elementlerden fazla etkilenmez
- Daha az miktarda spektral interferans
- Internal standarsizasyon gerektirmeyebilir
- İyonizasyon engelleyiciler önemli değildir

Dezavantajları:

- İz elementler için uygun değildir
- Düşük konsantrasyonlarda hassasiyeti azalır
- İlgilenilen konsantrasyonlarda pek çok dalga boyu duyarlı olmayabilir[40,41].

4.4 Aksiyal Sistemler

Avantajları:

- Dedeksiyon limitleri çok iyidir
- Düşük konsantrasyonlarda hassasiyeti Radyal sistemlere göre çok iyidir
- Çok iyi sinyal/background oranlarına sahiptir
- Matriks etkisini veya toplam çözünmüş katı miktarını azaltmak için numune seyreltilmesine daha uygundur.

Dezavantajları

- Nebulizör etkileri çok belirginleşir
- Kolay iyonlaşabilen element etkileri artar, buffer kullanılması gerekir
- Internal standarsizasyon gerektirir[40,41].

Sonuç olarak; Plazma teknikleri açısından bakıldığında, ne yazık ki aksiyal ve radyal teknikler geniş kapsamlı uygulamalarda tek başlarına yeterli olamamaktadır. Radyal kullanım kolaylığı sağlarken yeterli düzeyde düşük dedeksiyon limitlerine inememekte, buna karşılık, aksiyal sistemlerin dedeksiyon limitleri düşük olmakla birlikte kullanım bakımından bazı kısıtlamalar getirmektedir[40,41].

5. ADSORPSİYONDA KULLANILAN METALLER

5.1 Bakır

Atom numarası: 29

Atom ağırlığı: 63.546 g/mol

Oda koşullarında (25 °C 298 K): Turuncu renkli yumuşak metal

Bakır d-blok elementidir. 10.000 yıl önce bakırın varlığından bahsedilmektedir. Bakır (II)sülfür kavrularak bakır (I) okside indirgenir ve ortamdaki kükürt SO₂ şeklinde uzaklaştırılır. Elde edilen oksit fırınlanarak %99 saflıkta elementel bakır elde edilir.

5.1.1 Fiziksel özellikleri

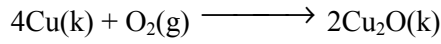
Yoğunluğu	: 8,920g/mL
Erime noktası	: 1084.62°C (1357.77K)
Kaynama noktası	: 2927 °C (3200K)
Molar hacmi	: 7,11 ml/ mol
Mineral Sertliği	: 3
Özgül ısı	: 0,38 J g ⁻¹ K ⁻¹
Isı iletkenliği	: 4 W/cmK
Buharlaşma Entalpisi:	300 kJ mol ⁻¹
Atomlaşma Entalpisi:	338 kJ mol ⁻¹

5.1.2 Kimyasal özellikler

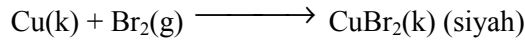
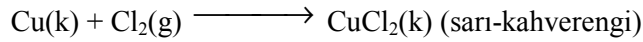
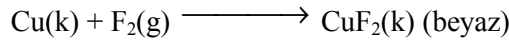
Elektronik konfigürasyonu	: [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Kabuk yapısı	: 2.8.18.1
Elektronegatiflik	: 1,90 (Pauling birimine göre) 1,98(Sanderson elektronegatifliğine göre)
Elektron ilgisi	: 118,4kJ/mol
Atomik yarıçap	: 135 pm (hesaplanan 145 pm)
Oksidasyon sayısı	: 2,1

5.1.3 Reaksiyonları

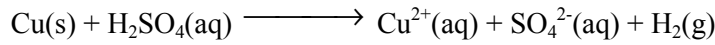
Hava ile Reaksiyonu: Bakır metali normal koşullar altında havada karardır. Isıtılarak oksijen ile reaksiyonu sonucunda Cu₂O oluşturur.



Halojenler ile Reaksiyonu:



Asit ile Reaksiyonu: Bakır metali sıcak derişik sülfirik asit ile reaksiyonu sonucunda Cu (II) çözeltilisi oluşturur. Bu iyon aslında [Cu(OH₂)₆]²⁺ kompleksidir. Aynı zamanda açığa hidrojen gazı çıkar.



Bakır (II)metali seyreltik ve derişik nitrik asit de çözüdür.

5.1.4 Kullanım alanı

- Bakır (II)tel yapımında
- Yüksek frekans hattı yapımında
- Bileşikleri şeker analizinde Fehling's çözeltilisini hazırlanmasında
- Müzik enstrümanlarının yapımında
- Renkli cam yapımında
- Vakum tüpleri, katot ışık tüpleri, mikrodalga fırınlarda
- Kabartma metal olarak
- Elektrik endüstrisinde
- Bakır (II)sülfat tarım zehri olarak ve suların saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

5.2 Kobalt

Atom numarası: 27

Atom ağırlığı: 58.9332 g/mol

Oda koşullarında (25°C 298 K): Metalik gri renkli katı

Kobalt d-blok elementidir. 1694-1768 yılları arasında George Brandt tarafından keşfedilmiştir. Kobaltın doğada bilinen mineralleri Smaltin (CoAs_2), kobaltin (CoAsS), linnatin (Co_3S_4) dir.

$\text{Co}(\text{OH})_3$ ısıtılarak Co_2O_3 oksidine dönüştürülür. Daha sonra bu oksit karbon ile indirgenerek elde saf kobalt elde edilir[42,44].

5.2.1 Fiziksel özellikleri

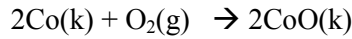
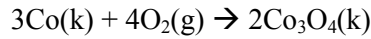
Yoğunluğu	: 8,900 gml ⁻¹
Erime noktası	: 1495°C (1768K)
Kaynama noktası	: 2927 °C (3200K)
Molar hacmi	: 6,67 ml/ mol
Mineral Sertliği	: 5
Özgül ısı	: 0,42 J g ⁻¹ K ⁻¹
Isı iletkenliği	: 1 W/cmK
Buharlaşma Entalpisi	: 375 kJ mol ⁻¹
Atomlaşma Entalpisi	: 426 kJ mol ⁻¹

5.2.2 Kimyasal özellikler

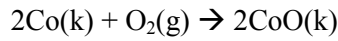
Elektronik konfigürasyonu	: [Ar].3d ⁷ .4s ²
Kabuk yapısı	: 2.8.15.2
Elektronegatiflik	: 1,88 (Pauling birimine göre) 2,56 (Sanderson elektronegatifliğine göre)
Elektron ilgisi	: 63,7kJ/mol
Atomik yarıçap	: 135 pm (hesaplanan 152 pm)
Oksidasyon sayısı	: 3,2

5.2.3 Reaksiyonları

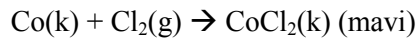
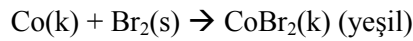
Hava ile reaksiyonu: Kobalt hava ile reaksiyona girecek reaktifliğe sahip değildir. Fakat ısıtıldığında oksidi Co_3O_4 oluşur. Eğer reaksiyon 900°C 'de gerçekleşir ise kobalt (III)(II) oksit (CoO) oluşur. Havadaki azot ile direk olarak reaksiyona girmez[42,44].



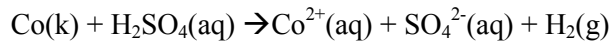
Su ile Reaksiyonu: Kobalt metali suya karşı çok reaktif bir element değildir. Fakat kırmızı sıcaklık denen sıcaklıkta kobalt (III)metali ve su buharı arasındaki reaksiyon sonucunda kobalt (II) oksit (CoO) oluşur



Halojen ile Reaksiyonu:



Asit ile Reaksiyonu: Kobalt metali seyreltik sülfürik asit içerisinde yavaşça çözünerek Co (II) çözeltilisini oluşturur. Aynı anda açığa hidrojen gazı çıkar. Co(II) iyonu aslen çözeltilde $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksi halindedir[42,44].



5.2.4 Kullanım alanları

- Alnico adı verilen alüminyum, nikel ve kobalt (III)alaşımı manyetik direnç ve dayanıklılığı arttırdığı için birçok üretimde
- Mıknatıs çeliği ve paslanmaz çelik üretiminde
- Alaşımları türbinli uçak yapımında
- Petrol ve kimya endüstrisinde katalizör olarak
- Oksitlenmeye karşı dirençli olduğu ve sert olduğu için galvanik kaplamacılıkta (elektrikle maden kaplama)
- Yüksek hızlı tekerleklerde
- Tuzları, emaye, porselen, cam boyamak amacı ile
- Bileşikleri boyacılıkta pigment olarak
- Co 60 izotopu ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır[42,44].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Bakır (II) ve Kobalt (III) Standartları

Bakır (II) ve Kobalt (III) standartları (Merck, 1000 ± 2 ppm) Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden temin edilmiştir.

