

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULARDAN BOR GİDERİMİ VE ELDE EDİLEN ÇAMURDAN
KATMA DEĞERİ YÜKSEK ÜRÜN GERİ KAZANIMI İLE
SÜRDÜRÜLEBİLİR BİR PROSES GELİŞTİRİLMESİ

ZEHRA BETÜL ÖCAL SARIHAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULARDAN BOR GİDERİMİ VE ELDE
EDİLEN ÇAMURDAN KATMA DEĞERİ
YÜKSEK ÜRÜN GERİ KAZANIMI İLE
SÜRDÜRÜLEBİLİR BİR PROSES
GELİŞTİRİLMESİ**

ZEHRA BETÜL ÖCAL SARIHAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AHMET KARAGÜNDÜZ

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**DEVELOPING A SUSTAINABLE PROCESS
WITH BORON REMOVAL FROM WATER
AND PRODUCT RECOVERY FROM
SLUDGE**

ZEHRA BETÜL ÖCAL SARIHAN
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. AHMET KARAGÜNDÜZ

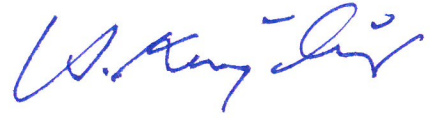
GEBZE
2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/06/2019 tarih ve 2019/26 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/06/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zehra Betül ÖCAL SARIHAN'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ



ÜYE

:Prof. Dr. Bülent KESKİNLER



ÜYE

:Doç. Dr. Derya YÜKSEL İMER



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışmada sudan bor giderimi sağlayabilecek alternatif işlemlerin belirlenmesiyle, bu işlemlerin kullanılabilirliği ve verimi karşılaştırılarak maksimum bor giderimi elde edilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla farklı koagülantlar, reaksiyon süreleri ve pH değerleri test edilmiştir. İyon değiştirici reçineler, membran ve tek kademeli koagülasyon ile yapılan giderim ile 500 mg/L olan deşarj standartlarının sağlanamaması bu çalışmanın yapılmasının temel sebebidir.

Çalışma kapsamında; ilk aşamada koagülant denemeleri yapılmıştır. Kullanılan koagülantlar için optimum pH değerleri ve reaksiyon süreleri tespit edilmiştir. Böylelikle koagülant ile elde edilebilecek maksimum verim belirlenmiştir. Tek koagülant ile çalışılması durumunda en verimli giderimi sağlayan koagülantın $\text{Ca}(\text{OH})_2$ olduğu tespit edilmiştir. Ancak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in tek başına bor konsantrasyonunu deşarj sınırları altına düşüremediği görülmüştür. Bu nedenle kullanılan kimyasalların kombinasyon çalışmaları yapılmıştır. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ kombinasyonu ile %90 oranında giderim sağlanarak deşarj sınırları altında bor konsantrasyonu elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında borun geri kazanılması ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in yeniden kullanımı araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar ışığında $\text{Al}(\text{OH})_3$ yüzeyine tutunan borun yüksek oranda geri kazanılabildiği ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in düşük bir verim kaybı ile yeniden kullanımının mümkün olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bor, Bor Giderimi, Sürdürülebilir Proses

SUMMARY

By determining the alternative processes that can provide boron removal from the water, it is aimed to obtain maximum boron removal efficiency by comparing the usability and efficiency of these processes. For this purpose; different coagulants, mixing times and pH values were tested. Ion exchangers, membrane systems and one stage coagulation cannot provide 500 mg / L of the discharge limit for the wastewaters with high boron concentration.

Scope of work; coagulant trials were carried out in the first stage. The optimum pH values and reaction times were determined for the coagulants used. Thus, the maximum yield with coagulant is determined. In the usage of single coagulants, Ca(OH)_2 provides the most efficient removal. However, Ca(OH)_2 alone could not reduce the concentration of boron under the discharge limits. Therefore, the combination studies of the chemicals used were made. Ca(OH)_2 and Al(OH)_3 combination made a successful reduction in boron concentration with the ratio of 90 %. In the second stage of the study, the recovery of boron and reuse of Al(OH)_3 were investigated.

In the light of the studies, it was seen that boron attached to the surface of Al(OH)_3 and could be recovered at a high ratio and reuse of Al(OH)_3 with a low yield loss was possible.

Key Words: Boron, Boron Removal, Sustainable Process

TEŞEKKÜR

Bu tez kapsamındaki deneysel çalışmaları yönlendirerek, fikir ve görüşleri ile tezin olgunlaşmasında ve gerçekleşmesinde desteğini esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ’e,

Tezimin her aşamasında beni yönlendiren, bilgi birikimini benimle paylaşan okulumuzun değerli hocası Prof. Dr. Bülent KESKİNLER’e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez sürecimi beraber geçirdiğimiz, desteğini ve güler yüzünü esirgemeyen sevgili arkadaşlarıma,

Büyük fedakarlıklarla beni destekleyen, her zorlukta yanımda olduğunu bildiğim değerli eşim Necati Yiğit SARIHAN’a,

Tüm eğitim hayatım boyunca karşılaştığım her zorlukta koşulsuz yanımda olan, destekleri ile güçlendiğim, bugünümün mimarları canım annem Emine ARMAN ÖCAL ve canım babam Fazlı ÖCAL’a sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. BOR ELEMENTİ	2
2.1. Bor Elementinin Özellikleri	2
2.2. Başlıca Bor Mineralleri ve Dünyada Bor Rezervleri	5
2.3. Bor ve Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları	9
2.4. Borun Sağlık ve Çevre açısından Etkileri	10
2.5. Sulu Çözeltideki Bor Türleri	12
3. BOR GİDERİM PROSESLERİ	15
3.1. İyon Değiştirici Reçineler	15
3.2. Membran Prosesler	17
3.3. Kireç ile Çöktürme	18
3.4. Adsorpsiyon	19
3.5. Kullanılmakta Olan Diğer Prosesler	20
4. LABORATUVAR ÇALIŞMALARI	23
4.1. Atıksu Karakterizasyonu	23
4.2. Ca(OH) ₂ ile Bor Giderimi	23
4.2.1. pH Etkisi	23
4.2.2. H ₂ O ₂ Etkisi	26
4.3. BaCl ₂ ile Bor Giderimi	27

4.3.1. H ₂ O ₂ Etkisi	27
4.3.2. pH Etkisi	29
4.4. Fe(OH) ₃ ile Bor Giderimi	29
4.5. Al(OH) ₃ ile Bor Giderimi	29
4.5.1. Al(OH) ₃ Geri Kazanımı ve Yeniden Kullanımı	34
5. DENEYSEL BULGULAR	35
5.1. Ca(OH) ₂ ile Bor Giderimi	35
5.1.1. pH Etkisi	35
5.1.2. H ₂ O ₂ Etkisi	39
5.2. BaCl ₂ ile Bor Giderimi	40
5.2.1. H ₂ O ₂ Etkisi	40
5.2.2. pH Etkisi	41
5.3. Fe(OH) ₃ ile Bor Giderimi	42
5.4. Al(OH) ₃ ile Bor Giderimi	44
5.4.1. Al(OH) ₃ Geri Kazanımı ve Yeniden Kullanımı	45
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	52
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	61
EKLER	62

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
°C	: Santigrad
%w	: Kütlece yüzde oranı
cm ³	: Santimetreküp
ESR	: Elektron Siklotron Rezonans Plazma
G	: Gram
Ka	: Asit iyonlaşma sabiti
Kg	: Kilogram
L	: Litre
M	: Molarite
Mg	: Miligram
mL	: Mililitre
N	: Normalite
RO	: Ters Osmos
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Borik asidin suda ayrışma reaksiyonu.	3
2.2: a) cis-diol monoborat erterlerin kimyasal yapıları b) monoborat komplekslerinin kimyasal yapıları c) bis(diol)borat komplekslerinin kimyasal yapıları.	3
2.3: Bor ve poliol komplekslerinin genel şeması.	4
2.4: Bor ve maleik asidin kompleksleri a) nötral borat kompleksi b) monomerik asit borat kompleksi c) bis (malik asit) borat kompleksi.	5
2.5: Sulu borat çözeltilerinde çeşitli bor anyonlarının pH ile değişimi.	13
4.1: Jar testi ile yapılan pH etkisi çalışmaları.	24
4.2: 1:0.5 oranında sırasıyla pH 8, 8.5 ve 9 değerlerinde H ₂ O ₂ çalışması.	26
4.3: 1:1 oranında sırasıyla pH 8, 8.5 ve 9 değerlerinde H ₂ O ₂ çalışması.	27
4.4: 1:2 oranında sırasıyla pH 8, 8.5 ve 9 değerlerinde H ₂ O ₂ çalışması.	27
4.5: 1:1 oranında sırasıyla orijinal pH, pH 8.5, pH 9 ve pH 10 değerlerinde H ₂ O ₂ ve BaCl ₂ çalışmaları.	28
4.6: 1:2 oranında sırasıyla orijinal pH, pH 8.5, pH 9 ve pH 10 değerlerinde H ₂ O ₂ ve BaCl ₂ çalışmaları.	28
4.7: AlSO ₄ sulu çözeltisi ve hedeflenen berraklık.	30
4.8: AlSO ₄ sulu çözeltisinin pH değerinin düşürülmesi.	31
4.9: AlCl ₃ kullanılarak Al(OH) ₃ eldesi.	31
4.10: Elde edilen Al(OH) ₃ .	32
4.11: Sırasıyla 5, 10, 20 g/L Al(OH) ₃ ilavesi yapılarak pH değeri 9'a yükseltile numuneler.	32
4.12: Sırasıyla 5, 10, 20 g/L Al(OH) ₃ ilavesi yapılarak pH değeri 10.5'e yükseltile numuneler.	33
4.13: 20 g/L Al(OH) ₃ ilavesi yapılarak pH değeri 10'a getirilerek sırasıyla 1 saat, 2 saat ve 4 saat karıştırılan numuneler.	33
5.1: Kireç ilavesi ile numune pH'ının zamanla değişimi.	35
5.2: Bor konsantrasyonunun zamanla değişimi.	36
5.3: Borun adsorpsiyon ve desorpsiyonu.	45

5.4:	Al(OH)_3 ile ardışık adsorpsiyon çalışması.	48
5.5:	Taze çökelmiş Al(OH)_3 ile gerçekleştirilen ardışık adsorpsiyon çalışması.	49
6.1:	Tasarlanan Proses.	55

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Borik asidin suda çözünürlüğüne sıcaklığın etkisi ve asit ayrışma katsayıları K_a .	2
2.2: Dünya bor rezervlerinin dağılımı (2014).	6
2.3: Türkiye’de bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasiteleri (2014).	7
2.4: Türkiye bor rezervlerinin dağılımı (Mineral bazında) (2015).	8
2.5: Önemli bor mineralleri ve bor oksit oranları.	9
2.6: Bazı bitkilerin bora karşı duyarlılıkları.	11
3.1: Mevcut bazı ticari bor reçineler.	16
4.1: Atıksu karakterizasyonu.	23
4.2: Zamana karşı pH ve bor değişiminin gerçekleştirildiği deney koşulları.	25
5.1: Kireç ile çöktürme sonucu oluşan çamur miktarları.	37
5.2: Kademeli ve doğrudan çöktürmenin bor giderimine etkisi.	38
5.3: Borun kireç ile çöktürülmesinde CaCl_2 ilavesinin etkisi.	39
5.4: H_2O_2 ilavesi ile yapılan çalışmaların sonuçları.	40
5.5: Bor ve H_2O_2 komplekslerinin baryum ile çöktürülmesi.	41
5.6: Baryum konsantrasyonunun bor giderimine etkisi.	42
5.7: Baryum ile bor gideriminde pH etkisi.	42
5.8: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ilavesinin bor giderimine etkisi.	43
5.9: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ile bor gideriminde reaksiyon zamanının etkisi.	43
5.10: $\text{Al}(\text{OH})_3$ ilavesinin bor giderimine etkisi.	44
5.11: $\text{Al}(\text{OH})_3$ ile bor gideriminde reaksiyon zamanının etkisi.	45
5.12: Borun farklı pH’larda adsorpsiyon ve desorpsiyonunda ölçülen Al değerleri ve asit baz sarfiyatları.	47
5.13: Ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon ile $\text{Al}(\text{OH})_3$ ’ün tekrar kullanılabilirliği.	51

1. GİRİŞ

Bor; Dünya rezervinin % 73'ünün ülkemizde bulunduğu ve doğada tuz bileşikleri olarak bulunan bir elementtir [1]. Toprakta, kayalarda, yüzey ve yeraltı sularında bulunur. Yalıtım, tekstil, cam, seramik ve temizlik ürünleri üretiminde sıklıkla kullanılır. Bir bor ürünü başka bir bor ürününün yerine kullanılabilir ancak bu sektörlerde bor yerine kullanabilecek özelliklerde başka bir ürün bulunmamaktadır. Bu özelliği boru önemli bir element kılar. Ancak yüksek miktarda bor canlıların sağlığını tehlikeye atmaktadır. Bu nedenle borik asit üretimi yapar ve hammadde olarak bor bileşikleri kullanan endüstrilerin deşarj standartları Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği ile kısıtlanmıştır. 31.12.2014 tarihli Su Kirliliği ve Kontrol Yönetmeliği'nde 13.02.2008 tarihli değişiklik ile Metalik Olmayan Maden Sanayi (Bor Cevheri) ve Kimya Sanayi (Perborat ve Diğer Bor Ürünleri Sanayi) için bor deşarj standardı 500 mg/L olarak sınırlandırılmıştır [2].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bor konsantrasyonu düşük olan atıksular için membran sistemler ve iyon değiştirici reçineler kullanılabilirken yüksek konsantrasyonda bor içeren atıksular için ekonomik bir proses bulunmamaktadır. Borun kullanım alanlarının genişliği borun geri kazanımını önemli kılar. Bu nedenle bu tez çalışmasının amacı; bor konsantrasyonu yüksek olan, borik asit fabrikasına ait atıksuda bor konsantrasyonunu deşarj standartlarına düşürürken; borun ve kullanılan diğer kimyasalların mümkün olduğunca geri kazanımını sağlamaktır.

Tez kapsamında ikinci bölümde borun özellikleri, kullanım alanları ve özelliklerinden bahsedilmiştir. Dünya ve Türkiye'deki bor rezervleri karşılaştırılmış ve problemi yakından incelemek için sulu çözeltilerde bulunan bor türleri anlatılmıştır. Üçüncü bölümde; güncel kullanımda olan bor giderim yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir. Dördüncü bölüm kullanılan atıksuyun karakterizasyonu ve deneysel çalışmaları içermektedir. Kullanılan kimyasallara ve çalışma koşullarına detaylı olarak değinilmiştir. Yapılan çalışmaların sonuçları ve karşılaştırmaları beşinci bölümde yapılmıştır. Son bölümde ise elde edilen veriler ışığında geliştirilen proses detaylı olarak anlatılmıştır.

2. BOR ELEMENTİ

Bor elementi periyodik tabloda 3A grubunun ilk elementidir. Atom numarası 5'dir ve kütle numarası 10 ve 11 olan iki kararlı izotopa sahiptir ve atom ağırlığı 10.81 g/mol'dür. Erime noktası 2200 °C, kaynama noktası 2500 °C ve yoğunluğu 2.33 g/cm³'tür [3]. Borun saf elementi 1808 yılında Fransız kimyager J. L. Gay-Lussac, Baron L. J. Thenard ve İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir [4].

Bor cevheri beyaz bir kaya görünümündedir. Çok sert ve ısıya dayanıklıdır. Doğada tuz bileşikleri halinde bulunmaktadır. Yeryüzünün 51. yaygın elementidir. Yerkabuğunda ortalama 10 mg/kg düzeyinde bulunur. Ancak mevcut kayaçların yapısına bağlı olarak bor 1-500 mg/kg arasında değişmektedir. Toprakta 2-100 mg/kg aralığında, ortalama olarak ise 30 mg/kg'dır. Deniz suyunda 4.5 mg/L ve yeraltı sularında ise 0.3-100 mg/L arasında değişmektedir [5].

2.1. Bor Elementinin Özellikleri

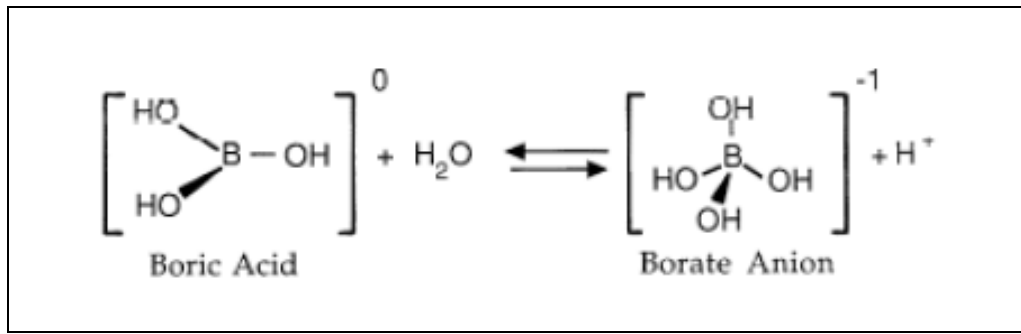
Bor'un elektron yapısı $1s^2 2s^2 2p^1$ şeklindedir. Bor elementinin 3 ya da 4 bağ yapması mümkündür. Oksid, sülfid, nitrit ve halid gibi birçok bor birleşiminin oksidasyon basamağı +3'dür. Bu bileşiklerde bağlar arası açı 120° dir. +1 ve 0 gibi daha düşük oksidasyon basamakları da mümkündür. Ancak, halidlerde (B_4Cl_4 vb.), metal boridlerde (Ti_2B vb.) veya çoklu B-B bağından oluşmuş birleşiklerde görülür. Doğal oluşan bor birleşiklerinde borun oksidasyon basamağı +3 veya +4 dür. Bor bileşikleri yüksek çözünürlüğe sahip tuzlardır. En az çözünen bor bileşiği 2.4 g/L ile boron florürdür. Boraks ise suda 25.2 g/L çözünebilir [6].

Borik asidin çözünürlüğü sıcaklığa ve basınca bağlı olarak artış gösterir. Bor bileşiklerinin asit ayrışma katsayıları da sıcaklık arttıkça artar. Tablo 2.1'de borik aside ait çözünürlük ve iyonlaşma sabiti değerleri verilmiştir [6].

Tablo 2.1: Borik asidin suda çözünürlüğüne sıcaklığın etkisi ve asit ayrışma katsayıları K_a .

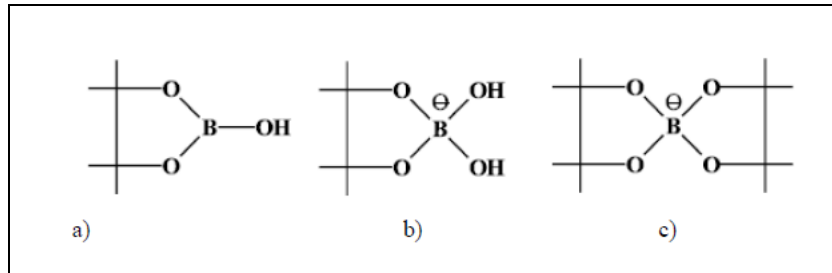
Sıcaklık, °C	$B(OH)_3$ 'ün çözünürlüğü, %w	$K_a \times 10^{10}$
15	4.17	4.72
20	4.65	5.26
25	5.44	5.79
50	10.24	8.32

Borik asit Lewis asitlerindendir. Sudan hidroksil iyonu olarak tetrahidroksiborata dönüşür. Bronsted asitlerinden farklı olarak suya hidrojen iyonu vererek iyonlaşmaz (Şekil). Bu nedenle doğal yollarla oluşan sulu çözeltilerinde baskın inorganik bor; borat iyonu ve borik asittir. Bu türlerin konsantrasyonları çözelti pH'ına bağlı olarak değişiklik gösterir. 25 °C'de borik asitin birinci iyonlaşma sabiti 5.8×10^{-10} , ikinci iyonlaşma sabiti 1.8×10^{-13} ve üçüncü iyonlaşma sabiti 3×10^{-14} 'tür. pH değerinin iyonlaşma sabitinin negatif logaritma değerinden düşük olduğu durumda borik asit baskın türken, ters durumda baskın tür borat iyonudur [6]. Şekil 2.1'de sulu ortamda borik asitin ayrışma reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 2.1: Borik asidin suda ayrışma reaksiyonu.

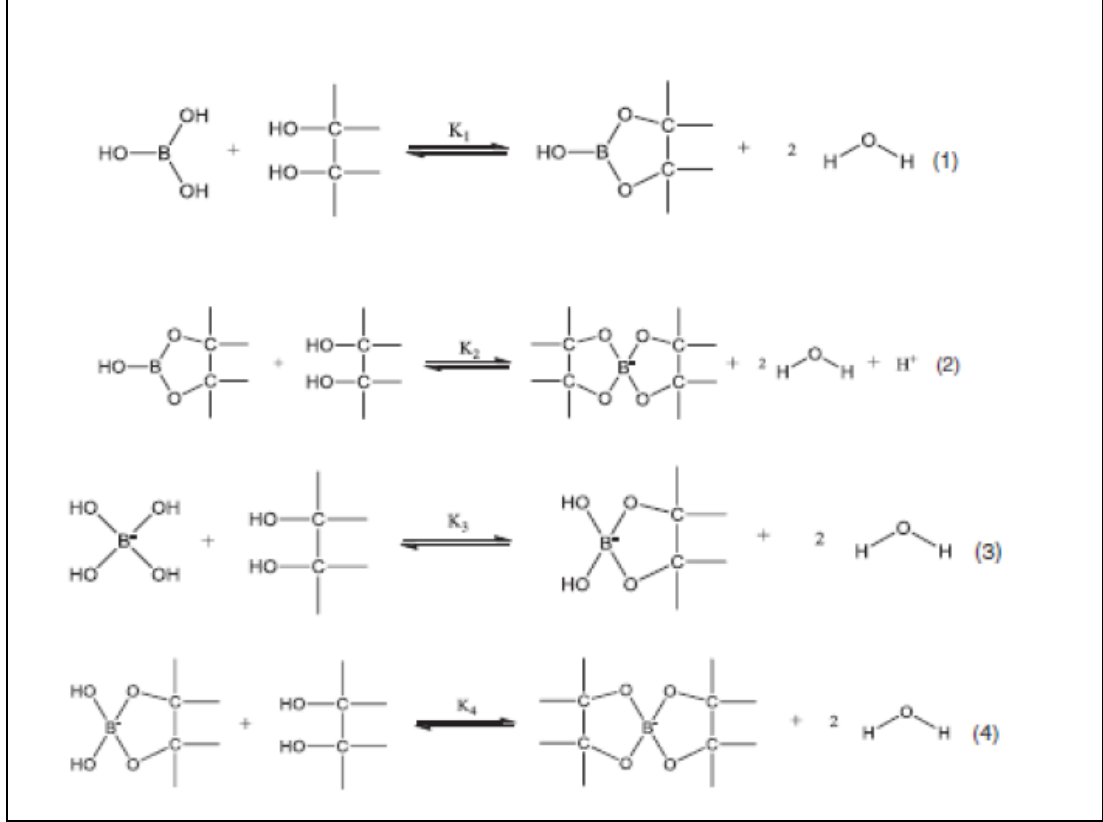
Sulu ortamda boratlar ve borik asit polioller (birden fazla hidroksil grubu içeren bileşikler) ve alkollerle reaksiyona girebilirler. Bu reaksiyonlar sonucunda bor esterler, nötral cis-monoborat esterler, monoborat kompleksler ve bis(diols)borat kompleksleri oluştururlar (Şekil 2.2) [6].



Şekil 2.2: a) cis-diol monoborat esterlerin kimyasal yapıları b) monoborat komplekslerinin kimyasal yapıları c) bis(diols)borat komplekslerinin kimyasal yapıları.

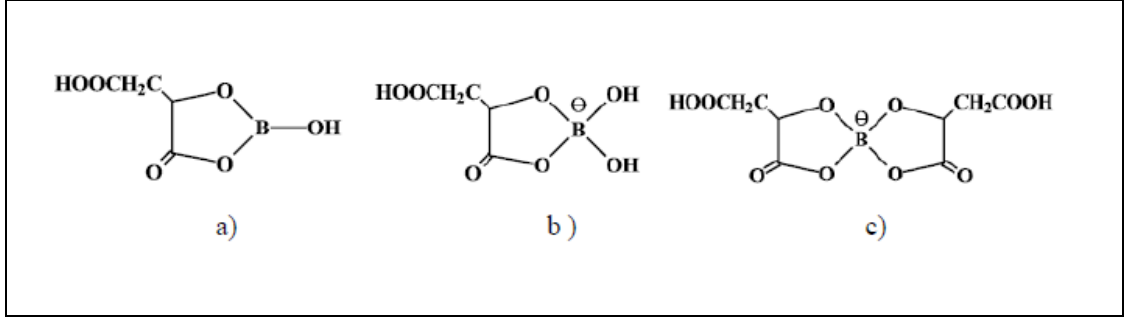
Borun kompleksleşme reaksiyoları borik asit ve boratın diollerle etkileşiminden kaynaklanır. Sulu ortamın pH değerine göre baskın tür değişecek, böylelikle

kompleksleşmeden büyük rolü oynayan bor bileşiği değişiklik gösterecektir. Borik asitin diol varlığında gerçekleşen kompleksleşme reaksiyonları Şekil 2.3'te sunulmaktadır [6].



Şekil 2.3: Bor ve poliol komplekslerinin genel şeması.

Bor bileşikleri sulu ortamda organik asitlerle de kompleks oluşturabilirler. Örneğin Şekil 2.4'te görülen nötral borat kompleksi, monomaleik asit borat kompleksi, ve bis malik borat kompleksi bor bileşiklerinin organik asitlerle oluşturduğu komplekslerdendir [5]. Ayrıca borik asit hümitik asitte bulunan karboksilik (COO) grupları ile de kompleks oluşturabilir [6].



Şekil 2.4: Bor ve maleik asidin kompleksleri a) nötral borat kompleksi b) monomaleik asit borat kompleksi c) bis (malik asit) borat kompleksi.

2.2. Başlıca Bor Mineralleri ve Dünyada Bor Rezervleri

2014 yılına ait verilerin gösterdiği üzere Dünyada 1.300.000.000 ton B_2O_3 bulunmaktadır. Türkiye sınırlarında ise 950.000.000 ton B_2O_3 olduğu bilinmektedir. Bu verilere göre Türkiye; Dünya bor rezervinin yaklaşık % 73'ünü elinde bulundurmaktadır. Rusya % 7.6 ile ikinci sırada yer alırken, A.B.D % 6.1 ile üçüncü sıradadır. Çin ve Şili'nin bor rezervlerindeki payı sırasıyla % 3.6 ve % 3.1 iken, Sırbistan, Peru, Bolivya, Kazakistan'ın Dünya'daki toplam bor rezervindeki payları % 1-2 aralığındadır. Arjantin'in payı ise %1'in altındadır (Tablo 2.2) [1].

Bor üretimi 2014 yılında tüm Dünya çapında yaklaşık 4.6 milyon ton (2.13 milyon ton B_2O_3)'dur. B_2O_3 bazında değerlendirildiğinde; Avrupa % 47.2 pay ile birinci sırada yer almaktadır. Avrupa başlığı altında sınırlandırılan bu rezervin tamamının Türkiye sınırları içerisinde olduğu bilinmektedir. Kuzey Amerika (ABD) % 26 ile ikinci sırada yer alırken, Güney Amerika (Arjantin, Şili, Peru, Bolivya) % 13.4 ile üçüncü sıradadır. Asya ise (Rusya, Çin, Hindistan) % 13.2 paya sahiptir [7].

Tablo 2.2: Dünya bor rezervlerinin dağılımı (2014).

Ülke	Toplam Rezerv(Bin ton B ₂ O ₃)	Toplam rezerv (% B ₂ O ₃)
Türkiye	953.300	72.8
Rusya	100.000	7.6
A.B.D.	80.000	6.1
Çin	47.000	3.6
Şili	41.000	3.1
Sırbistan	24.000	1.8
Peru	22.000	1.7
Bolivya	19.000	1.5
Kazakistan	15.000	1.1
Arjantin	9.000	0.7
Toplam	1.310.300	100.0

Türkiye’de Balıkesir, Kütahya, Eskişehir ve Bursa’da bor rezervlerinin bulunduğu bilinmektedir. Türkiye’deki toplam bor rezervinin % 37’si Bigadiç (Balıkesir), % 34’ü Emet (Kütahya), % 28’i Kırka (Eskişehir) ve % 1’i Kestelek’te (Bursa) bulunmaktadır. Boraksın suyunu kaybederek oluşturduğu tinkal yatakları, Türkiye Kırka (Eskişehir) ve Amerika Birleşik Devletleri’nde bulunur. Türkiye’nin bilinen borat yataklarının tümü Batı Anadolu’da yer almaktadır. Borat yatakları Marmara denizinin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 km’lik ve kuzey-güney doğrultusunda ise 150 km’lik bir alan içinde Bigadiç, Sultançayır, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır [8]. Türkiye’de bulunan bor kimyasallar ve ürün kurulu kapasiteleri Tablo 2.3’te sunulmaktadır [9]. 2014 yılına ait bu verilere göre en büyük bor üretim altyapısının yıllık 840.000 ton ile boraks pentahidrat üretiminde olduğu görülmektedir. İkinci sırada yıllık 700.000 ton ile kolemanit üretimi gelirken, üçüncü sırada 385.000 ton/yıl ile borik asit görülür. Boraks Dekahidrat, sodyum perborat, zirai bor, camsı bor oksit, kalsine tinkal, susuz boraksın üretim miktarı ise yıllık 100.000 tonun altındadır.

Tablo 2.3: Türkiye’de bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasiteleri (2014).

Ürünler	Kurulu Kapasite (Bin Ton /Yıl)
Boraks Pentahidrat (Kırka)	840
Öğütülmüş Kolemanit (Bigadiç)	700
Borik Asit (Emet)	290
Borik Asit (Bandırma)	95
Boraks Dekahidrat (Kırka)	80
Sodyum Perborat (Bandırma)	35
Boraks Dekahidrat (Bandırma)	15
Zirai Bor (Bandırma)	8
Camsı Bor Oksit (Bandırma)	6
Kalsine Tintal (Kırka)	5
Susuz Boraks	5
Bor Asit (Bandırma)	2
Toplam	2.181

Türkiye’de en yüksek miktarda bulunan bor cevherleri tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)’tir. Emet ve Bigadiç’te kolemanit yatakları bulunurken, tinkal yatakları Kırka’dadır. Ayrıca az miktarda olmakla beraber Bigadiç’te üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) bulunduğu bilinmektedir. 2015 yılına ait verilere göre Emet ve Hisarcık (Kütahya)’ta 1.800.000.000 ton kolemanit ve üleksit rezervi bulunmaktadır. Bigadiç’teki rezerv de kolemanit ve üleksitten oluşmaktadır ve toplam miktar 650.000.000 ton civarındadır. Bir diğer kolemanit rezervi Mustafakemalpaşa ve Kestelek (Bursa)’tedir ve yaklaşık olarak 5.500.000 tondur. Kırka’daki tinkal rezervinin ise 850.000.000 civarındadır. Tüm bu veriler ışığında Türkiye’nin mineral bazında 3.000.000.000 tondan daha fazla miktarda bor bulunmaktadır. (Tablo 2.4) [9].