6.2 Adsorban

Deneyleerde kullanılan bor endüstri atığı Balıkesir Bigadiç Eti Maden İşletmesi'nden temin edilmiştir. Bor endüstri atığı $60 \mu\text{m}$ elek altında hiçbir kırma işlemine tabi tutulmadan, 90°C ' de iki saat kurutulduktan sonra deneyleerde kullanılmıştır. Bor endüstri atığının kimyasal analizi Spectro X-Lab marka XRF cihazıyla, B_2O_3 analizi ise Perkin Elmer Optima 4300 DV marka ICP-OES cihazıyla yapılmış ve Çizelge 7.1'de verilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon deneyleerinde farklı pH lardaki bor çözünürlüğü Perkin Elmer Optima 4300 DV marka ICP-OES cihazıyla yapılmış ve Şekil 7.1'de verilmiştir.

6.2 Standart ve Adsorplanacak Çözeltilerin Hazırlanması

1000 ± 2 ppm'lik standart $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ çözeltilerinden 25; 50; 100; 200; 250; ppm'lik çözeltiler hazırlanarak her birinin 50'şer ml'si adsorpsiyon için kullanılmıştır. Aynı zamanda bu çözeltiler standart çözelti olarak analizde de kullanılmıştır.

6.3 Adsorpsiyon İşlemi

Bor endüstri atığı 90°C 'de kurutulduktan sonra 50'şer ml'lik erlenlere $0,1000 \pm 0,0002\text{g}$ tartılarak alınmıştır. Bor endüstri atığı üzerine, hazırlanan çözeltiler 90 dk süreyle adsorplatılmıştır. Süzme işlemlerinde ilk 10 ml'lik kısımlar süzgeç kağıdıyla etkileşime girdiği için atılmıştır. Diğer süzüntüler damlalıklı şişelere alınarak analize hazır hale getirilmiştir. Bütün bu işlemler oda şartlarında yapılmıştır. Ayrıca; farklı parametreler incelemek için optimum şartlar bulunmuştur.

6.4 ICP-OES Spektrometresi ile Analiz

Bakır (II) ve kobalt (III) iyonlarının adsorpsiyonları Perkin Elmer Optima 4300 DV marka ICP-OES spektrometresi ile analiz edilmiştir. ICP-OES spektrometresinde önce standartlar birden çok dalga boyunda analiz edilmiş, sonra da adsorplanan çözeltiler okutulmuştur. Analiz işlemleri her tayin için 3'er defa tekrarlanmıştır.

6.5 Adsorban Kütlesini Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Her metal için 150 ppm hazırlanmış çözeltilerden 50 şer mL alınmış 0,1; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8 g l⁻¹ olacak şekilde tartılıp beherlere alınmıştır. Çözeltilerin pH'ları 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl çözeltileri ile 6 ya tamponlanmış ve 90 dk, 200 rpm hızında Heildolph marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Yapılan deneylerden sonra ölçümler ICP-OES cihazıyla farklı dalga boylarında ölçümler alınmıştır. En iyi sonucu veren adsorban kütlesi diğer deneylerde kullanılmıştır. Adsorban kütlesini adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 7.2'de verilmiştir.

6.6 Çözelti pH'nın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

50'şer ml 150 ppm metal çözeltilerinden ve 2 g l⁻¹ adsorban alınarak pH lar 1;2; 3; 4; 5; 6 olarak ayarlandıktan sonra deneyler yapılarak farklı dalga boylarında ICP-OES cihazıyla ölçümler alınmıştır. Çözelti pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 7.3' de verilmiştir. Ayrıca, adsorban maddenin pH 1-10 aralığında zeta potansiyelleri Zeta Meter 3.0 marka zetametre ile ölçülmüştür. Değişik pH'larda adsorbanın zeta potansilini veren grafik Şekil 7.4'de gösterilmiştir.

6.7 Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Her metal çözeltilerinden 50 şer ml alınmış ve 2 g l⁻¹ adsorban madde eklendikten sonra pH ları 6 ya tamponlanmış 50; 100; 150; 200; 250 ppm metal konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Başlangıç metal konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 7.5 ve 7.6'da verilmiştir.

6.8 Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

50 mL 150 ppm metal çözeltileri, 2 g l⁻¹ adsorban madde, pH ları 6 ya tamponlanıp 10; 20; 30; 45; 60; 90; 120; 150; 180 dk sürelerinde deneyler yapılmıştır. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 7.7 ve 7.8'de verilmiştir.

6.9 İzoterm Çalışmaları

Langmuir izotermi yüzey denkleminde göç etmeyen adsorban ile adsorpsiyon enerjileri uniform olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsayar. Langmuir izoterm modelinin lineer eşitliği aşağıdaki bağıntıyla gösterilir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \left(\frac{1}{q_{\max} K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (6.1)$$

Bu denklemde q_e , adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), C_e , denge boya konsantrasyonu (mg l^{-1}), q_{max} , tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi ve K_L Langmuir izoterm sabitidir. Langmuir izoterm eğrileri Şekil 6.9 ve 6.10'da gösterilmiştir.

Freundlich izotermi ise yüzeyin kaplanmasının bir fonksiyonu olarak Langmuir eşitliğindeki enerji teriminin değiştiğini ve böylece yüzey enerjisinin heterojen olduğunu varsayar. Freundlich izotermi modelinin lineer eşitliği aşağıdaki bağıntıyla açıklanır.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Burada q_e , adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), C_e , denge metal konsantrasyonu (mg l^{-1}) ve K_F Freundlich izoterm sabitidir. Freundlich izoterm eğrileri Şekil 7.11 ve 7.12'de gösterilmiştir.

Langmuir ve Freundlich izotermelerinin sabitleri Çizelge 7.2'de verilmiştir.

6.10 Kinetik Çalışmaları

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları adsorpsiyon mekanizması ve adsorpsiyon proses tasarımları hakkında bilgi vermesi bakımından çok önemlidir. Sulu çözeltilerden metallerin adsorpsiyonu birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden hız kinetikleri ile ifade edilebilir.

Yalancı-ikinci dereceden kinetik denklemi;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t$$

t , zaman (s); q_2 , yalancı-ikinci dereceden adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), k_2 yalancı-ikinci dereceden kinetik sabitidir.

Birinci dereceden adsorpsiyon denklemi;

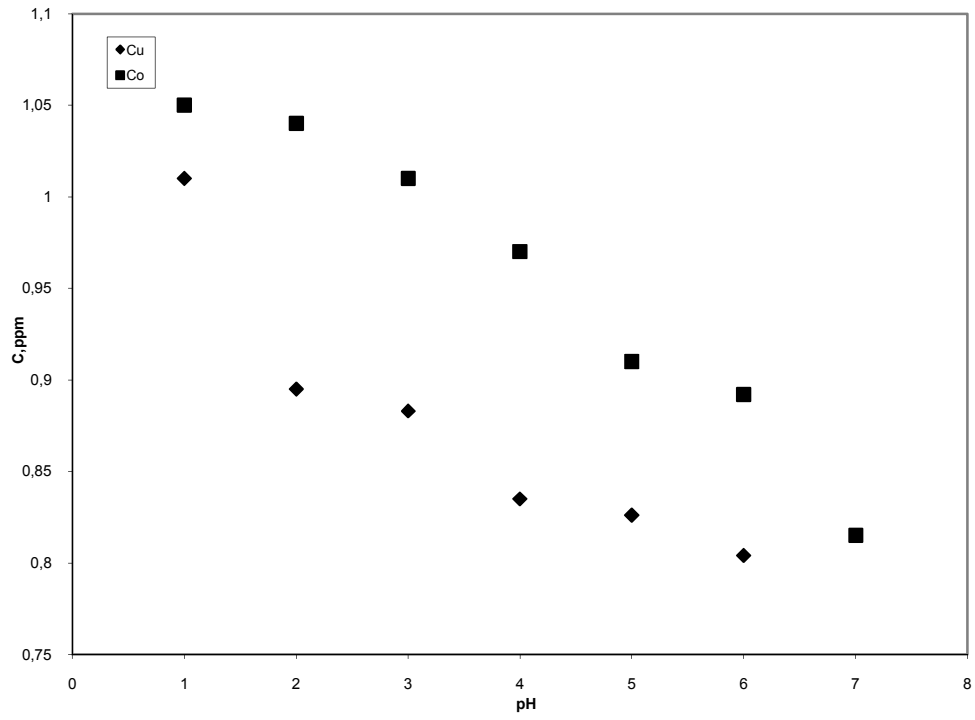
$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_1} \right) \left(\frac{1}{t} \right) + \frac{1}{q_1}$$

t , zaman (s); q_2 , birinci dereceden adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), k_2 birinci dereceden kinetik sabitidir. Bakır (II) ve kobalt (III) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için kinetik eğrileri Şekil 7.13, 7.14, 7.15 ve 7.16'da ve kinetik sabitleri Çizelge 7.3'de gösterilmiştir.