Tablo 2.4: Türkiye bor rezervlerinin dağılımı (Mineral bazında) (2015).

Yer	Cevher cinsi	Toplam miktar (ton olarak)
Kütahya Emet ve Hisarcık	Kolemanit-Üleksit	1.815.291.000
Eskişehir-Kırka	Tinkal	832.676.000
Balıkesir-Bigadiç	Kolemanit-Üleksit	631.865.000
Bursa Mustafakemalpaşa-Kestelek	Kolemanit	5.555.000
Toplam		3.285.087.000

Ticari değeri en yüksek olan bor minerali ülkemizde yaygın bulunan tinkaldir. Kolemanit, üleksit ve probertit de ticari değeri yüksek bor mineralleridir ve bunlar da ülkemizde bol miktarda bulunmaktadır. Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) % 36.5 oranında bor oksit içermektedir. Tinkal camın fiziksel dayanıklılığını artırmak için kullanılan en önemli katkı maddesidir. Tarımda kullanıldığında yüksek verim sağlandığı da bilinmektedir. Ayrıca boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat eldesinde kullanılmaktadır [10]. Kolemanitin ise ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) bor içeriği % 15.7 ve bor oksit içeriği % 50.8'dir. Kolemanit suda yavaş, hidroklorik ve sülfürik asit gibi kuvvetli asitlerde hızlı çözünür [9]. Cam ve seramik ürünlerin kullanım ömrünü artırmak için oldukça gereklidir. Kozmetik, cam elyafı, deterjan ve seramik üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [11].

Tüm Dünya ülkeleri üleksit için Türkiye'ye bağımlıdır. Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) % 43 oranında bor oksit içerir [9]. Çelik üretiminde florid yerine, borosilikatlı camlarda, izolasyon tipi cam elyafı üretiminde ve tarımsal gübre uygulamalarında bor kaynağı olarak kullanılır [12].

Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) % 49.6 oranında bor oksit içermektedir. Mustafakemalpaşa ve Köstelek köyü yakınlarındaki üleksit yataklarında görülmektedir. Emet ve Hisarcık yakınlarındaki İğdeköy ve Doğanlar mevkilerinde kalın tabakalar halinde bulunmaktadır. Ayrıca A.B.D'de önemli ölçülerde probertit rezervi olduğu bilinmektedir [9].

Kernit ya da diğer ismiyle razorit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) % 51 oranında bor oksit içerir. Arjantin, A.B.D ve Türkiye'de Kırka'da rezervleri olduğu bilinmektedir. Tablo 2.5'te ticari öneme sahip bor mineralleri ve bor oksit içerikleri görülmektedir [9].

Tablo 2.5: Önemli bor mineralleri ve bor oksit oranları.

Mineral Adı	Mineral Formülü	Bor Oksit Yüzdesi
Tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	% 36.5
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	% 50.8
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	% 43
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	% 49.6
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	% 51

Türkiye'nin bor rezervi 2014 yılı verilerine göre % 73 olarak verilmiştir ancak uydu görüntülerinin analizi ve sondaj çalışmaları sonucunda bu oranın % 90'a çıkabileceği tahmin edilmektedir. Türkiye'nin bor madenlerinin rezerv ömrü 412 yıl iken, ABD'nin bor rezervleri 76 yıllık ömre sahiptir [1].

Kolemanit ve tinkal borik asit üretimine önemli bir yere sahiptir. Bu cevherler ocaklardan çıkarılarak öğütülmekte ve yıkanmaktadır. Konsantre edilip sınıflandırılarak hammadde olarak satışı yapılmaktadır. Türkiye bu satışlar ile dünya konsantre satışlarının yaklaşık % 80 'ini karşılamaktadır [7].

2.3. Bor ve Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Bor ürünlerine cam elyaf, metalürjik ürünler, uzay sanayi, borosilikatlı camlar, seramik, tarım, deterjanlar pek çok endüstride ihtiyaç duyulmaktadır [14]. Ham bor ürünleri % 90 dolayında borik asit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat gibi rafine bor ürünlerinin üretiminde tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra, çeşitli amaçlara yönelik cam elyaf (fiberglas), borosilikat cam [15], nükleer uygulamalar [16] ve metalürjide [17] kullanılmaktadır. Özellikle, çelik üretiminde fluorit yerine üleksit ve kolemanit tercih edilmeye başlanmıştır [18]. Birçok endüstride yaygın kullanım alanı olan bor ürünlerinin önemi gittikçe artmaktadır. Bir bor ürünü bazı durumlarda başka bir bor ürününün yerini tutabilmesine rağmen, bugün için bor bileşiklerinin görevini aynı kalite ve ucuzlukta görebilecek başka bir ürün yoktur [18]. Bu da bor ürünlerinin kullanımını artıran en önemli unsurlardan biridir. Bor ürünlerinin kullanım şekline ve miktarına göre aynı kullanım alanında karşıt etkiler sağlanabilir. Örneğin patlayıcı maddelerin yapımında kullanıldığı gibi, yanmayı önleyici bir madde olarak da

kullanılabilir [19]. Bir başka örnek de tarım alanından verilebilir. Bu alanda da bir yandan gübre olarak kullanılabilirken, diğer yandan tarım ilaçlarına yabancı otları kurutucu olarak katılabilir [20].

2.4. Borun Sağlık ve Çevre Açısından Etkileri

Yüksek dozda bor insanlarda merkezi sinir sistemini etkilemekte olup, borizm olarak bilinen klinik sendroma neden olmaktadır. Hayvanlar için borik asidin öldürücü dozajı ise kg vücut ağırlığı başına 1-5 mg arasında değişmektedir ancak yüksek bor konsantrasyonunun balıkları etkilemediği de bilinmektedir [21]. Bor, bitkilerin büyümesi için gerekli bir elementtir, bu nedenle gübre olarak kullanımı yaygındır. Ancak sulama suyunda yüksek oranda bulunması durumunda gelişmesi için zararlı olabilir. Her bitki için farklı tolerans oranları olmasıyla beraber, sulama sularında 0.30-4 mg/L arasındaki bor konsantrasyonlarını bitkiler genellikle tolerans gösterebilmektedir. Genellikle sulama suyundaki bor konsantrasyonunun 1 mg/L ve altında olması tavsiye edilmektedir. Bor bitki kökleri tarafından, boraks iyonları halinde alınır. Tablo 2.6'da bora dayanıklı bitkiler ve dayanıklılık değerleri verilmiştir [22].

Tablo 2.6: Bazı bitkilerin bora karşı duyarlılıkları.

Tolerans	Toprak suyundaki Bor konsantrasyonu (mg/L)	Tarımsal ürünler
Aşırı Duyarlı	<0.50	Limon, böğürtlen
Çok Duyarlı	0.50-0.75	Avokado, greyfurt, portakal, badem, şeftali, kiraz, erik, Trabzon hurması, üzüm, ceviz, soğan
Duyarlı	0.75-1	Sarımsak, tatlı patates, buğday ay çekirdeği, fasulye, susam, acı bakla, çilek, yer elması, yer fıstığı
Orta (Duyarlı)	1-2	Brokoli, kırmızı biber, turp, havuç, bezelye, patates, salatalık, marul
Orta	2-4	Kabak, kavun, karnabahar, şalgam, siyah üzüm, arpa, börülce, yulaf, mısır, tütün, enginar, hardal, tatlı yonca,
Yüksek	4-6	Yonca, fiğ, maydanoz, kırmızı pancar, şeker pancarı, domates
Çok yüksek	6-10	Süpürge darısı, pamuk, kereviz
Oldukça yüksek	10-10.5	Kuşkonmaz

Bitkilerin köklerin gelişmesi için kalsiyumla beraber bor da gereklidir. Borun fazlası yapraklara kadar taşınır ve yaprak ayasında buharlaşma yoluyla atılır ancak yaprak kenarlarında birikmesi önlenemez. Bunun sonucu olarak bor derişimi, bitki dokularına zarar verecek seviyeye ulaşır. Sonuç olarak olgun yapraklarda yarılmalar, olgunlaşmamış yapraklarda ise dökülmeler başlar. Bor toksitesi, topraktaki doğal yüksek bor içeriğine bağlı olan farklı koşullar altında oluşabilir ve bunlar aşırı gübreleme ve bor derişimi yüksek olan sulama sularının kullanılmasından ileri gelir. Bitkinin bor alabilme kapasitesi toprak bileşenlerinden, kök dokusundan, pH değerinden, organik madde içeriğinden, nem ve adsorpsiyon kapasitesinden

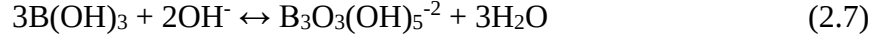
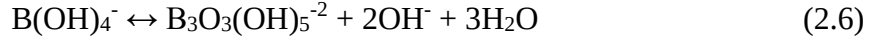
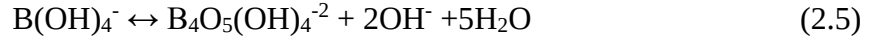
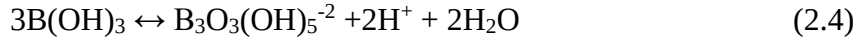
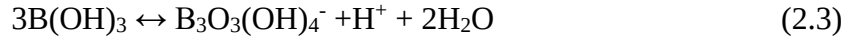
etkilenmektedir. Böylece uzun dönemli sulama projeleri için kirleticilerin toksitesinden ileri gelen bitki tahribatının incelenmesi sulama suyundaki kirletici derişiminden ziyade genellikle topraktaki kirletici birikimiyle ilgilidir. Bazı bitkilerin bor elementine karşı hassas olması ve toprakta biriken borun yıkanmasının kolay olamaması nedeniyle tarımsal ürünlere oldukça fazla zarar vermektedir. Bütün sulama sularında bor bulunmaktadır [20].

İçme suları genellikle olarak 1 mg/L'den düşük bor konsantrasyonuna sahiptir ve 0.10 mg/L'den daha düşük derişimler insan tüketimi için zararsız kabul edilebilir. Bor doğal kaynaklı sularda kendiliğinden bulunabilir ya da endüstriyel atıksu kontaminasyonu ile karışmış olabilir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) borun insan sağlığına ve üremeye etkileri olduğunu ifade ederek içme sularındaki bor seviyesinin 1 mg B/L den 0.30 mg B/L düşürülmesi yönünde 1991 yılında başlattığı çalışmalarını 1993'de yayınlamıştır [23]. Bu kararı gerekçe göstererek Avrupa Birliği, deterjanlarda kullanılan borun içeriğinin azaltılması ve giderek ortadan kaldırılması hususunda üyelerine, bağlayıcı bir yönetmelik çıkarma çalışmalarını başlatmıştır. Avrupa birliği içme sularındaki bor konsantrasyon limit değerini 1 mg/L olarak belirlemiştir. Daha sonra WHO 9-13 Kasım 2009 tarihinde bir toplantıda içme sularındaki maksimum bor konsantrasyonunun 2.40 mg/L olabileceğini ilan etmiştir [21].

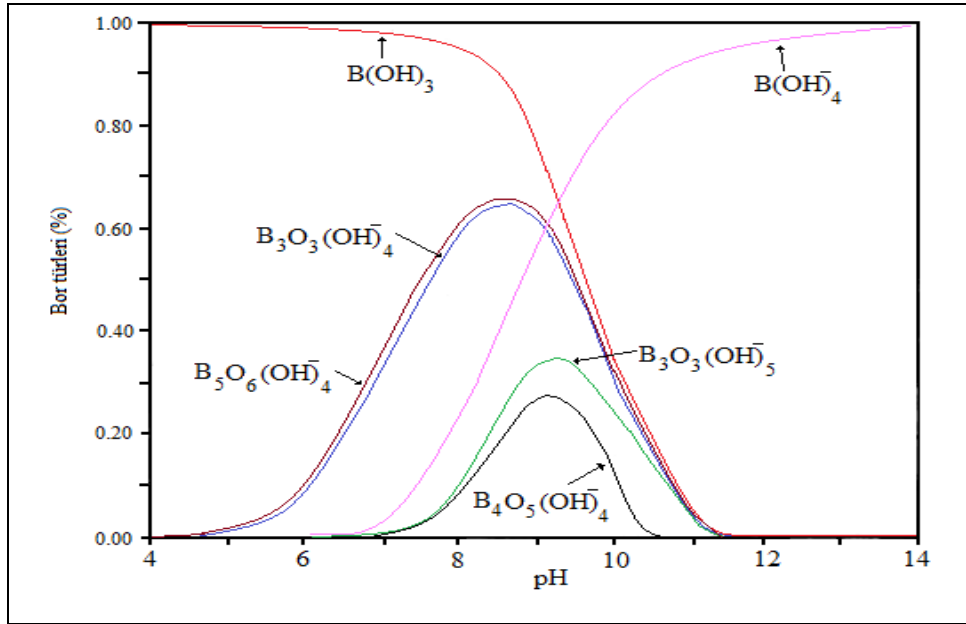
2.5. Sulu Çözeltideki Bor Türleri

Seyreltik borat çözeltilerinde yalnızca monomerik borat türleri bulunmaktadır. Konsantrasyonu 0.10 M'ın altında olan borik asit çözeltileri monomerik borik asit moleküllerini $[B(OH)_3]$, metaborat çözeltileri ise monomerik metaborat iyonlarını, $[B(OH)_4^-]$ içermektedir. Hem borik asit ve hem de metaborat tuzlarının karışımı olan çözeltiler ise $B(OH)_3$ molekülleri ve $B(OH)_4^-$ iyonları içermektedir. Bor sulu çözeltilerinde borik asit şeklindedir, aşağıdaki denge reaksiyona göre kısmen çözeltide borat anyonuna dönüşmektedir. Bu reaksiyonda borik asitin iyonlaşma sabiti (K_a)'nın değeri 6×10^{-10} ; ($pK_a = 9.1$)'dur [24].





Şekil 2.5'te sulu borat çözeltilerinde bor iyonlarının pH ile değişimi görülmektedir [24]. pH değerinin artması ile bor konsantrasyonu yüksek olan çözeltide polimerik bor türleri oluşmaktadır. Bu yüksek konsantrasyonlu çözeltiler $\text{B}(\text{OH})_4^-$ iyonları ve $\text{B}(\text{OH})_3$ molekülleri haricinde $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$, $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ ve $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ polianyonlarını da içermektedir [25], [26]. Ancak yaklaşık 290 mg/L bor konsantrasyonu içeren çözeltilerde poli anyonik bor türlerinin ihmal edilebileceği belirtilmiştir [27].



Şekil 2.5: Sulu borat çözeltilerinde çeşitli bor anyonlarının pH ile değişimi.

Deniz suyunun bor içeriği yaklaşık 5.0 mg/L düzeyindedir. Bu nedenle sadece $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ve $\text{B}(\text{OH})_3$ türlerini içermektedir. Bu poli iyon türlerinin hepsi hızlı dinamik dengededir ve dağılımları $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranına, sıcaklığa, borat konsantrasyonuna bağlıdır [28]. Temel borat yapılarından borik asit, H_3BO_3 , $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olarak formüle edilebilmektedir. Borik asidin sudaki çözünürlüğü artan sıcaklıkla beraber hızlı bir artış gösterir.

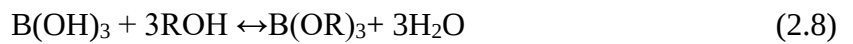
Borik asit çözeltisinin pH değerini yükseltmek için kullanılan NaOH ilavesi ile borik asitin çözünürlük eğrisi başlamaktadır, ama pH yükseldikçe yüksek çözünürlüğü nedeniyle sodyum pentaborat ($[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$, $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}$) oluşmaktadır. Sodyum tetraborat ($[(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4)]^2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)'ın çözünürlüğü pH 7 ve 10 değerleri arasında düşer ancak pH değerinin 10'un üzerine çıkmasıyla sodyum metaborat ($[\text{B}(\text{OH})_4]^-$) oluşumu başlamaktadır [28]. Sodyum metaborat çözünürlüğü, sodyum tetraboratın çözünürlüğünden çok daha yüksektir.

3. BOR GİDERİM PROSESLERİ

Su ve atıksulardan bor giderimi zorlu bir süreçtir. Kireç, alum, FeCl₃ ile kimyasal koagülasyon ve biyolojik arıtım gibi klasik proseslerin tek başına bor giderimine etkili olmadığı görülmüştür. Doğal kil mineralleri, aktif karbon gibi birçok adsorbent bor gideriminde kullanılmış olup, bor konsantrasyonu yüksek olan atıksuların arıtımında adsorpsiyon prosesi tercih edilmemektedir. Magnezyum oksit (MgO) bor gideriminde etkilidir, ancak düşük bor derişimlerine kadar bor giderimi sağlayamamasının yanında MgO'in tekrardan kullanılabilmesi için ısıtılarak aktive edilmesi kullanım maaliyeti yüksektir. Evaporasyon-kristalizasyon ve çözücü ekstraksiyonu gibi prosesler ise yüksek bor içeren çözeltiler için etkili olup, atıksulardan bor gideriminden ziyade daha çok borik asit üretiminde kullanılan proseslerdir. İyon-değıştirici reçineler bor gideriminde oldukça etkilidir. Bu reçinelerin kullanıldığı iyon-değıştirme prosesi su ve atıksulardan bor gideriminde tercih edilmekte olup, bor iyonuna karşı seçici reçineler geliştirilmiştir. Bu proses ile sulardan bor konsantrasyonu 1 mg/L'nin altında düşürülebilmektedir.

3.1. İyon Değıştirici Reçineler

Sulardan bor gideriminde en etkili yöntemlerden biri iyon değıştirici reçinelerin kullanıldığı iyon değıştirme prosesidir. Bor giderimi için ilk spesifik polimerik reçineler 1970'li yılların başlarında magnezyum brinelerinden boratların uzaklaştırılması maksatıyla geliştirilmeye başlanmıştır. Polimerik reçineler ile kompleksleşme reaksiyonlarına giren bor bu şekilde sulardan uzaklaştırılabilmektedir. Borat esteri oluşturmak amacıyla borik asit veya borat anyonu reçine üzerindeki çoklu hidroksil gruplarını (polyols) oluşturan bileşikler ile reaksiyona girmektedir [25]. Tablo 3.1'de bu durumu ifade eden genel reaksiyon ifadesi verilmiş olup, bu eşitlikte R reçinedeki hidrokarbon grubunu göstermektedir.



Borat esterler hızlı bir şekilde oluşarak protonlarını çözeltiye vermek üzere reaksiyona girerler. Bu nedenle çoklu hidroksil gruplarının çözeltiye transferi ile oluşan asitleşme ester oluşumu ile orantılıdır [25]. Oluşan borat kompleksinin kararlılığı kullanılan diolin türüne oldukça bağlıdır.



Tablo 3.1: Mevcut bazı ticari bor seçici reçineler.

Üretici	Ürün Adı	Polimer yapısı	Fonksiyonel gruplar	Ortalama yarıçap (µm)	Toplam kapasite (eq/L)
Amberlite™	PWA 10	Macroporous polystyrene	N-Methylglucamin	300–1200	≥0.70
Amberlite™	IRA7 43	Macroporous polystyrene	N-Methylglucamin	500-700	0.70
Diaion	CRB 01	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methylglucamin	300-1200	≥1.2
Diaion	CRB 02	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methylglucamin	300-1200	≥0.9
Dowex™	BSR-1	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methylglucamin	550±50	0.70
Purolite	S108	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methylglucamin	650±70	0.60
Purolite	S110	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methylglucamin	600±10	0.80

Tablo 3.1’de sıklıkla kullanılan ticari bor giderim reçineleri verilmektedir. Cis pozisyonundan hidroksil grup içeren fonksiyonel gruplu reçineler, bor gideriminde

yüksek seçicilik gösterir. Bunun nedeni borat-diol komplekslerinin oluşmasıdır [29], [30]. N-glukamin tipi reçinelerden olan Diaion CRB 02 ve Purolite S 108 kullanılarak yapılan bor giderim çalışmalarında görüldüğü üzere Diaion CRB 02 reçinesinin çok düşük konsantrasyonlarda H_3BO_3 çözeltisinden bor giderilmesinde, Purolite S 108 reçinesinden daha fazla bor soğurma kapasitesine sahiptir [29].

Amberlite IRA-743 reçinesi, zayıf bazik karakterlidir ve N-metilglukamin foksiyonel gruplar içermektedir. Küresel ve kuru partiküller içerir. İşlem sırasında küresel yapıda şişme ya da büzüşme görülmez, böylelikle fiziksel yapı değişikliğe uğramaz [30]. Yüksek pH değerlerinde serbest amin formundaki Amberlite IRA-743 reçinesi bor gideriminde yüksek seçicilik göstermektedir [30]. Amberlite IRA-743 reçinesi ile bor giderimi iki adımda meydana gelir. İlk aşamada boratın bir kısmı sorbitol grupları ile kompleksleşir, ikinci aşamada ise kalan kısmı zayıf bazik anyon değiştirici olarak davranan tersiyer amin grupları tarafından tutulmaktadır [31].

3.2. Membran Prosesler

Ozmoz işlemi, seyreltilmiş bir çözeltinin, ideal bir yarı geçirgen zardan geçirilerek konsantrasyonunun oluşturulmasıdır. Membran adı verilen bu zar, çözünenin geçişini engeller, ancak çözücünün akışına izin verir. Bu akış, yüksek konsantrasyonlu çözeltiye basınç uygulanmasıyla azaltılabilir [32]. Ozmotik basınç, denge halindeki membranın çözelti tarafındaki basınçtır. Uygulama basıncının, ozmotik basınçtan daha yüksek olduğu durumda, ters yönde akış sağlanır. Saf çözücü, yüksek konsantrasyona sahip taraftan düşük konsantrasyona sahip tarafa geçiş yapar. Bu nedenle, ters ozmoz uygulamalarında, çözünmüş türleri reddetmek ve membrandan geçen suyu zorlamak için ozmotik basınçtan daha yüksek basınç kullanılır. Bu durum, deniz suyu arıtımı ve su arıtımında ters ozmozun (RO) temelini oluşturmaktadır. Ham su, besleme; ürün suyu, süzüntü ve reddedilen ürün, konsantre olarak adlandırılır. [33].

Ters ozmoz uygulamalarında, membrandan çözücü aktarımı difüzyon ile sağlanır, bu nedenle ters ozmoz membranlarının yoğun membranlar olması gerekir. Membranların ayırma etkinliği, çözelti içindeki moleküllerin difüzyon hızlarının farklılığına bağlıdır. Daha yüksek olması beklenen molekül difüzyonu düşüktür ve su difüzyonu molekül difüzyonundan daha yüksektir. Membran ve çözelti içindeki çözünen arasındaki etkileşimler, ters ozmoz verimini belirler. Genellikle yüklü

molekül difüzyonu sudan daha düşüktür, böylelikle çözünen tuzun % 99'undan fazlası membran tarafından reddedilir. Ancak yüksüz moleküller için ters ozmoz red oranının daha düşük olduğu görülmüştür [33].

Ayrılmamış borik asidin zardan suya geçişi yüksel olduğu bilinmektedir. Bor iyonlarının reddinin yüksekliği, yük göz önünde bulundurulduğunda anlaşılabilir. Ayrılmış bor formu çözeltide tamamen hidratlanır, böylelikle yarıçapı ve yüklü iyon miktarı artar. Bu nedenle, iyonlaşan bor negatif yüklü membran üzerinde yüksek oranda engellenir. Ancak, yüksüz borik asit formu, hidrasyon molekülün daha küçük boyutlu olması nedeniyle, yüksek geçiş gösterir ve daha az red ile karşılaşır [34].

Sulu ortamda bor konsantrasyonu pH'a bağlıdır. pH değerinin etkisinin yanında ilk konsantrasyon ve besleme akış hızı göz ardı edilebilir. pH'ın 10.5 değerinde bor reddinin (% 98), deniz suyunun doğal pH'ı olan 8.2'den daha yüksek (yaklaşık % 85- % 90) olduğunu bilinmektedir [35]. Bor reddi performansı farklı tip membranlar (BW30LE, ESPA 2, ESPA B) ve farklı transmembran basınçları (24, 30, 40 bar) kullanılarak farklı pH değerlerinde (pH 7.6 ve 9.6) çalışılmış ve bor giderim veriminin pH 7.6'dan pH 9.6'ya önemli ölçüde arttığını görülmüştür [36]. Yüksek pH'ta, borik asitten daha büyük boyutlara ulaşan ve membran yüzeyinden geçmesi mümkün olmayan bor iyonuna dönüşüm gerçekleştiği görülmüştür. Fakat daha yüksek pH'ta kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksit kaplanması membranı bloke ederek bozabilir, böylelikle filtrasyon veriminde düşüş görülür [33]. Ayrıca pH değeri 7-8 aralığındaki çözeltilerde bor reddi, membrandaki baskın yüksüz borik asit difüzyonuna bağlı olarak % 50 - 70'e kadar düşebilir [5].

3.3. Kireç ile Çöktürme

Eskişehir Kırka atık baraj gölet sularında kireç ile çöktürme yöntemiyle bor giderimi çalışmaları yapılmıştır. 2003 yılı itibari ile mevcut göletlerde 6.500.000 m³ su bulunmakta olup, suyun bor içeriğinin ise 3900 mg/L olduğu belirtilmiştir. Gölet sularından borun çöktürülmesinde Ca(OH)₂ ve MgO kullanılmıştır. Çöktürme iki aşamada yapılmıştır. Birinci aşamada çöktürücü olarak Ca(OH)₂, MgO ve Ca(OH)₂+MgO kullanılmıştır. Bu aşamada çöktürücü reaktif miktarı: 20 kg/m³ Ca(OH)₂, sıcaklık: 22±2 °C, başlangıç pH: 6, karıştırma süresi: 15 dakika ve çökeltme süresi: 4 saat süresi optimum bulunmuştur. Bu koşullarda bor giderim verimi % 87 ve

çöktürmeden sonra çözeltide kalan bor miktarı ise 510 mg/L'dir. İkinci aşamada ise çöktürücü olarak Ca(OH)_2 , pH düzenleyici ve ortamdaki Ca^{2+} iyonlarını giderici olarak alum: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Bu aşamada optimum çöktürücü dozajları 60 kg/m³ alum ve 20 kg/m³ Ca(OH)_2 , karıştırma süresi: 15 dakika ve sıcaklık 22±2 °C olup, bor giderim verimi ise % 74.5'dir. Sonuç olarak iki aşamada toplam bor giderim verimi % 96.7 ve suda kalan bor konsantrasyonu 130 mg/L'dir [37]. Bu çalışma ışığında görülmektedir ki; kireç ile çöktürme çalışmaları yüksek bor konsantrasyonuna sahip sularda yüksek verim göstermektedir. Ancak çalışmaların ekonomik boyutu gözardı edilmektedir.

3.4. Adsorpsiyon

Bor gideriminde talaş, hindistancevizi kabuğu, şeker kamışı, küspe, pirinç kabuğu gibi atık doğal malzemeler gibi adsorbentler daha ekonomik uygulamalar geliştirmek için incelenmektedir. Doğal adsorbanların yanı sıra, uçucu kül ve kuyruklama gibi düşük maliyetli bazı malzemeler de kullanılmaktadır [38]. Bor emilimi için N-metilglukamin ile selüloz sentezinden türetilen yeni doğal polimer adsorbanları geliştirilmiştir. İki tür selüloz (toz ve lif) ilk olarak epoksi gruplara sahip bir vinil monomer ile aşı polimerizasyonu yapmak için kullanılır, daha sonra N-metilglukamin selüloz türevlerinde dönüştürülür. Kitosan, N-metilglukamin ile doğal bir reçine geliştirmek için baz malzeme olarak kullanılır. Çapraz bağlanmış kitosan ve N-metilglukamin içeren bu reçine aynı zamanda sentetik reçinelere kıyasla daha hızlı adsorpsiyona sahiptir. Bor giderimi için bir diğer düşük maliyetli aday ise kalsine manyezit kuyruğudur [39]. Ayrıca, bor giderimi seryum oksit [40], aktif karbon [41], aktifleştirilmiş alümina [42], salisilik asitle emdirilmiş aktif karbon [43], demir açısından zengin doğal killer [44], aktif çamur [45], nötralize edilmiş kırmızı çamur [46] ve kompozit manyetik parçacıklar [47], Al_2O_3 esaslı malzemeler gibi diğer birçok malzeme kullanılarak incelenmiştir. Bu malzemeler için, adsorpsiyonun pH ve adsorban dozuna bağlı olduğu bildirilmiştir.

3.5. Kullanılmakta Olan Diğer Prosesler

- Elektrokoagülasyon

Koagülasyon su arıtımında en yaygın kullanılan fizikokimyasal süreçtir. İyonların (ağır metaller) ve kolloidlerin (organik ve inorganik) çökmesi, nötrleştirme işlemiyle çözelti içinde gerçekleştirilen bu işlem üç aşamada gerçekleşir. İlk aşamada anotta elektriksel oksidasyon ile koagülant oluşturur. İkinci aşama kirletici maddelerin kararsızlaşması ve emülsiyon kırılması ile askıya alınmasını içerirken, üçüncü aşamada dengesiz parçacıklar floklar halinde birleştirilir [48].

Elektrokoagülasyon, basit ekipmanlar içermesi, kolay kontrol edilmesi ve az kimyasal kullanılması nedeniyle en kolay yöntem olduğu düşünüldüğünden dolayı sıklıkla tercih edilir. Elektrokoagülasyon sürecinin verimi, yoğunluğa, başlangıç konsantrasyonuna ve işletme süresine bağlıdır. Sulu çözeltiden bor çıkarılması için uygulanan elektrokoagülasyon prosesi, yüksek konsantrasyonda (100 mg/L) bile verimli olmuştur [49]. Alüminyum ve demirin sırasıyla katot ve anot olarak kullanıldığı bu sistemde 50 dakikalık sürede borun %70'inin alüminyum tarafından ve bunun da % 62'sinin demir elektrot ile giderildiği bildirilmiştir.