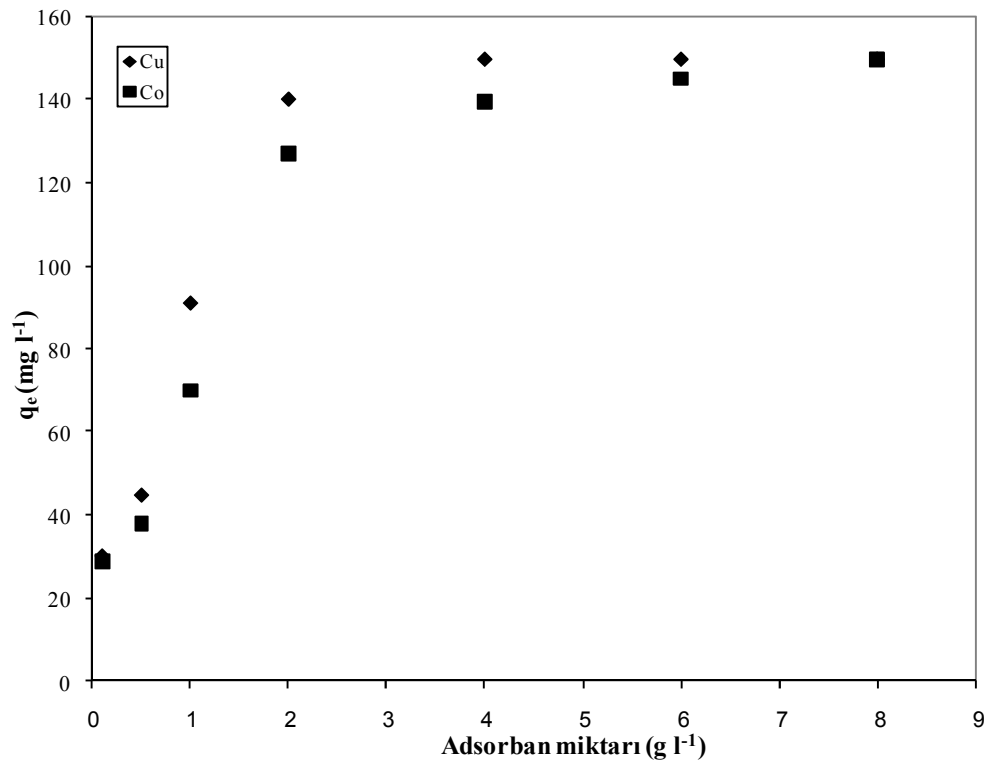
7. SONUÇLAR

Çizelge 7.1 Bor atığının kimyasal analizi.

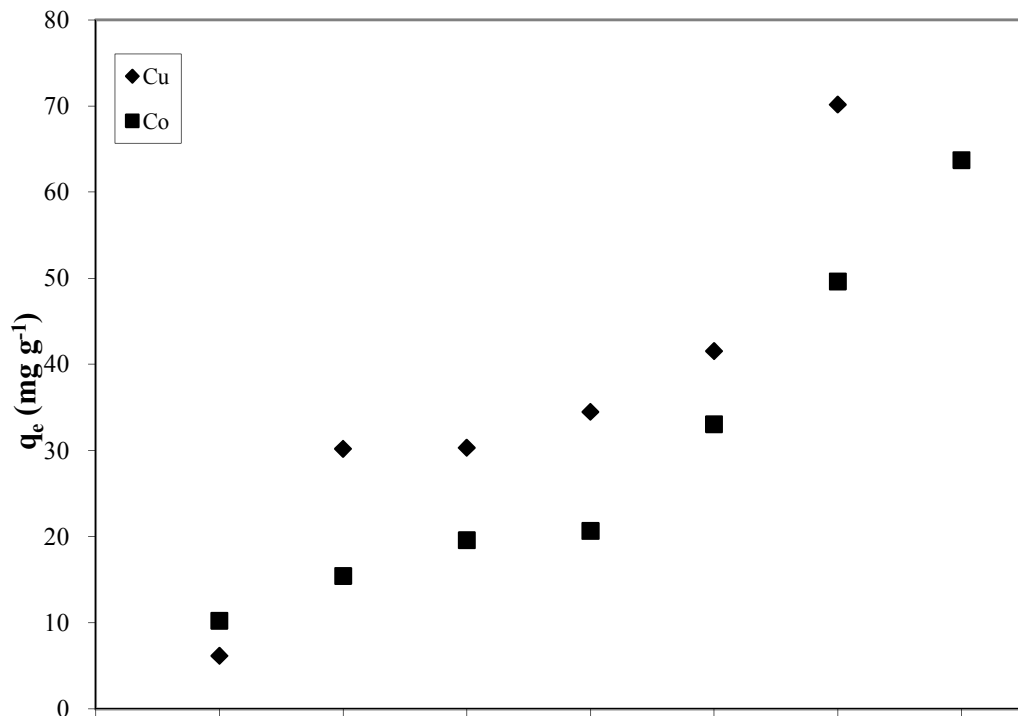
Bileşen	Kimyasal Analizi (%)
SiO ₂	14,68
Al ₂ O ₃	0,334
Fe ₂ O ₃	0,136
CaO	12,551
MgO	9,57
SO ₃	15,135
Na ₂ O	8,135
K ₂ O	0,031
B ₂ O ₃	17,60



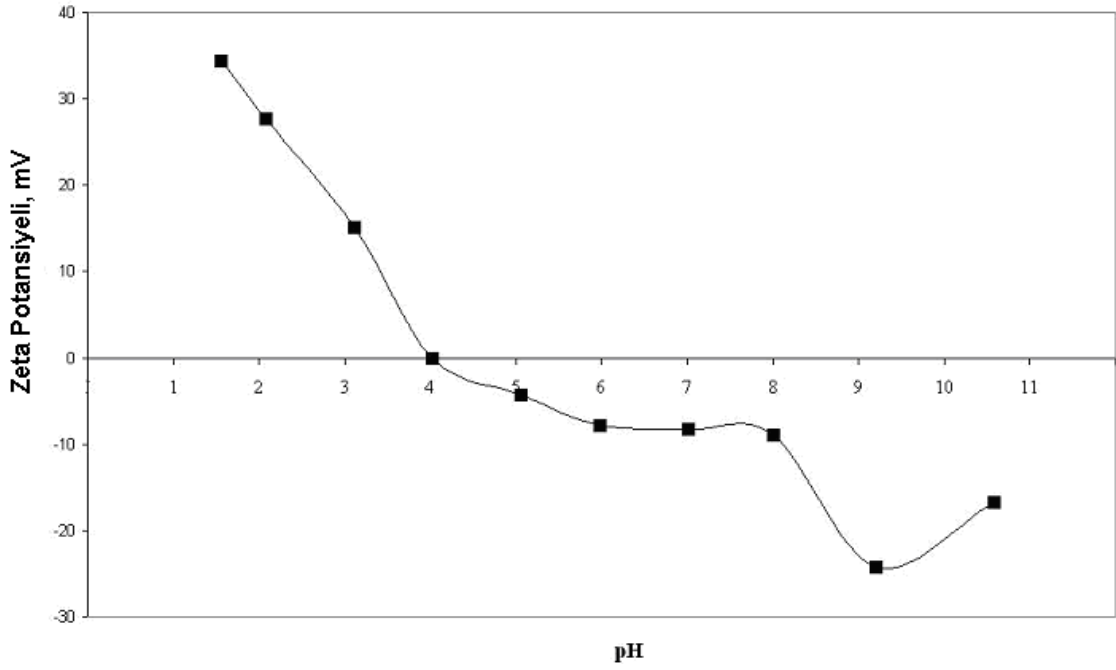
Şekil 7.1 Farklı pH' lardaki bor çözünürlüğü.