- Donnan Dializ Metodu

Donnan Diyaliz Metodu; seyreltik bir çözeltinin derişimini artırmak ya da saflaştırma için kullanılan bir iyon değıştirme membran sürecidir. [50]. Bu tekniğin prensibi, iyon değışim membranı ile ayrılan iki bölme arasındaki kimyasal potansiyel fark kullanımını sağlamaktır. Bu yöntemle sulu çözeltiden bor giderilmesi prosesinin verimi; konsantrasyon, pH, iletkenlik süresi, membran yapısı ve eşlik eden iyonların etkisine bağlıdır [51]. Giderim verimini artırmak için membran plazma ile modifiye edilebilir. Bunun için özellikle Elektron Siklotron Rezonans Plazma (ESR) tercih edilir. Bor çözeltisi 0,1 M ve 0,001 M olarak iki farklı konsantrasyonda seçilir. [52].

- Kapasitif İyonsuzlaştırma

Kapasitif iyonsuzlaştırma prosesinde, yüksek yüzey alanlı aktif karbon elektrotları, lifler veya C aerogel kullanılır. Elektrotların yüzeyindeki redoks reaksiyonu nedeniyle hidronyum veya hidroksit iyonları oluşturan CDI hücresinde yeterince yüksek bir potansiyel (<1.23 V) uygulanmış, sonuç olarak elektrotların

yakınındaki sulu solüsyonda pH'ta hafif bir değişime yol açmıştır. Aynı anda borik asit elektrotlar boyunca ya da boyunca beslenir. Negatif elektrotta borik asit, pozitif yüklü elektrot üzerine oldukça geri döndürülebilir elektrostatik adsorplanmış olan borat anyonuna ayrıştırılır [53].

- Doğrudan Temas Membran Distilasyonu

Membran distilasyonu, gözenekli bir hidrofobik zardan su buharı sağlayan ve sürükleyici kuvveti termal fark olan bir işlemdir. Hidrofobik zarın bir tarafına sıcak çözelti beslenirken, diğer tarafta serin ortam oluşturulur. Buhar, membrandaki sıcaklık farkından kaynaklanan kısmi basınç farkı nedeniyle membran gözeneklerinden geçmeye zorlanır [54]. Böylelikle su buharlaştırılarak süzüntü haline getirilmiş olur. Doğrudan temas membran distilasyonu, hidrofobik membranın doğrudan beslemeyi ve damıtığı ayırdığı en iyi konfigürasyondur. Bor giderimi için poly(vinylidene fluoride)membran kullanımı tercih edilir. Doğrudan temas membran distilasyonu yüksek başlangıç konsantrasyonunda bile (750 mg B/L) % 99,8 oranında giderim verimi göstermektedir. [55].

- Polimer Gelişmiş Ultrafiltrasyon Yöntemi

Bu metotta bor, suda bulunan polimerler ile kompleks oluşturur ve bu süreci takip eden filtrasyon ile borun tutunduğu polimerler giderilir. Bu yöntem nanofiltrasyona göre daha düşük basınçta işletilmesine rağmen daha yüksek akı ve daha yüksek ayırma giderimi gösterir [56]. Kullanılan polimerlerin omurgasında ya da yan zincirlerinde amin, amid, karboksilik asit, hidroksil, fosforik asit kuaterner amonyum tuzları ve sülfonik asit gibi, kirleticileri sulu çözeltiden temizleyebilecek bir veya birkaç fonksiyonel grup bulunabilir [57]. Yapılan çalışmalara göre giderimi etkileyen faktörler, sulu çözeltinin pH'ı, iyonik kuvvet, suda bulunan polimer konsantrasyonu ve polimerin kimyasal özellikleri olarak tespit edilmiştir.

- Adsorpsiyon Membran Filtrasyonu

Günümüzde, en iyi bor giderim yaklaşımlarından biri, mikro küre emiciler ve mikrofiltrasyon membranlarından oluşan hibrit sistemdir. Mikrofiltrasyonun çalışması için yüksek bir basınca ihtiyaç duymadığı ve membranların parçacıklar tarafından kirletilmeden kritik akı koşullarının altında çalışabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca,

yüzey alanını ve adsorpsiyon kinetik performanslarını arttıran ince küçük sorbentlerin kullanılma kabiliyetine bağlı olarak verimli bir yöntemdir [5]. Sürecin uygunluğunu ve performansını incelemek için çeşitli Adsorpsiyon Membran Filtrasyon sistemi geliştirilmiştir. [5], [59].

Adsorpsiyon membran filtrasyon sistemi beş adımdan oluşmaktadır. Bu sürece göre ilk adım bor giderim reçinesi ile borun tutulmasıdır. İkinci adım; borun tutunduğu bor giderim reçinesi ile suyun membran filtrasyonu ile birbirinden ayrılmasıdır. Borun asit kullanılarak bor giderim reçinesinden ayrılması üçüncü adımı oluşturur. Dördüncü adımda membran filtrasyonu kullanılarak bor ve bor giderim reçinesi birbirinden ayrılır. Beşinci ve son adımda ise baz kullanılarak bor giderim reçinesi tekrar kullanılabilir hale getirilir.

Adsorpsiyon membran filtrasyonu yöntemi aşınmayı ve küçük boyutlu dağılımı önlemek için ince parçacıklar ile çalışılmalıdır. Bununla birlikte, şu anda en çok kullanılan ticari adsorbent 300 ila 500 μm 'lik gözenek çapı aralığında üretilmiştir. Bu adsorbentlerin daha küçük boyutta öğütülmesi mümkün olmuştur, ancak bu durumda keskin kenarlar oluşmuş ve membran yüzeyinin zarar görmesine neden olmuştur [60]. Bu durum sistemin kararlılığı ve güvenilirliği konusundaki şüpheleri beraberinde getirir. Sistemde kullanılmaz üzere polimerik mikroküreler oluşturmak için; kristalizasyon, çöktürme, emülsiyon ya da süspansiyonun polimerizasyonu yöntemler kullanılabilir ancak parçacık boyutunu kontrol etmek için en etkili yol monomerlerin membran emülsifikasyonu ve ardından emülsiyon polimerizasyonu olarak görülmektedir. Bu yöntem Wolska ve Bryjak [48] tarafından vinilbenzil klorür-stiren-divinilbenzen monomerlerinden sentezlenen polimerik partiküle test edilmiştir. Üretilen sorbentler tekrar kullanılmak üzere asidik ve bazik solüsyona maruz kaldığında bile iyi bir bor gideriminin ve şekil stabilitesinin elde edildiği görülmüştür.

4. LABORATUVAR ÇALIŞMALARI

4.1. Atıksu Karakterizasyonu

Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğünden alınan, bor içeriği yüksek atıksuda Tablo 4.1’de verilen analizler yapılmış ve atıksu içeriği tespit edilmiştir.

Tablo 4.1: Atıksu karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Değer
B	mg/L	4700
Ca	mg/L	600
Na	mg/L	1120
SiO ₂	mg/L	33
Mg	mg/L	425
K	mg/L	30
Fe	mg/L	0.5
As	mg/L	2
Cl	mg/L	150
pH	-	7.7
İletkenlik	μS/cm	7810
KOİ	mg/L	200
AKM	mg/L	1000

4.2. Ca(OH)₂ ile Bor Giderimi

4.2.1. pH Etkisi

Ca(OH)₂ kullanımında optimum pH’ı tespit etmek amacıyla 200 ve 300 mL hacimdeki atıksu örneklerine farklı oranlarda Ca(OH)₂ ilave edilmiştir. Ca(OH)₂ ile

öktürme alışmaları hem katı Ca(OH)_2 hem de % 10'luk Ca(OH)_2 özeltisi ile gerçekleştirilmiştir (şekil 4.1).



şekil 4.1: Jar testi ile yapılan pH etkisi çalışmaları.

30 dakika aralıklarla numune alınarak 6 saat boyunca karıştırma yapılmıştır. Alınan numunelerde bor tayini yapılmış ve pH ölçölmüştür. Hem katı Ca(OH)_2 hem de çözelti ilavesinin hem pH hem de bor konsantrasyon değişimleri zamanla gözlenmiş dengeye ulaşma zamanları ve oluşan çamur miktarı belirlenmiştir. Gerçekleştirilen deneyler ve koşulları Tablo 4.2’de sunulmuştur.

Tablo 4.2: Zamana karşı pH ve bor değişiminin gerçekleştirildiği deney koşulları.

Numune Adı	Numune Hacmi (mL)	Başlangıç pH	Başlangıç Bor (mg/L)	Katı Ca(OH)_2 (g)	% 10 Ca(OH)_2 (mL)
B.103	300	7.92	4707	0.132	0
B.104	300	7.92	4707	0.804	0
B.105	300	7.92	4707	1.759	0
B.106	300	7.92	4707	2.922	0
B.107	300	7.92	4707	3.413	0
B.108	300	7.92	4707	3.627	0
B.109	200	7.92	4707	2.017	0.2
B.110	200	7.92	4707	2.043	0.6
B.111	200	7.92	4707	2.072	0.9
B.112	200	7.92	4707	2.091	1.2
B.113	200	7.92	4707	2.112	1.8
B.114	200	7.92	4707	2.071	2

Bir sonraki aşamada, kademeli çöktürmenin bor giderim verimine ve kireç sarfiyatına olan etkisi çalışılmıştır. Burada temel olarak pH 8.5-9.0 aralığında mevcut negatif yüklü bor polimerlerinin çöktürülmesi sonrasında ise, pH arttırılarak kalsiyum borat olarak çöktürülmesi hedeflenmiştir. Bunun test edilmesi için atıksu numunesinden iki örnek alınarak birincisinin pH'ı % 10'luk Ca(OH)_2 ile 8.5'a getirilmiş ve 2 saatlik karıştırma ve 1 saatlik çöktürme sonrası numune alınarak bor analizi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında sıvı faz katıdan ayrılarak pH 10.5 e getirilerek 2 saatlik karıştırma ve 1 saatlik çöktürme gerçekleştirilmiştir. Diğer numune ise % 10'luk Ca(OH)_2 ile pH'ı doğrudan 10.5'e getirilmiş, 2 saat karıştırılarak 1 saat çökmesi beklenmiştir. Çalışma iki tekrarlı yapılmış olup, elde edilen numuneler için bor analizleri gerçekleştirilmiştir.

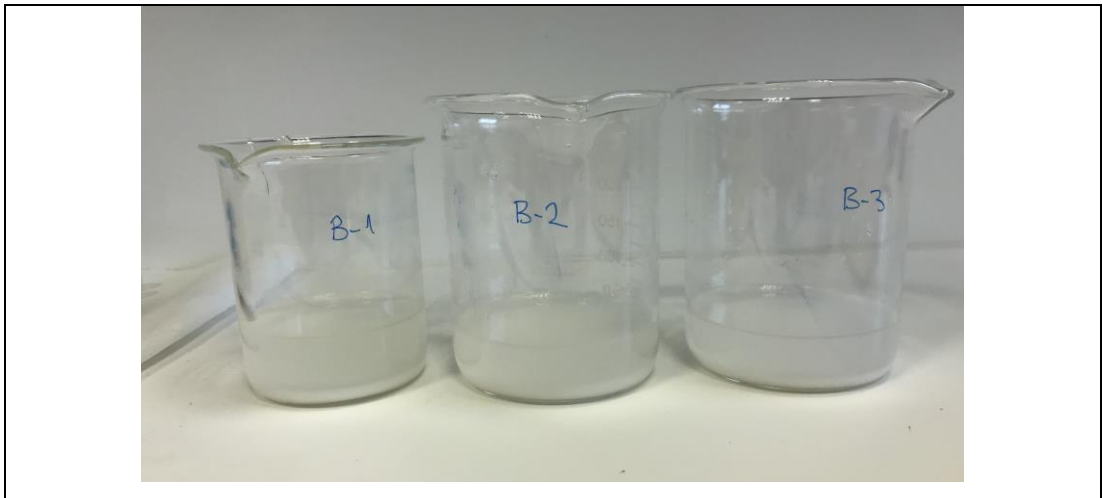
Kireç çözünürlüğünün sınırlı olması nedeniyle bor giderimini sağlamak amacıyla başka bir kalsiyum kaynağı kullanılarak bor giderimi sağlanıp sağlanamayacağını gözlemlemek amacıyla Ca(OH)_2 ile CaCl_2 çözeltisi kombinasyonu ile çalışmalar yapılmıştır. İki set olarak tasarlanan çalışmaların ilkinde pH öncelikle % 10 Ca(OH)_2 çözeltisi kullanılarak 8.5'e ve sonrasında 6 N'lik NaOH çözeltisi ile 11'e yükseltilmiştir. Çözeltiye daha sonra 4, 8 ve 15 mL % 10'luk CaCl_2 çözeltisi ilave edilmiştir. İkinci sette ise pH % 10 Ca(OH)_2 çözeltisi kullanılarak 9'a ve sonrasında

6 N'lık NaOH çözeltisi ile 11'e yükseltilmiştir. Çözeltiye daha sonra 4,8, ve 15 mL % 10'luk CaCl_2 çözeltisi ilave edilmiştir.

4.2.2. H_2O_2 Etkisi

Borun kalsiyum veya baryum ile çöktürülebilmesi için negatif yüke sahip olması gerekmektedir. Ancak, borik asidin pKa değeri 9.2 olduğundan sadece yüksek pH değerlerinde ($\text{pH} > 10$) negatif yüklü borat dominant tür olabilmektedir. Su içinde bulunan yüksek miktardaki borik asit atıksuyu tamponladığından pH'nın yukarı çıkartılması için oldukça fazla baz kullanılmakta olup prosesin uygulanabilirliğini etkilemektedir. Bu nedenle borik asidin öncelikle peroksit ile reaksiyona girmesi ve negatif yüklü kompleksler oluşturulması hedeflenmiştir.

H_2O_2 etkisini gözlemlemek amacıyla atıksu numunelerine üç farklı oranda H_2O_2 ilavesi yapılmıştır. Atıksuyun molarite cinsinden bor konsantrasyonuna karşılık yapılan H_2O_2 ilavelerinin oranı 1:0.5, 1:1 ve 1:2 olarak kararlaştırılmış ve H_2O_2 ilavesinin ardından 1 saat boyunca karıştırma yapılmıştır. 3 farklı oranda hazırlanan atıksulardan 50 mL hacimli örnekler alınarak pH'ı % 10'luk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile 8, 8.5 ve 9'a yükseltilmiştir. Yarım saatlik karıştırmadan sonra elde edilen karışım çöktürülerek üst fazdan alınan numunede bor analizi yapılmıştır (Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4). Ayrıca H_2O_2 ilave edilmeksizin, pH % 10'luk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi ile yükseltilerek bir kontrol çalışması da yapılmıştır.



Şekil 4.2: 1:0.5 oranında sırasıyla pH 8, 8.5 ve 9 değerlerinde H_2O_2 çalışması.



Şekil 4.3: 1:1 oranında sırasıyla pH 8, 8.5 ve 9 değerlerinde H_2O_2 çalışması.



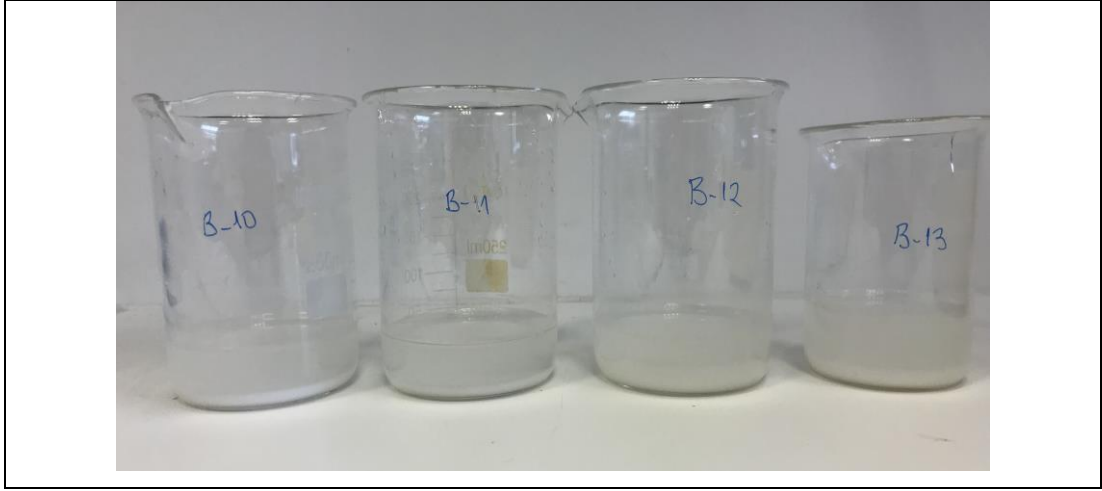
Şekil 4.4: 1:2 oranında sırasıyla pH 8, 8.5 ve 9 değerlerinde H_2O_2 çalışması.

4.3. $BaCl_2$ ile Bor Giderimi

4.3.1. H_2O_2 Etkisi

Atıksu numunelerine iki farklı B: H_2O_2 oranında ve farklı pH'larda denemeler gerçekleştirilmiştir. 50 mL hacminde numune alınarak ve 1:1 ve 1:2 oranlarında H_2O_2 ilaveleri yapılarak 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Numunelerin pH değerleri sırasıyla

8.5, 9 ve 10 olana kadar 1 N NaOH ilave yapılmış ve pH sabitlenene kadar karıştırma yapılmıştır. Ayrıca pH'da değişiklik yapılmadan bir kontrol numunesi ile de çalışma yapılmıştır (Şekil 4.5, Şekil 4.6). Numunelere 3 g BaCl₂ eklenerek bir saat karıştırılmış ve 1 saat boyunca çökmesi beklenmiş ve üst fazda bor analizi yapılmıştır.



Şekil 4.5: 1:1 oranında sırasıyla orjinal pH, pH 8.5, pH 9 ve pH 10 değerlerinde H₂O₂ ve BaCl₂ çalışması.



Şekil 4.6: 1:2 oranında sırasıyla orjinal pH, pH 8.5, pH 9 ve pH 10 değerlerinde H₂O₂ ve BaCl₂ çalışması.

4.3.2. pH Etkisi

Baryum etkisini kontrol etmek amacıyla H_2O_2 ilavesi gerçekleştirilmeden sadece baryum kullanılarak bor giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Öncelikle sabit pH'da farklı baryum konsantrasyonlarının giderime olan etkisinin belirlenmesi amacı ile numuneye 3, 5 ve 7 g/L baryum ilave edilerek ve aynı pH değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Alınan numunelere baryum ilave edildikten sonra suyun pH'sı (pH_0) ölçülmüş ve 1 N NaOH ile pH'sı 8.5'a ayarlanmış ve 2 saat karıştırma işleminden sonra 2 saat çöktürmeye bırakılmıştır. Üst fazdan alınan numunelerde bor konsantrasyonu ölçülmüştür.

Bir sonraki çalışmada ise, 3 g/L $BaCl_2$ ilave edilen numunelerin pH'ı 1 N NaOH kullanılarak 8, 8.5 ve 9'a getirilerek 1 saat boyunca karıştırılmış ve bor analizi yapılmıştır.

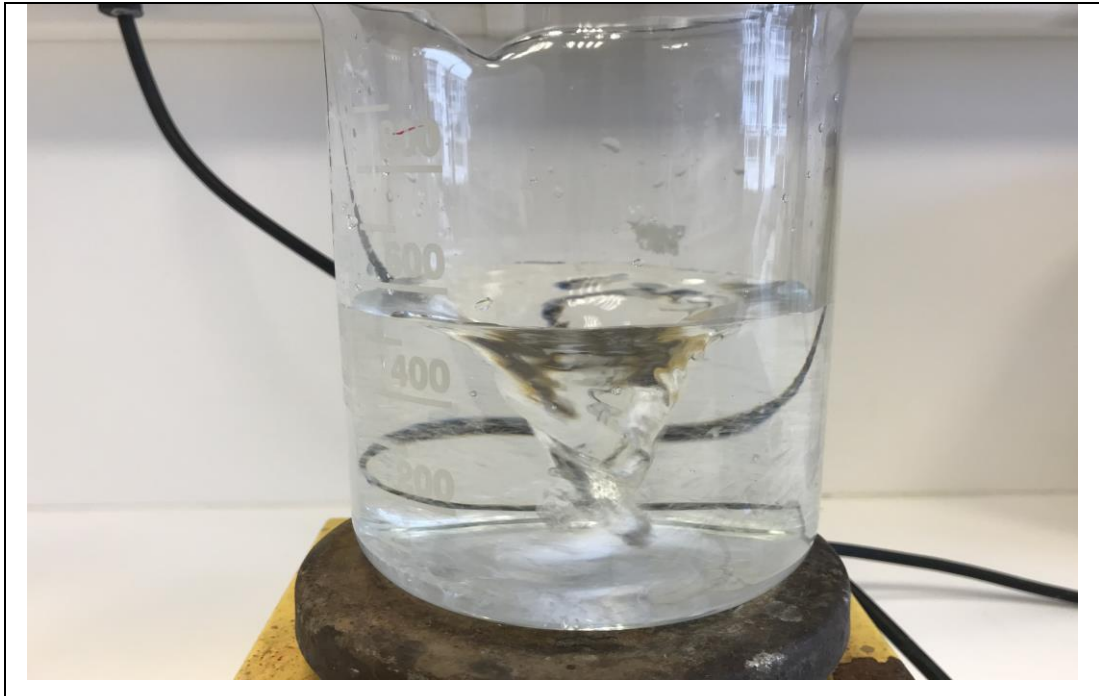
4.4. $Fe(OH)_3$ ile Bor Giderimi

Kireç ile çöktürme çalışmalarında elde edilen bor giderim veriminin artırılıp artırılamayacağını görmek amacıyla $Fe(OH)_3$ ile çöktürme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Atıksu numunesinden alınan örneklerle 5, 10 ve 20 g/L $Fe(OH)_3$ ilave edilmiş ve pH'ı $Ca(OH)_2$ ile 9.5 ve 10'a ayarlanarak ve 2 saat karıştırılmıştır. 2 saat çökmesi beklenerek bor analizi yapılmıştır. Ayrıca reaksiyon süresini tespit etmek amacıyla 20 g/L $Fe(OH)_3$ ilavesi yapılan numunenin pH'ı $Ca(OH)_2$ ile 10'a yükseltilerek ve 1 saat, 2 saat ve 4 saatlik karışırtmalar yapılmış ve bor konsantrasyonu tespit edilmiştir.

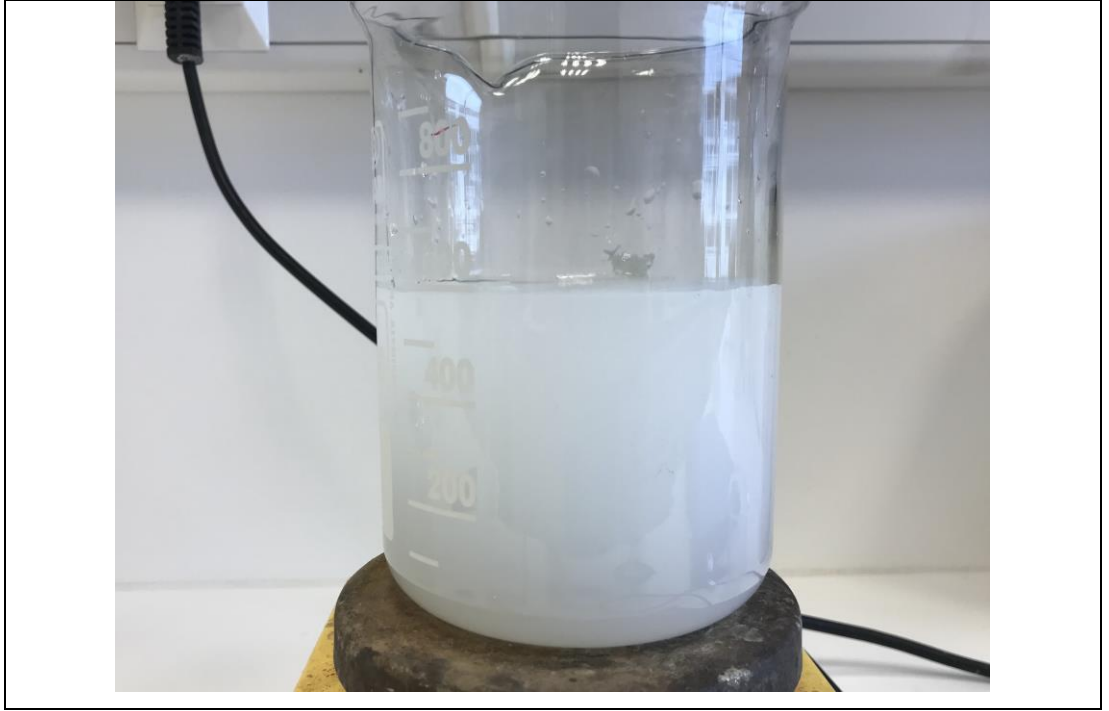
4.5. $Al(OH)_3$ ile Bor Giderimi

Kireç ile çöktürme çalışmalarında elde edilen bor giderim veriminin artırılıp artırılamayacağını görmek amacıyla bu sefer $Fe(OH)_3$ yerine $Al(OH)_3$ ile çöktürme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle katı $AlSO_4$ çok miktarda su ile karıştırılmıştır. Çözelti berrak hale gelene kadar su eklenmiş (Şekil 4.7) ve arkasından pH'ı 5.5'e getirilmiştir. pH değeri yükseldikçe berrak çözeltinin beyaz bir macun

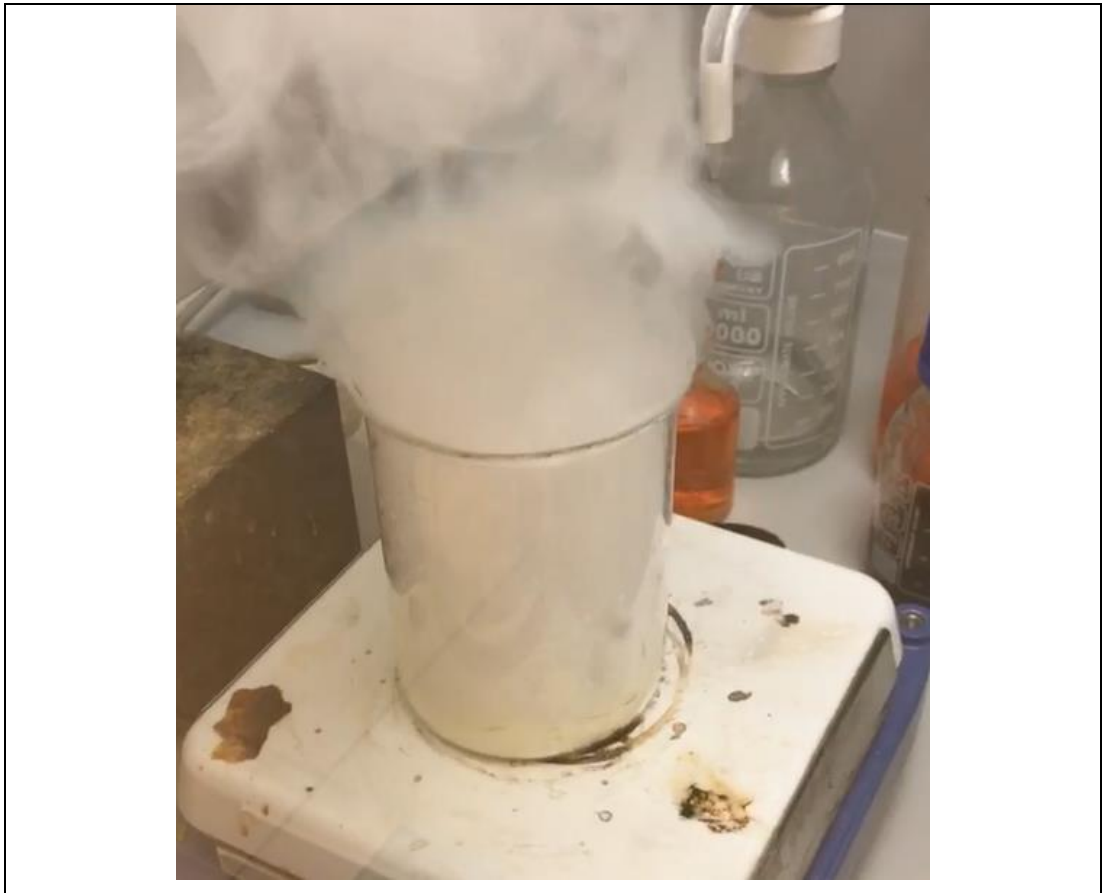
kıvamını aldığı görülmüştür (Şekil 4.8). Bu çalışma için AlCl_3 de kullanılmış ancak sulu çözelti hazırlanma aşamasında yoğun Cl_2 gazı açığa çıkması sebebiyle çalışmalar devam ettirilememiştir (Şekil 4.9). Elde edilen madde kaba filtreden süzölmüş ve süzölen madde bol su ile yıkanarak SO_4 giderimi sağlanmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır (Şekil 4.10). Kuru Al(OH)_3 ezilerek toz haline getirilmiştir. Atıksu numunesinden alınan örneklere 5, 10 ve 20 g/L olacak şekilde elde edilen Al(OH)_3 'den ilave edilmiş ve pH'ı Ca(OH)_2 ile 9.5 ve 10'a ayarlanarak ve 2 saat karıştırılmıştır (Şekil 4.11, Şekil 4.12). 2 saat çökmesi beklenerek bor analizi yapılmıştır. Ayrıca reaksiyon süresini tespit etmek amacıyla 20 g/L Al(OH)_3 ilavesi yapılan numunenin pH'ı Ca(OH)_2 ile 10'a yükseltilerek ve 1 saat, 2 saat ve 4 saatlik karışırtmalar yapılmış ve bor konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.13).