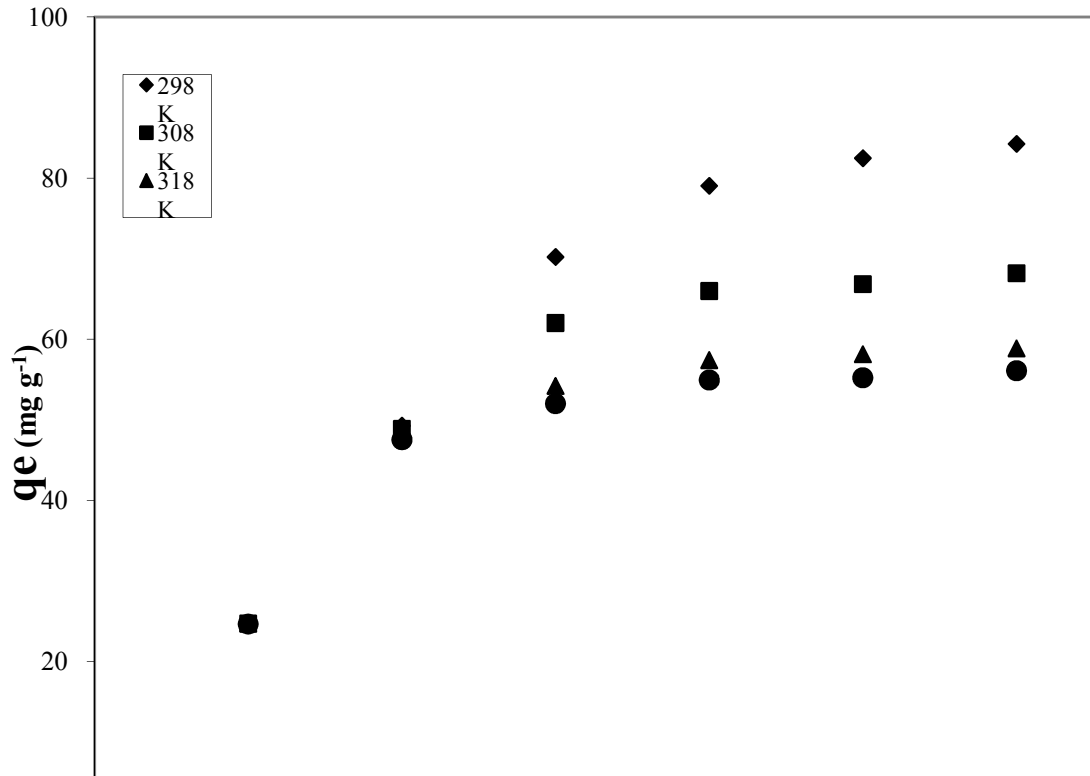
Şekil 7.2 Adsorbant konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi.



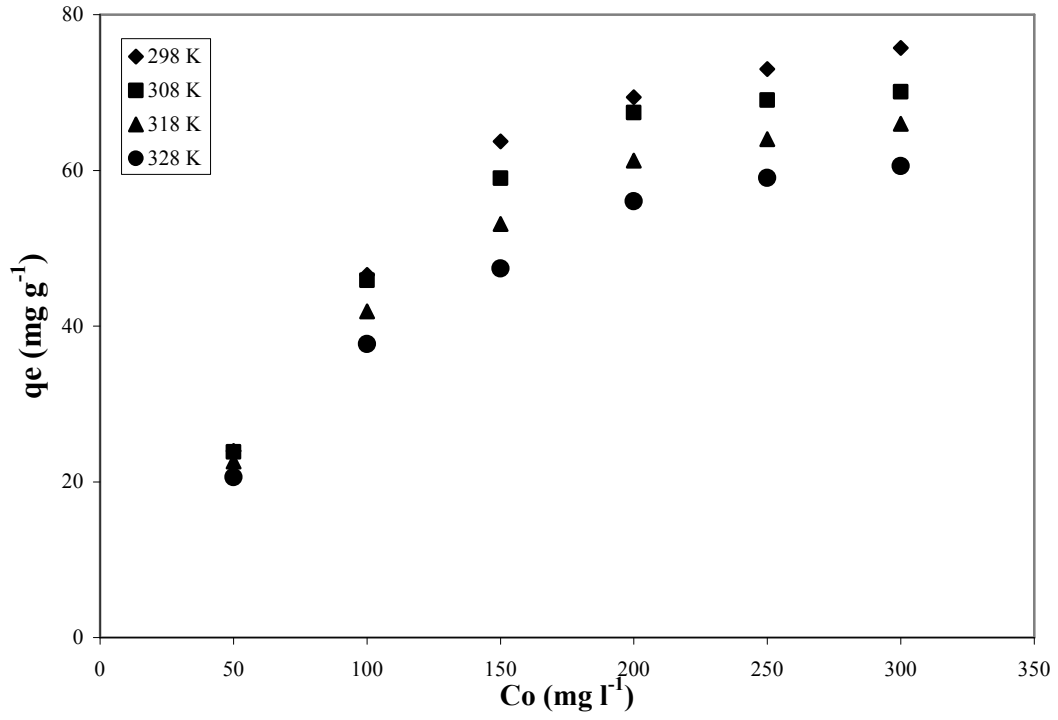
Şekil 7.3. pH'nin etkisinin incelenmesi.



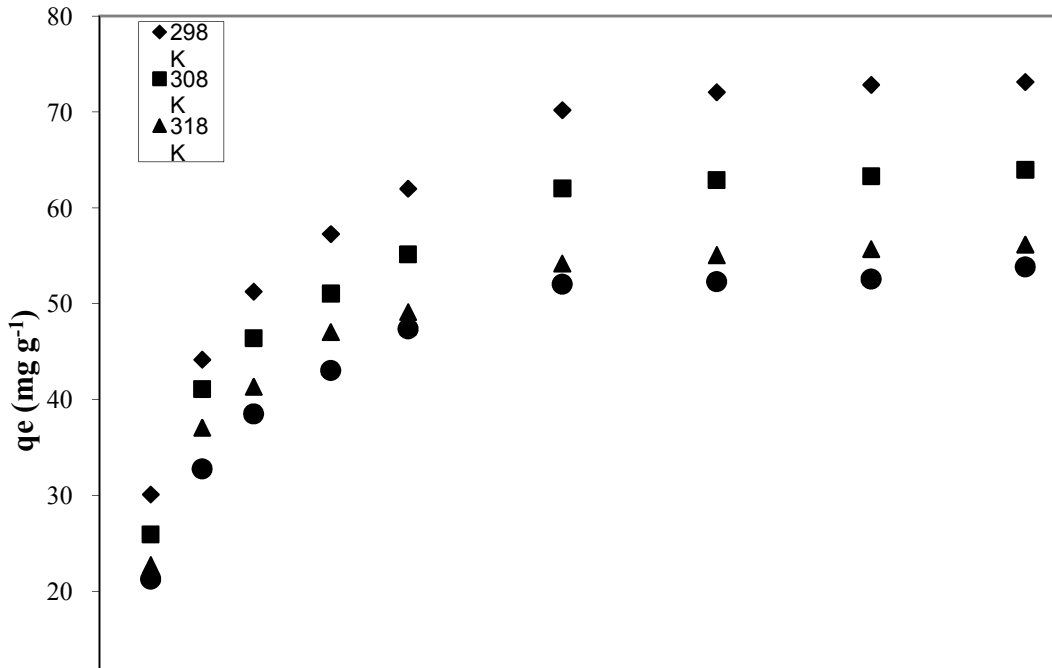
Şekil 7.4 Bor endüstrisi atığının farklı pH'larda zeta potansiyeli değişimi.



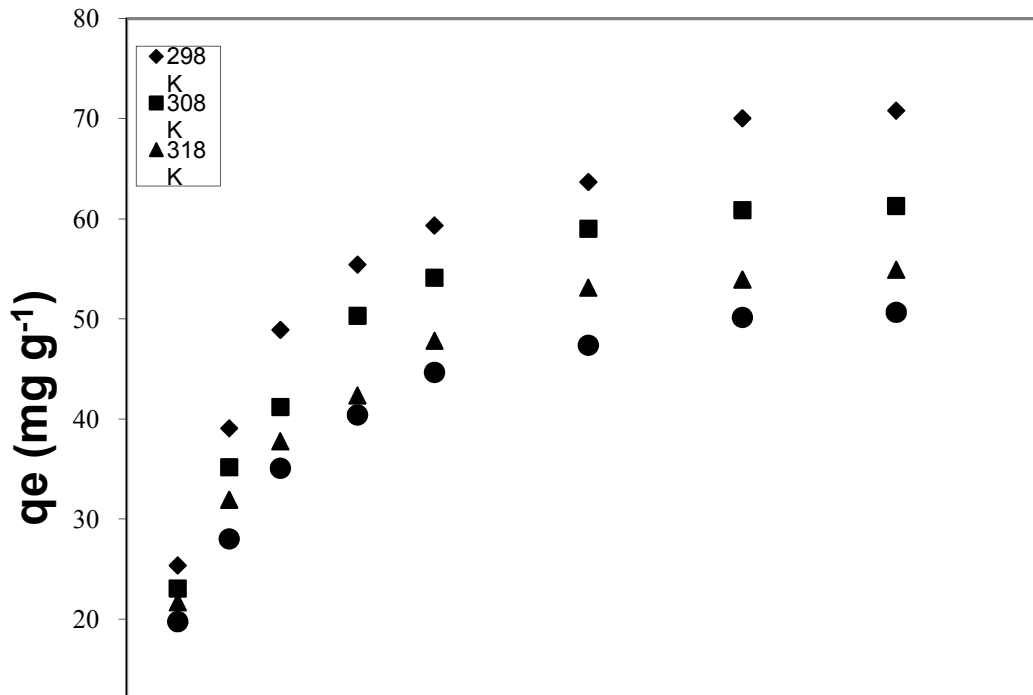
Şekil 7.5. Başlangıç bakır (II) iyonu konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi.



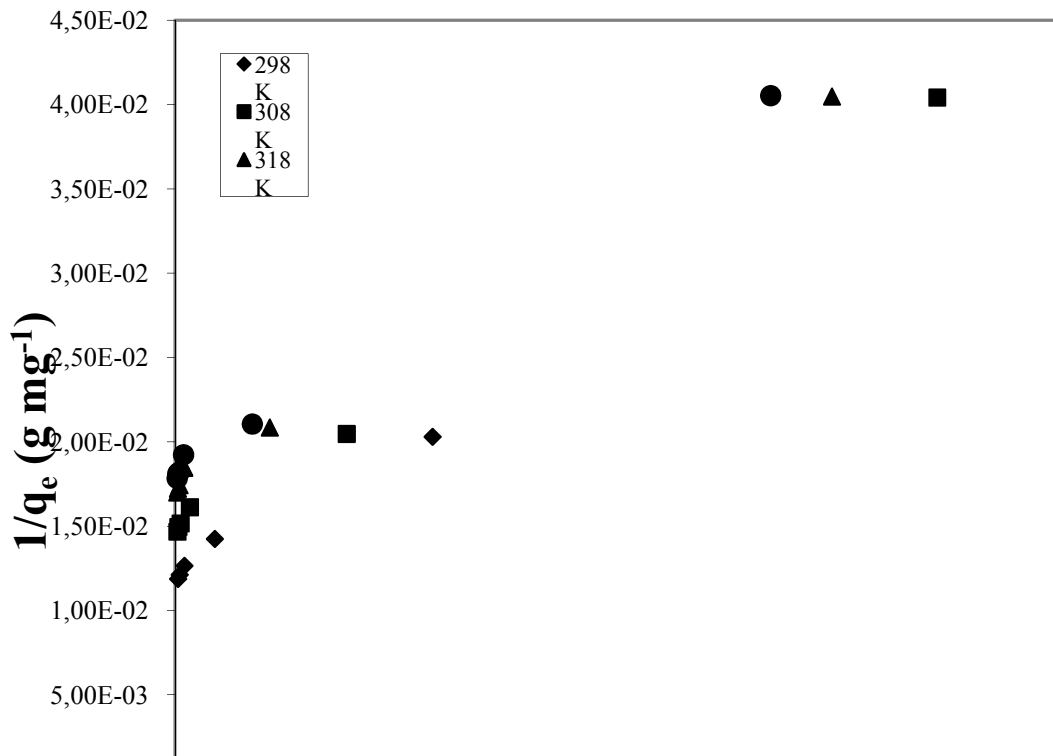
Şekil 7.6 Başlangıç kobalt (III) iyonu konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi.



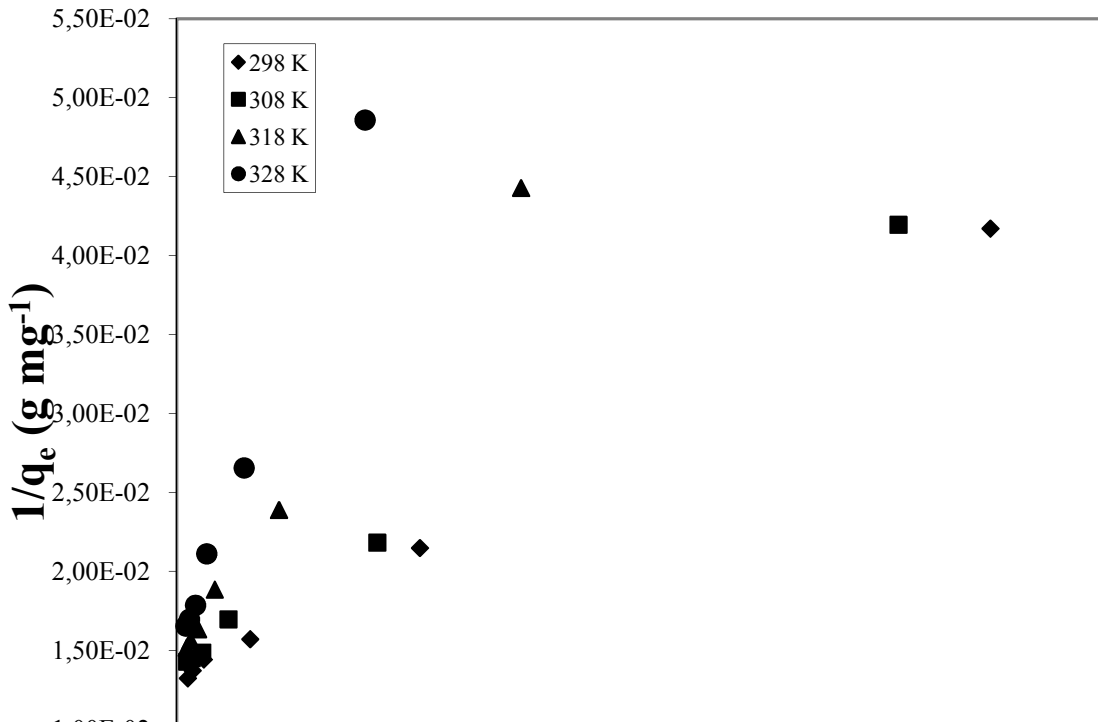
Şekil 7.7 Bakır (II) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için sıcaklığın ve temas süresinin etkisinin İncelenmesi.



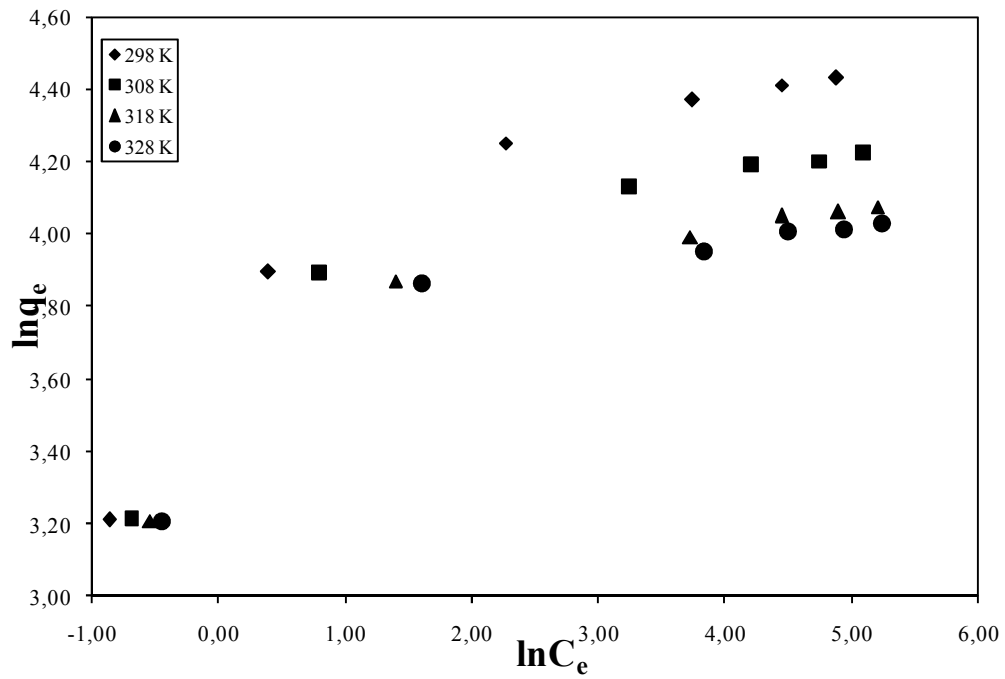
Şekil 7.8 Kobalt (III) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için sıcaklığın ve temas süresinin etkisinin incelenmesi.