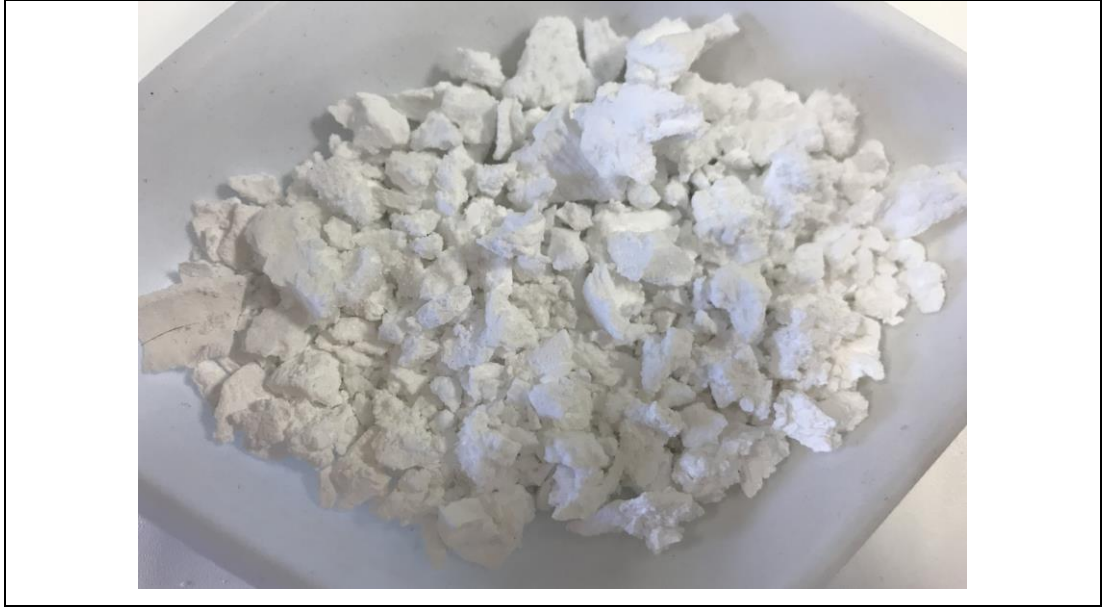
Şekil 4.7: AlSO_4 sulu çözeltisi ve hedeflenen berraklık.



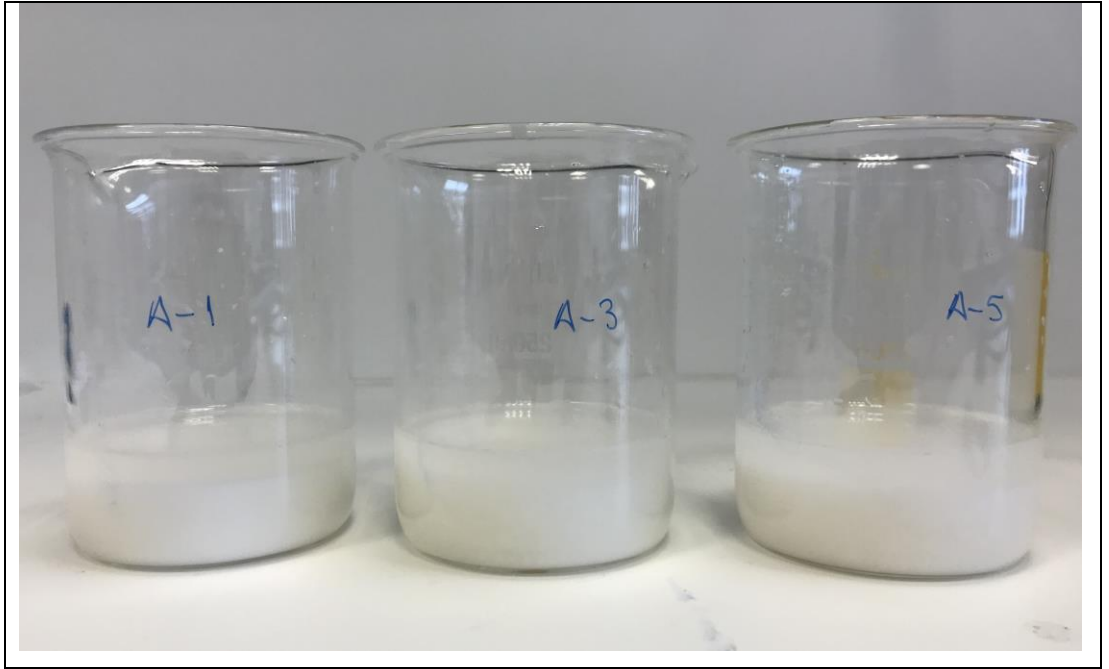
Şekil 4.8: AlSO_4 sulu çözeltisinin pH değerinin düşürülmesi.



Şekil 4.9: AlCl_3 kullanılarak $\text{Al}(\text{OH})_3$ eldesi.



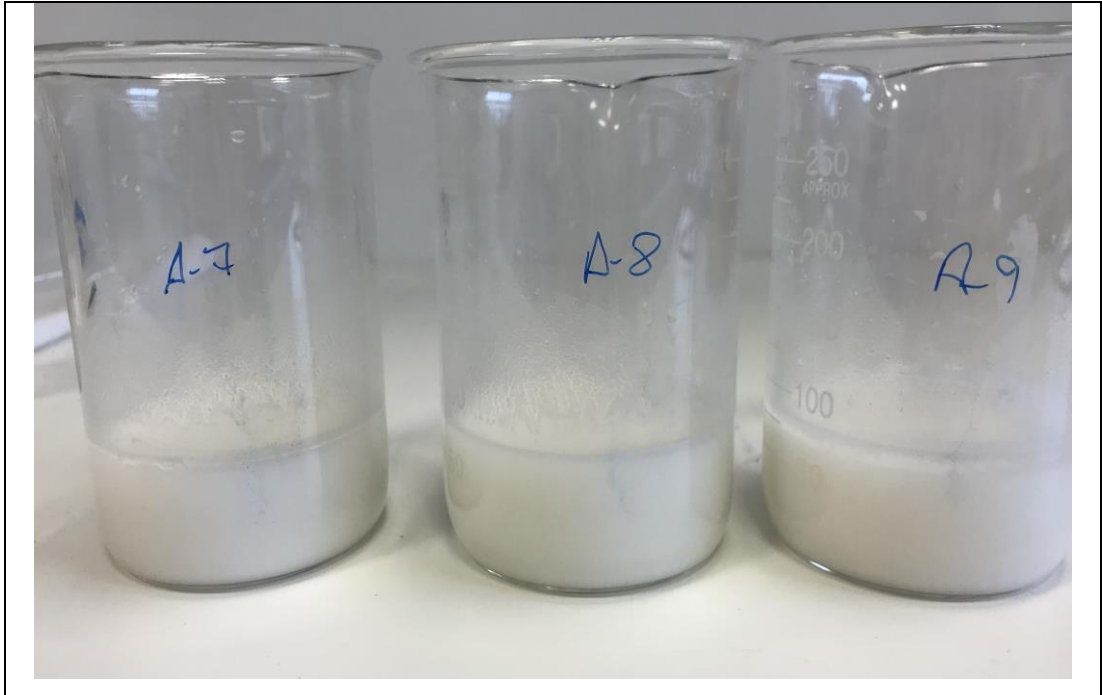
Şekil 4.10: Elde edilen $\text{Al}(\text{OH})_3$.



Şekil 4.11: Sırasıyla 5, 10 ve 20 g/L $\text{Al}(\text{OH})_3$ ilavesi yapılarak pH değeri 9'a yükseltlen numuneler.



Şekil 4.12: Sırasıyla 5, 10 ve 20 g/L $\text{Al}(\text{OH})_3$ ilavesi yapılarak pH değeri 10.5'e yükseltlen numuneler.



Şekil 4.13: 20 g/L $\text{Al}(\text{OH})_3$ ilavesi yapılarak pH değeri 10'a getirilerek sırasıyla 1 saat, 2 saat ve 4 saat karıştırılan numuneler.

4.5.1. Al(OH)₃ Geri Kazanımı ve Yeniden Kullanımı

Al(OH)₃'ün tekrar kullanılıp kullanılmayacağının araştırılması amacıyla öncelikle Ca(OH)₂ ile ön çöktürmesi gerçekleştirilen atıksuya 20 g/L Al(OH)₃ ilave edilmiş ve pH 10.5'de, bir saatlik adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra suyun pH değeri 6 N H₂SO₄ ile farklı değerlere ayarlanarak 20 dakikalık bir reaksiyon gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sonucunda bor analizi yapılmıştır. Ardından çözeltiye geçen borun tekrar adsorpsiyonu çalışılmış ve çözeltinin pH değeri 6N NaOH ile yükseltilerek 20 dakikalık reaksiyon sürelerinde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Al(OH)₃'e tutulan borun düşük pH değerlerinde çözeltiye geçtiği tespit edildikten sonra daha detaylı bir çalışma planlanmıştır. Öncelikle 200 mL numunede bor adsorpsiyonu yapılarak ve % 87.5 oranında (175 mL) oluşan sıvı faz, çamur çöktürülerek alınmıştır. Kalan çamurun üzerine 50 mL su ilave edilerek çözeltinin pH'ı 4.5'e düşürülerek 1 saat boyunca karıştırma yapılmıştır. Karıştırma sonrasında numune süzülerek katı matris suyla yıkanmış ve katı üzerine 200 mL numune ilave edilerek pH'ı NaOH kullanılarak 10.2 ye yükseltilmiştir. 1 saat boyunca karıştırılan numuneden her aşamada örnek alınmış ve bor analizi gerçekleştirilmiştir.

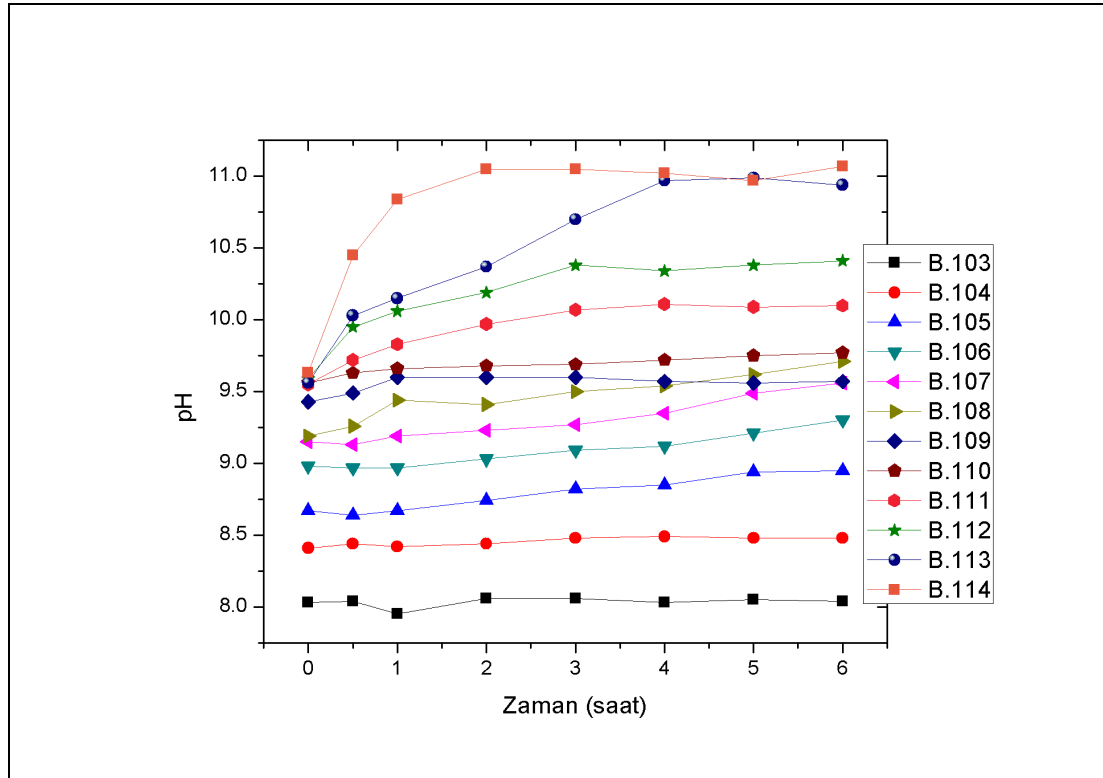
Borun adsorbe edildikten sonra pH'ının düşülmesi ile desorbe olduğu görüldükten sonra yeniden kullanılabilirliğini görmek amacıyla çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalarda bor içeriği Ca(OH)₂ ile düşürülen atıksu kullanılmıştır. Başlangıç bor konsantrasyonu 456 mg/L olan ön çöktürme yapılmış atıksuya 20g/L Al(OH)₃ ilavesi yapılmış ve pH değeri NaOH kullanılarak 10.5'e yükseltilerek ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon şartları sağlanmıştır. .

5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Ca(OH)_2 ile Bor Giderimi

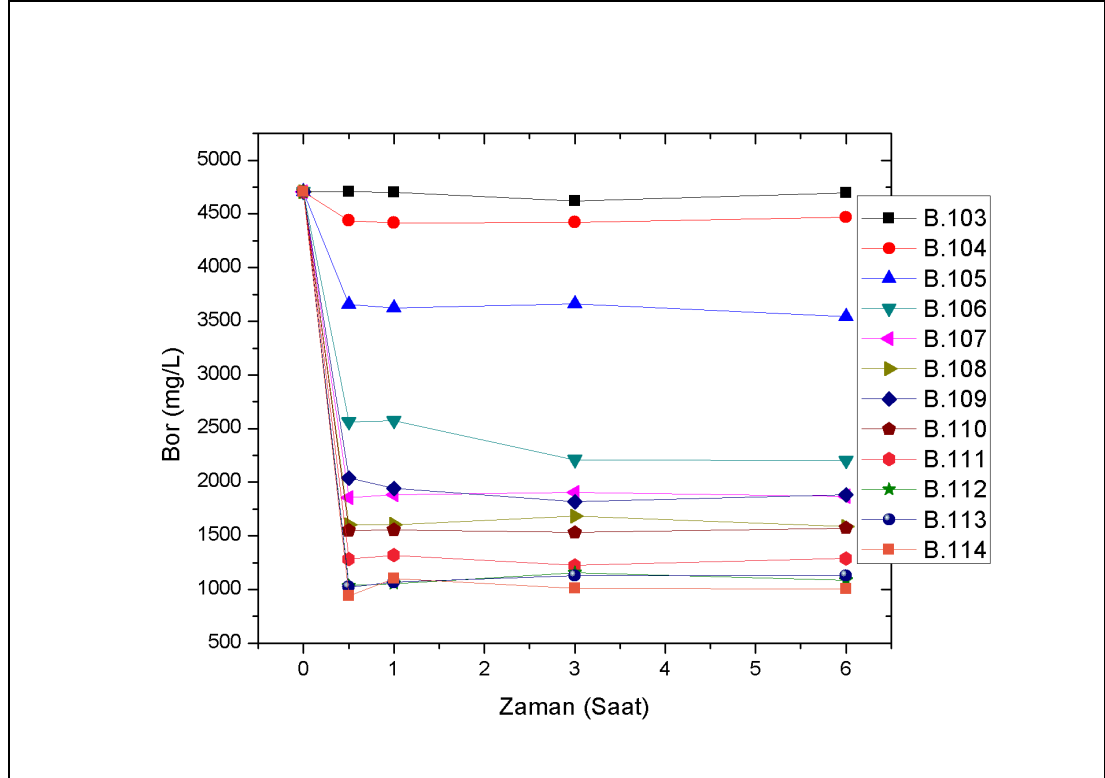
5.1.1. pH Etkisi

6 saatlik çalışma sırasında 30 dakika aralıklarla alınan numunelerin pH değişimleri Şekil 5.1’de verilmiştir. % 10 Ca(OH)_2 çözeltisi ilavesinde pH değişimi hızlı gerçekleşirken, katı Ca(OH)_2 ilave edildiğinde, homojenizasyon zaman aldığından pH sabitlenme süresinin daha uzun olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Şekil 5.1’de görüldüğü gibi pH değişiminin çoğunlukla 2 saatte tamamlanarak, numunelerin pH değerlerinin sabitlendiği görülmüştür.