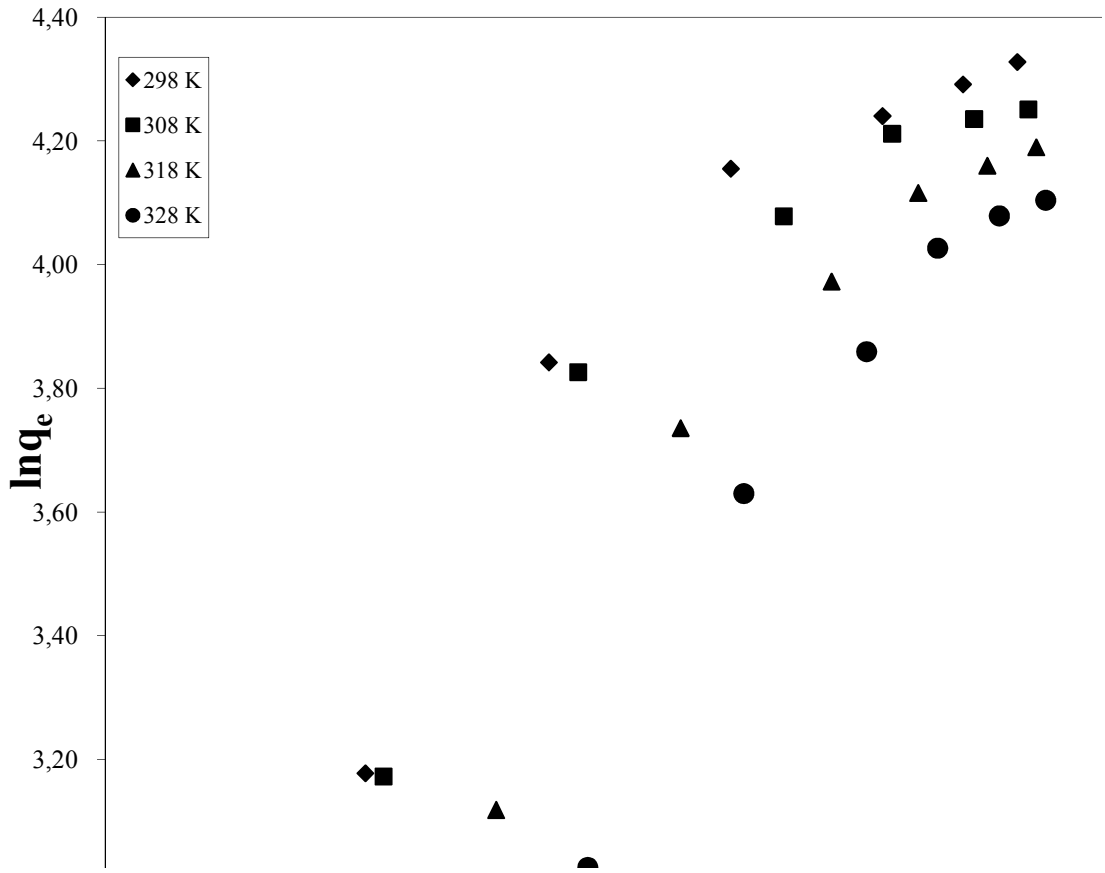
Şekil 7.9 Bakır (II) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



Şekil 7.10 Kobalt (III) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



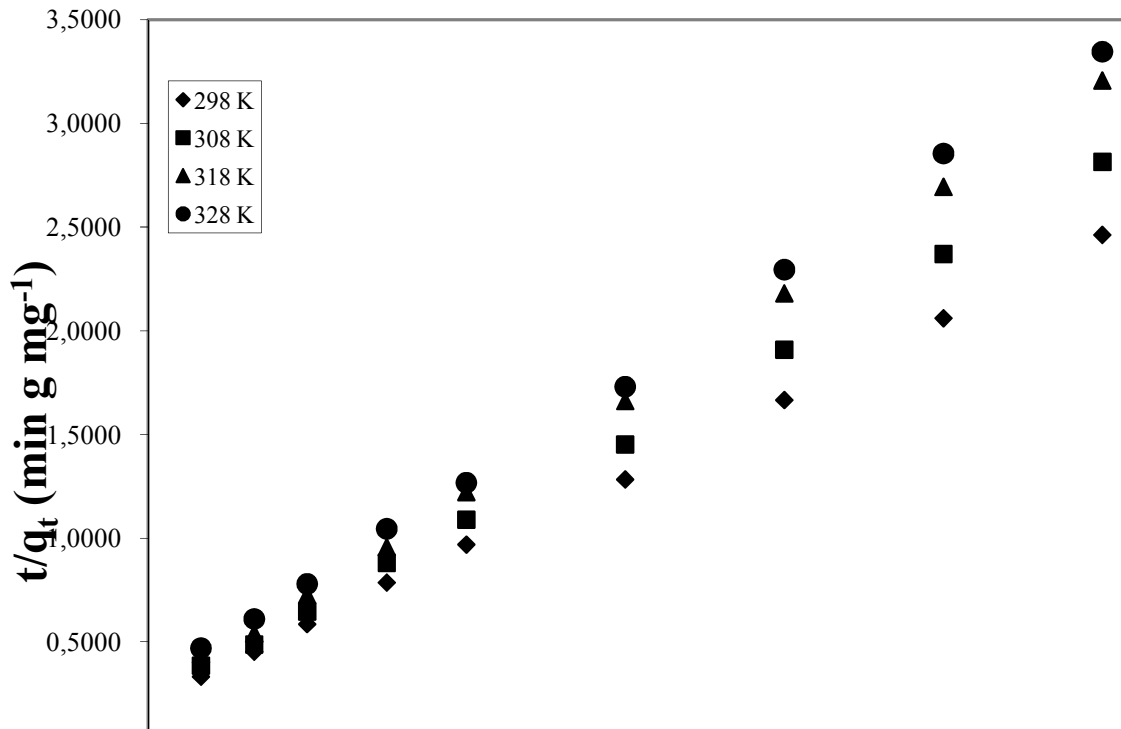
Şekil 7.11 Bakır (II) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.



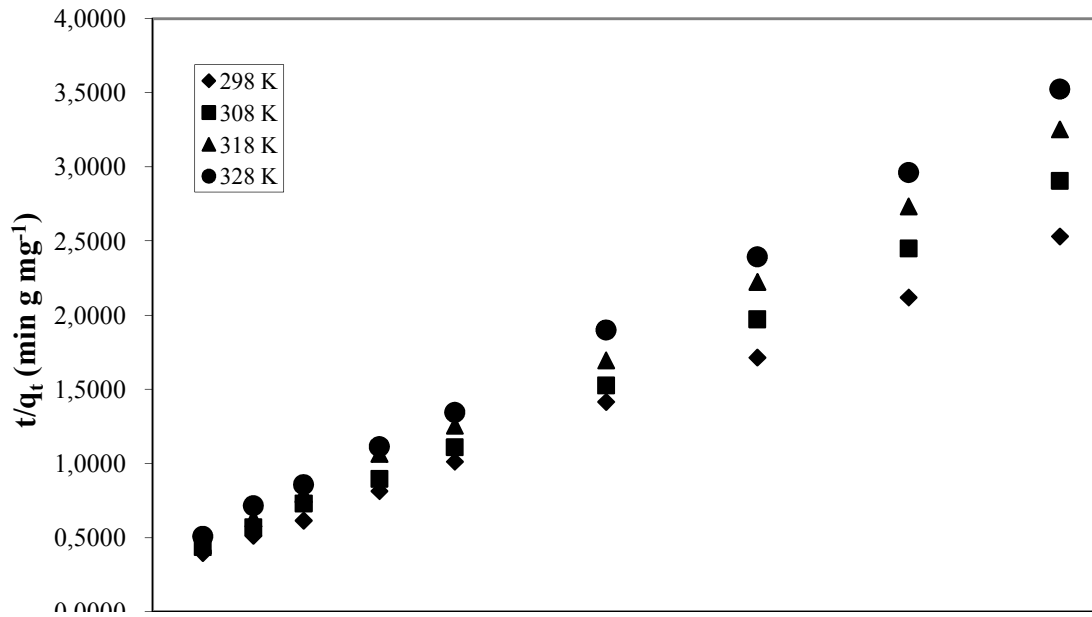
Şekil 7.12 Kobalt (III) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermini.

Çizelge 7.2 Adsorpsiyon izoterm sabitleri.

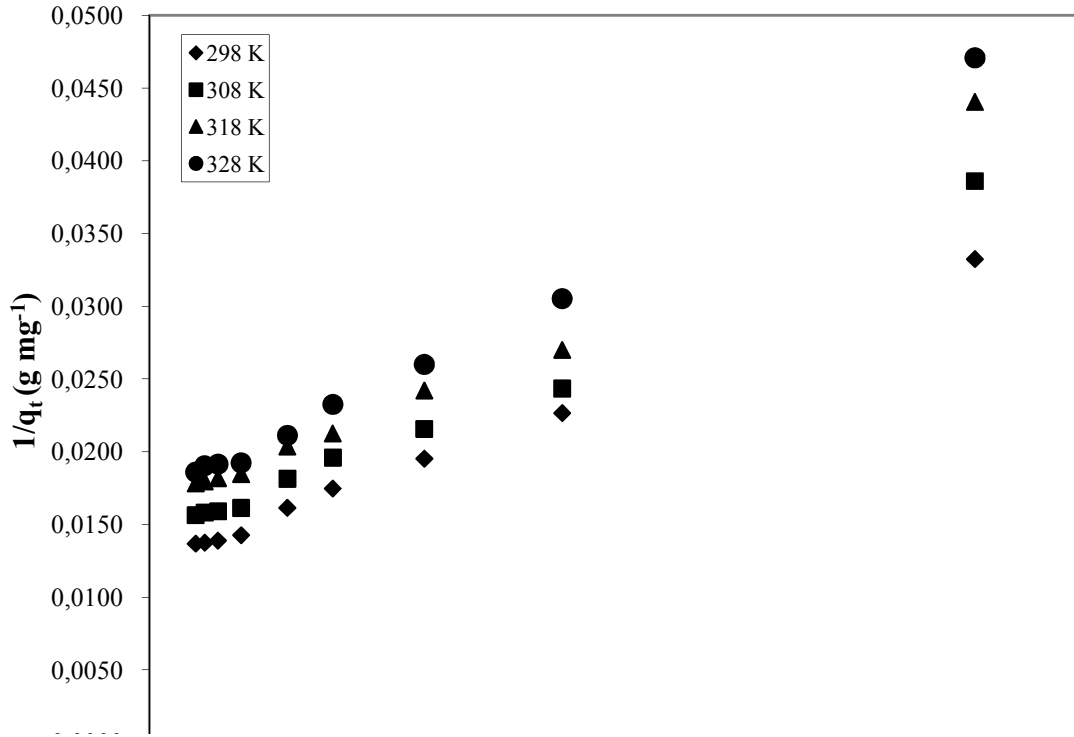
İzotermeler	Cu				Co			
	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K
Langmuir								
KL(l mg-1)	0,104x10+1	0,118x10+1	0,130x10+1	0,127x10+1	2,25x10-1	2,20x10-1	1,03x10-1	5,02x10-2
q(max) (mg l-1)	81,30	66,67	57,47	54,95	76,34	70,92	68,03	67,11
r_L^2	0,999	0,999	0,998	0,998	0,999	0,999	0,998	0,999
Freundluich								
1/n	0,191	0,154	0,135	0,129	0,248	0,242	0,295	0,355
KF(l mg-1)	37,46	33,98	31,41	30,60	24,53	23,07	16,11	10,70
r_F^2	0,861	0,841	0,836	0,826	0,880	0,899	0,935	0,942



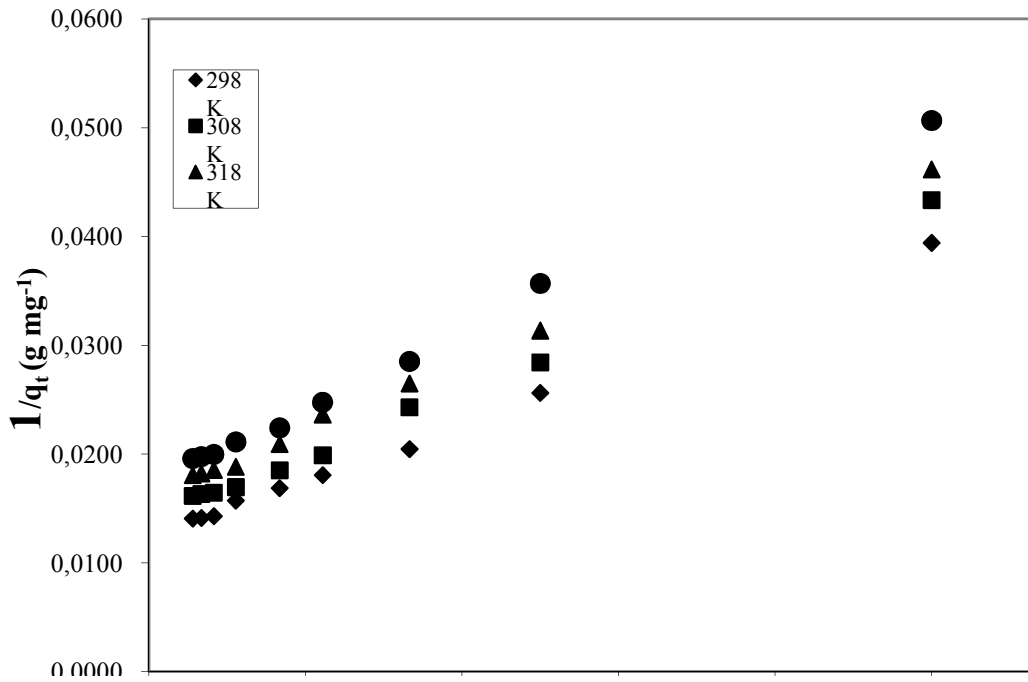
Şekil 7.13 Bakır (II) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için yalacı-ikinci-dereceden kinetik grafiği.



Şekil 7.14 Kobalt (III) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için yalacı-ikinci-dereceden kinetik grafiği.



Şekil 7.15 Bakır (II) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için birinci-dereceden kinetik grafiği.



Şekil 7.16 Kobalt (III) iyonunun bor endüstrisi atığı üzerine adsorpsiyonu için birinci-dereceden kinetik grafiği.

Çizelge 7.3 Adsorpsiyon kinetik sabitleri.

Metaller	T (K)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	r_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	r_2^2
Cu	298	70,17	16,85	80,65	0.998	$7,35 \times 10^{-4}$	80,65	0.999
	308	62,01	17,28	71,94	0.992	$9,36 \times 10^{-4}$	69,33	0.999
	318	54,18	17,63	64,52	0.986	$1,16 \times 10^{-3}$	60,98	0.999
	328	52,01	18,37	60,98	0.996	$1,08 \times 10^{-3}$	58,82	0.999
Co	298	63,67	21,85	81,30	0.998	$6,10 \times 10^{-4}$	80,00	0.999
	308	59,01	20,88	71,43	0.998	$7,95 \times 10^{-4}$	68,97	0.999
	318	53,11	18,60	61,73	0.998	$8,88 \times 10^{-4}$	61,73	0.999
	328	47,38	19,39	57,47	0.997	$9,54 \times 10^{-4}$	56,82	0.999

8.TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Dünyanın en zengin bor yatakları ülkemizde bulunmaktadır. Üretim prosesleri sonunda önemli miktarda atıklar oluşmakta ve atıkların depolanması ve çevre üzerine olumsuz etkileri önemli bir problem oluşturmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada atık sularındaki bakır (II) ve kobalt (III) iyonlarının bor endüstri atığı üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır.

Adsorban kütesinin bakır (II)ve kobaltın adsorpsiyonuna etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi 2 g l^{-1} den sonraki artışın adsorpsiyon üzerine önemli bir etkisi olmamıştır. Dolayısıyla litrede 2 g dan daha fazla adsorban kullanımı gereksiz olacaktır.(Şekil 7.2).

Adsorpsiyon prosesinde çözelti pH önemli rol oynar. Bu çalışma da pH ın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş olup, en iyi adsorbsiyon kapasitesi bakır (II) için pH 6, koblat için pH 7'de elde edilmiştir. Çözelti pH'ı azaldıkça metallerin adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır (Şekil 7.3). Çözelti ortamında, bor endüstri atığı yüksek pH'larda anyonik yüzeye sahiptir (Şekil 7.4)[12]. Dolayısıyla yüksek pH'larda ortamda adsorban-adsoplanan arasındaki elektrostatik çekimden dolayı adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Metallerin adsorpsiyonlarının yüksek pH larda daha iyi olması beklenen bir sonuçtur.

Bakır (II)ve kobaltın adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı çalışmada ise sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür. Bu da Bakır (II)ve kobaltın bor atığı üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ve bu sebepten dolayı sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun azaldığını göstermektedir (Şekil 7.7 ve 7.8).

İzoterm çalışmaları adsorpsiyon prosesinin tasarımını belirlemede önemli rol oynar. Sulu çözeltilerden Bakır (II)ve kobaltın bor endüstri atığı üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Çünkü izotermelerin lineer regrasyon analizlerine bakıldığında Langmuir izoterminin r_L^2 değeri Freundlich izoterminin r_F^2 değerinden daha yüksek bulunmuştur (Şekil 7.9 ve Şekil 7.10) (Çizelge 7.3).

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için yalancı ikinci dereceden ve birinci dereceden kinetik modelleri araştırılmıştır. Lineer regrasyon analizlerinden sonra adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğu bulunmuştur (Çizelge 7.4).

Sonuç olarak, sulu çözeltilerden bakır (II) ve kobalt (III) metallerinin adsorbsiyon metoduyla giderilmesi için bor endüstrisi atığının adsorban olarak kullanılabilceği görülmüştür.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Veglio F, Beolchini F. Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy* 1997;44:301–16.
- [2] Panday, K. K., Gür, P. And Sing V.N., “Coppers II Removal from Aqueous Solution by Fly Ash”, *Water Research* 19 (7), 869-873, 1985.
- [3] Yörükoğulları E. “Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorbsiyon Uygulamaları” Anadolu Üniversitesi Uygulamaları, Eskişehir.
- [4] Ross, Sydney; Olivier, James P., *Surface Chemistry, Science, Volume 146, Issue 3650*, pp. 1454.
- [5] Teker M., “Katı Maddelerde Adsorbsiyon Yolu İle Havanın Oksijenin ve Azotunun Ayrılması” Doktora Tezi, Yıldız Ü. İstanbul, 1991.
- [6] Lambert, S. D. , Graham N., J., D., Sollars C., J. and Fowler C., D., “Evaluation of Inorganic Adsorbents for the Removal of Problematic Textile Dyes and pesticides” , *Wat, Sci. Tech.*, 36(2-3),173-180, 1997.
- [7] Özkırım, İ., Doğal Zeolitlerde Azot Adsorsiyonu, Anadolu Üversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 4-12, Eskişehir (2002).
- [8] Çalık, A., Atık Sulardaki Demir (III) Siyanür Kompleks İyonlarının R. Arrhizus ve C. Vulgaris ile Biyosorpsiyonunun Aktif Karbon Adsorpsiyonuyla Karşılaştırmalı Olarak İcelenmesi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Yüksek Mühendislik Tezi, 8-20, 35-36, Ankara (1999).
- [9] Toprak, R., Deri Sanayii Atık Sularında Kromun Doğal Zeolit Yardımıyla Adsorsiyon Yöntemi Kullanılarak Giderimi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Yüksek Mühendislik Tezi, 23-27, Ankara (1999)
- [10] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Fizikokima Anabilim Dalı, 633-653, Ankara (1993).
- [11] Akpınar, A., Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon / Biyosorsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Yüksek Mühendislik Tezi, 28, Ankara (1999).
- [12] Asim Olgun, Necip Atar, “Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste”, *Journal of Hazardous Materials*, in press.
- [13] Shreve, R.N.; Brink, J.A. “Chemical Process Industries”, McGraw-Hill Book Company, (1977) 867.
- [14] Soares G.M.B.; Ferreir M.C.; Pessoa de Amorim, M.T.: “Decolorization of an Antraquinone-Type Dye Using A Laccase Formulation”, *Bioresource Technology*, 79, (2001) 171-177.
- [15] Wong, Y., Yu, J.: “Laccase-Catalyzed Decolorization of Synthetic Dyes”,*Wat.Res.*, Elsevier, 33(16), (1999) 3512-3520.
- [16] Mai W., Tobin, J.M., “Determination and modelling of effects of pH on peat biosorption of chromium, copper and cadmium” , *Biochemical Engineering Journal*, 18, 33–40,2004.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- [17] Nuhoglu Y., Oguz E., 2003, "Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*" , *Process Biochemistry* , 38, 1627-1631.
- [18] İlhan S., Çabuk A., Filik C. et. al., 2004, "Effect Of Pretreatment On Biosorption Of Heavy Metals By Fungal Biomass" , *Trakya Univ J Sci*, 5(1), 11-17.
- [19] Say, R., Denizli, A., Arica MY., 2001, Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Bioresour Technol*;76:67-70.
- [20] Elmacı, A., Yonar, T., Özenin, N., Türkoğlu H., 2005, "Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Remazol Turkish Blue-G Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinde Kurutulmuş *Chara* sp., *Cladophora* sp. ve *Chlorella* sp. Türleri ile Biyosorpsiyonun Araştırılması", *Ekoloji*, 24-31.
- [21] Albayrak, F., 1990, "Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [22] Connell, Nancy D.; Baker, Emanuel R. *Surfaces of Nanoparticles and Porous Materials*.
- [23] Patterson J. W., 1977, *Wastewater treatment technology*. USA: Ann Arbor Science Pub. Inc.
- [24] Roop Chand Bansal, Meenakshi Goyal, *Activated Carbon Adsorption*.
- [25] Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 1361-1403.
- [26] H.M.F. Freundlich, 1906, Über die adsorption in LÖsungen, *C. Phys. Chem.* 57, 385-470.
- [27] Baudis, U. and Fichte, R., 1995, Boron and boron alloys, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Volume A4, 281-293 p.
- [28] Doonan, D.J. and Lower, L. D., 1978, Boron compounds, *Kirk and Othmer, Enc. Chem. Eng.*, John Wiley and Sons Ltd., Newyork, 3rd Ed., 80-92 p.
- [29] Poslu, K. ve Aslan, İ. H., 1995, Dünya bor mineralleri ve bileşikleri üretiminde Türkiye'nin yeri, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, 33-42 s.
- [30] Sönmez, E., 1991, Kırka tinal cevheri ve konsantresinin zenginleştirilme olanaklarının araştırılması, Doktora tezi Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 108 s. (yayımlanmamış).
- [31] Özpeker, I., 2001, Bor yataklarının değerlendirilmesi, Türkiye borat yatakları, Workshop, İTÜ Maden Fakültesi, 16.03.2001, Edt. Kırkoğlu, S., Budakoğlu, M. ve Çelenli, A., 57-68 s.
- [32] Acarkan, N., 2002, Boron products and their uses, *Proceedings of the 1st International Boron Symposium*, Kütahya, 1-5 p.
- [33] Balcı, S. and Çağlar, S., 2002, Boron application for fruit cultivation, *Proceedings of the 1st International Boron Symposium*, Kütahya, 189-192 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- [34] Erarslan, K. and Karakoç, F., 2002, Boron ignition systems-1: Hydrogen engines and integrated systems, Proceedings of the 1st International Boron Symposium, Kütahya, 149-154 p.
- [35] Millennium Cell, 2002, Hydrogen on demand, www.millenniumcelzl.com/solutions/index.html.
- [36] DPT, 2001, Bor tuzları, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Cilt II, 65 s.
- [37] Balcı, S. and Çağlar, S., 2002, Boron application for fruit cultivation, Proceedings of the 1st International Boron Symposium, Kütahya, 189-192 p.ü
- [38] Yılmaz, A., 2002, Her derde deva hazinemiz bor, Bilim ve Teknik Dergisi, Sayı 414, 38 - 48 s.
- [39] Adams, L., Hosmane, S.N., Eklund, J.E., Wang, J. and Hosmane, N.S., Novel route boron-10 enriched pentaborane(9) from boric acid and its conversion to nido- $^{10}\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ and anti $^{10}\text{B}_{18}\text{H}_{22}$: Synthetic advance in polyhedral borane chemistry and in BNCT research, Proceedings of the 1st International Boron Symposium, Kütahya, 129-133 p. 2002.
- [40] Simon Nelms, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook, Rest of World: Sep. 2005
- [41] Joachim Nölte, ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide, Wiley-VCH (April 18), 2003.
- [42] Riveros, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger, J.M. Menacho, Hydrometallurgy of Copper, 2002.
- [43] Warhurst, Alyson, Mining and the Environment, 2001.
- [44] Hester, Ronald E; Harrison, Roy M, Mining and its Environmental Impact, 1999.