Şekil 5.1: Kireç ilavesi ile numune pH'nın zamanla değişimi.

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi 30 dakika aralıklarla alınan numunelerde yapılan bor analizlerine göre; bor konsantrasyonundaki değişiklikler 30 dakika ile 2 saat arasında küçük değişiklikler gösterirken, tamamen dengeye ulaşması 2 saat sürmüştür.



Şekil 5.2: Bor konsantrasyonunun zamanla değişimi.

İşlem görmemiş numunenin bor konsantrasyonu 4700 mg/L iken, çalışma sonucunda pH değerine göre 1000 mg/L ve 4000 mg/L aralığına kadar düşüş göstermiştir. pH değerinin 9.5’in altında olduğu çalışmalarda bor giderim veriminin düşük olduğu ancak pH yükseldikçe giderim veriminin hızlı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Minimum bor konsantrasyonu pH 10.5-11.0 aralığında görülmüştür. Bu pH aralığında bor konsantrasyonu 1000 mg/L-1200 mg/L aralığına kadar düşüş göstermiştir.

Altı saatlik karıştırma işleminden sonra numuneler 3 saat çöktürülerek çamur hacimleri tespit edilmiştir. Tablo 5.1’de görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde çamur oluşu gözlenmemiş ya da çok az miktarda çamur oluşmuştur. pH değeri yükseldikçe % 30 oranında çamur oluştuğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.1: Kireç çöktürme sonucu oluşan çamur miktarları.

Numune Adı	Son pH değeri	Hacim, mL	Son Hacim, mL	Çamur Hacmi, mL
B.103	8.04	300	300	0
B.104	8.47	300	300	0
B.105	8.77	300	275	25
B.106	9.47	300	260	40
B.107	9.54	300	250	50
B.108	9.68	300	250	52
B.109	9.56	200	180	20
B.110	9.70	200	180	20
B.111	9.97	200	150	50
B.112	10.61	200	150	50
B.113	10.58	200	140	60
B.114	11.10	200	140	60

Kademeli çöktürme çalışması için yapılan tek kademeli ve iki kademeli bor giderim çalışmalarının sonuçları Tablo 5.2’de verilmiştir. Burada temel olarak pH 8.5-9.0 aralığında mevcut negatif yüklü bor polimerlerinin çöktürülmesi sonrasında ise, ikinci çökeltimin pH arttırılarak kalsiyum borat olarak gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.

Tablo 5.2: Kademeli ve doğrudan çöktürmenin bor giderimine etkisi.

Çöktürme Tipi	pH ₀	Numune Hacmi,mL	%10 Ca(OH) ₂ , mL	pH	Bor, mg/L	Toplam Sarfiyat, mL Ca(OH) ₂ /L
1. TEKRAR						
Kademeli	7,81	100	2,35	8,68	2706	109,43
	8,68	96	8,25	10,51	1352	
Doğrudan	7,81	100	11,7	10,51	1170	117
2. TEKRAR						
Kademeli	7,97	250	8,18	8,51	2727	110,29
	8,61	220	17,06	10,48	915,5	
Doğrudan	7,97	250	28,4	10,43	897,3	113,6

2 kademeli çöktürme çalışmasının ilk denemesinde; ilk kademede pH 8.65’de başlangıç konsantrasyonu olan 4815 mg/L’den 2706 mg/L’ye düşerken, ikinci kademede ise 1352 mg/L seviyesine düşmüştür. Doğrudan (tek kademede) çöktürme işleminin ilk denemesinde ise bor konsantrasyonu 1170 mg/L seviyesine düşmüştür. Daha yüksek hacimle gerçekleştirilen ikinci tekrarda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçlar sayısal olarak değişiklik gösterse de kademelerin verimleri karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. 2 kademeli çöktürmede son bor konsantrasyonu 916 mg/L iken doğrudan (tek kademeli) çöktürmede bu değer 897 mg/L’ye kadar düşmüştür. Kireç sarfiyatlarına bakıldığında kademeli ve kademesiz çöktürme arasında önemli bir fark olmadığı görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında tek kademeli çöktürmenin kireç çöktürme prosesi için uygun olacağı sonucuna ulaşılmıştır.

Kalsiyum kaynağının değiştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmaların sonucu Tablo 5.3’de verilmiştir. Kalsiyum konsantrasyonunu artırılmasına rağmen bor konsantrasyonunun 900 mg/L’nin altına inmediği görülmüştür. Sonuçlar kalsiyum boratın çözünürlüğünün 900-1000 mg/L seviyelerde olduğunu ve Ca(OH)₂ ile çöktürme prosesi ile en fazla bu seviyelerde bor konsantrasyonlarına düşüleceği tespit edilmiştir.

Tablo 5.3: Borun kireç ile çöktürülmesinde CaCl_2 ilavesinin etkisi.

Numune Adı	Ca(OH)_2 mL	pH	NaOH , mL	pH	CaCl_2 , mL	Bor mg/L
BC.1	13.65	9	3.45	11	4	1599
BC.2	13.65	9	3.45	11	8	1348
BC.3	13.65	9	3.45	11	15	1263
BC.4	11.21	8.5	3.78	11	4	2787
BC.5	11.21	8.5	3.78	11	8	1452
BC.6	11.21	8.5	3.78	11	15	928

5.1.2. H_2O_2 Etkisi

H_2O_2 ilavesi etkisinde yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 5.4'te verilmiştir. En düşük peroksit konsantrasyonu olan 1:0.5 oranında çıkış bor konsantrasyonları pH 8 ve 8.5'de sırasıyla 3246 mg/L ve 2237 mg/L'dir. En iyi verim pH 9.5'da gözlenmiş ve çıkış konsantrasyonu 1400 mg/L'ye düşmüştür. Bor: H_2O_2 oranının artırılması atıksuyun pH'ını düşürmektedir. Suyun asiditesinin artması sonucu aynı pH değerine ulaşmak için ilave edilmesi gereken Ca(OH)_2 miktarında önemli artışlar olmaktadır. Örneğin B: H_2O_2 oranının 1:0.5 olduğu numunede; pH 9'a ulaşmak için % 10'luk kireç çözeltisinden 9.5 mL gerekirken, B: H_2O_2 oranının 1:2 olduğu numunede 23.25 mL Ca(OH)_2 ilavesi yapılmıştır. Bu durumda H_2O_2 ve Ca(OH)_2 miktarının oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu seviyelerde kimyasal madde kullanımı tercih edilmeyecektir.

Tablo 5.4: H₂O₂ ilavesi ile yapılan çalışmaların sonuçları.

Numune No	Bor: H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ sonrası pH	Eklenen Ca(OH) ₂ (mL)	Ca(OH) ₂ sonrası pH	Giriş Bor (mg/L)	Çıkış Bor (mg/L)
B-1	1:0.5	7.05	5	8	4815	3246
B-2	1:0.5	7.05	8.35	8.5	4815	2237
B-3	1:0.5	7.05	9.5	9	4815	1401
B-4	1:1	6.70	7.5	8	4815	2332
B-5	1:1	6.70	10.5	8.5	4815	1876
B-6	1:1	6.70	12	9	4815	1457
B-7	1:2	6.18	13.75	8	4815	1620
B-8	1:2	6.18	20.25	8.5	4815	1183
B-9	1:2	6.18	23.25	9	4815	1458,9

Peroksit kullanılmadan çözeltinin pH'ı 9.5'e ayarlanıp benzer bir deney gerçekleştirilmiştir. pH ayarlaması için % 10'luk Ca(OH)₂ çözeltisinden 12.4 mL kullanılmıştır. Çıkış bor konsantrasyonu ise 1322 mg/L olarak tespit edilmiştir. Ayrıca numune pH'ının NaOH ile yükseltildiği ve kalsiyum kaynağı olarak CaCl₂ kullanılan bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada pH 8.5'e kadar çalışılmış ancak çıkış konsantrasyonlarının 2500 mg/L üzerinde olduğu görülmüştür.

Yapılan çalışmalar ışığında peroksit ilavesi yapılmadan göreceli olarak düşük pH'larda (pH<9.5) çöktürmenin verimsiz olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca atıksuyun tamponlama kapasitesinin çok yüksek olduğu, pH ayarlaması için oldukça yüksek oranda baz kullanılması gerektiği tespit edilmiştir.

5.2. BaCl₂ ile Bor Giderimi

5.2.1. H₂O₂ Etkisi

İki farklı B:H₂O₂ oranında ve farklı pH'larda gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları Tablo 5.5'de verilmiştir. Buna göre, H₂O₂ ilavesinin atıksuyun pH'ını önemli oranda düşürdüğü ve bu pH'da baryum ile giderim olmadığı tespit edilmiştir. pH'ın

8.5 olduğu çalışmalarda yüksek pH değerlerine göre daha iyi giderim elde edildiği görülmektedir. Bunun farklı pH'larda oluşan farklı tür komplekslerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak bor giderim verimleri yapılan diğer çalışmalara göre oldukça düşüktür. Bunun temel sebebinin suya ilave edilen baryum konsantrasyonunun düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İlave edilen baryum bor ile çökelme reaksiyonunun stokiyometrisinden hesaplanmış olup atıksudaki kompleks stokiyometrisi ve sülfat varlığı göz ardı edilmiştir.

Tablo 5.5: Bor ve peroksit komplekslerinin baryum ile çöktürülmesi.

Numune No	Bor: H ₂ O ₂ Oranı	pH	Numune Bor miktarı (mg/L)	Çalışma Sonrası Bor Miktarı (mg/L)
B_10	1:1	4.82	4815	3866
B_11	1:1	8.5	4815	1432.3
B_12	1:1	9	4815	1710.6
B_13	1:1	10	4815	2540
B_14	1:2	4.41	4815	3831
B_15	1:2	8.5	4815	1484
B_16	1:2	9	4815	2254
B_17	1:2	10	4815	2364

5.2.2. pH Etkisi

Baryum ile çöktürmede H₂O₂ ilavesinin bor giderim seviyelerinde istenen seviyelere ulaşmaması sebebiyle yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 5.6'da verilmiştir. Numunelerdeki bor miktarları yalnızca NaOH ilavesiyle pH yükseltilerek 4815 mg/L'den 3400 mg/L seviyelerine düşürülmüştür. Sadece baryum ile elde edilen giderim yaklaşık % 30 seviyesinde olup, peroksit uygulanan çalışmalardan daha düşük olarak bulunmuştur.

Tablo 5.6: Baryum konsantrasyonunun bor giderimine etkisi.

BaCl₂ (g/L)	pH₀	1N NaOH (mL)	pH_s	Bor (mg/L)
3	6.76	8.14	8.5	3469
5	6.58	8.18	8.5	3336
7	6.32	8.32	8.5	3435

Sabit baryum ilavesi ile farklı pH'larda yapılan çalışmanın sonuçları Tablo 5.7'de görülmektedir.

Tablo 5.7: Baryum ile bor gideriminde pH'nın etkisi.

BaCl₂ (g/L)	pH₀	1N NaOH (mL)	pH_s	Bor (mg/L)
3	6.8	5.33	8	3334
3	6.8	7.75	8.5	3103
3	6.8	9.24	9	3162
3	6.8	10.72	9.5	2942

Baryum ile yapılan çalışmalarda bor giderim veriminin kalsiyumla yapılan çalışmalara kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. Daha yüksek pH'larda baryum denemeleri hem baryumun toksik olması hem de maliyetinin yüksek olması nedeniyle gerçekleştirilmemiştir. Yüksek miktarda oluşacak baryum borat çamurun tehlikeli atık kapsamında değerlendirilecek olması ve maliyetlerin yüksekliği prosesin uygulanabilirliğini mümkün kılmamaktadır.

5.3. Fe(OH)₃ ile Bor Giderimi

Fe(OH)₃ ile bor giderim çalışmalarının sonuçları Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.8: Fe(OH)₃ ilavesinin bor giderimine etkisi.

Numune Adı	Fe(OH) ₃ (g/L)	pH	Başlangıç Bor (mg/L)	Son Bor (mg/L)
F.0	-	10.5	2873	1090
F.1	5	9	2873	1164.3
F.2	5	10.5	2873	911.6
F.3	10	9	2873	1181.4
F.4	10	10.5	2873	893.9
F.5	20	9	2873	1147
F.6	20	10.5	2873	760.3

Görüldüğü gibi pH 9’da bor konsantrasyonu 1150 mg/L seviyesine kadar düşmektedir. pH 9’da bor giderim oranının genel olarak ilave edilen Fe(OH)₃ miktarına bağlı olmadığı görülmüştür. Ancak pH 10.5’de durum farklılık göstermektedir. pH 10.5 değerinde ilave edilen Fe(OH)₃ miktarı arttıkça bor giderim verimi yükselmektedir. Yalnızca Ca(OH)₂ ilavesi ile pH’ın 10.5’e çıkarıldığı durumda elde edilen en düşük bor konsantrasyonu 1090 mg/L iken 20 g/L Fe(OH)₃ varlığında bu değer 760.3 mg/L’ye düşürülebilmektedir. Benzer bir çalışma reaksiyon denge süresinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. 20 g/L Fe(OH)₃ kullanılarak 1090 mg/L bor içeren (kireçle pH 10.5 de çöktürme sonrası) numunelerin zamana bağlı bor konsantrasyonları Tablo 5.9’da verilmiştir.

Tablo 5.9: Fe(OH)₃ ile bor gideriminde reaksiyon zamanının etkisi.

Numune Adı	Reaksiyon Süresi (saat)	Fe(OH) ₃ (g/L)	pH	Bor (mg/L)
F.7	1	20	10.5	752.4
F.8	2	20	10.5	736.1
F.9	4	20	10.5	745.1

Görüldüğü gibi reaksiyon süresinin bor giderim verimi üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.

5.4. Al(OH)₃ ile Bor Giderimi

Al(OH)₃ ile bor giderim çalışmalarının sonuçları Tablo 5.10’da verilmiştir.

Tablo 5.10: Al(OH)₃ ilavesinin bor giderimine etkisi.

Numune Adı	Al(OH) ₃ (g/L)	pH	Başlangıç Bor (mg/L)	Son Bor (mg/L)
A.0	-	10.5	2873	1090
A.1	5	9	2873	1159
A.2	5	10.5	2873	929.9
A.3	10	9	2873	1016
A.4	10	10.5	2873	762.2
A.5	20	9	2873	995.7
A.6	20	10.5	2873	635.4

pH 9’da Al(OH)₃ ilave edilmesi durumunda bor konsantrasyonu 930 mg/L’ye düşülmüştür. pH 9.0’da bor giderim veriminin ilave edilen Al(OH)₃ miktarından bağımsız olduğu görülmüştür. Ancak pH 10.5’de ilave edilen Al(OH)₃ miktarı arttıkça bor giderim veriminin artış gösterdiği görülmüştür. Yalnızca Ca(OH)₂ kullanılarak pH değerinin 10.5’e çıkarıldığı durumda gözlemlenen en düşük bor konsantrasyonu 1090 mg/L iken 20 g/L Al(OH)₃ varlığında 635 mg/L seviyesine düştüğü görülmüştür. Benzer bir çalışma reaksiyon denge süresinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. 20 g/L Al(OH)₃ kullanılarak 1090 mg/L bor içeren (kireçle pH 10.5 de çöktürme sonrası) numunelerin zamana bağlı bor konsantrasyonları Tablo 5.11’de verilmiştir. Görüldüğü gibi 20 g/L Al(OH)₃ varlığında reaksiyon süresi belirgin bir fark yaratmamıştır.

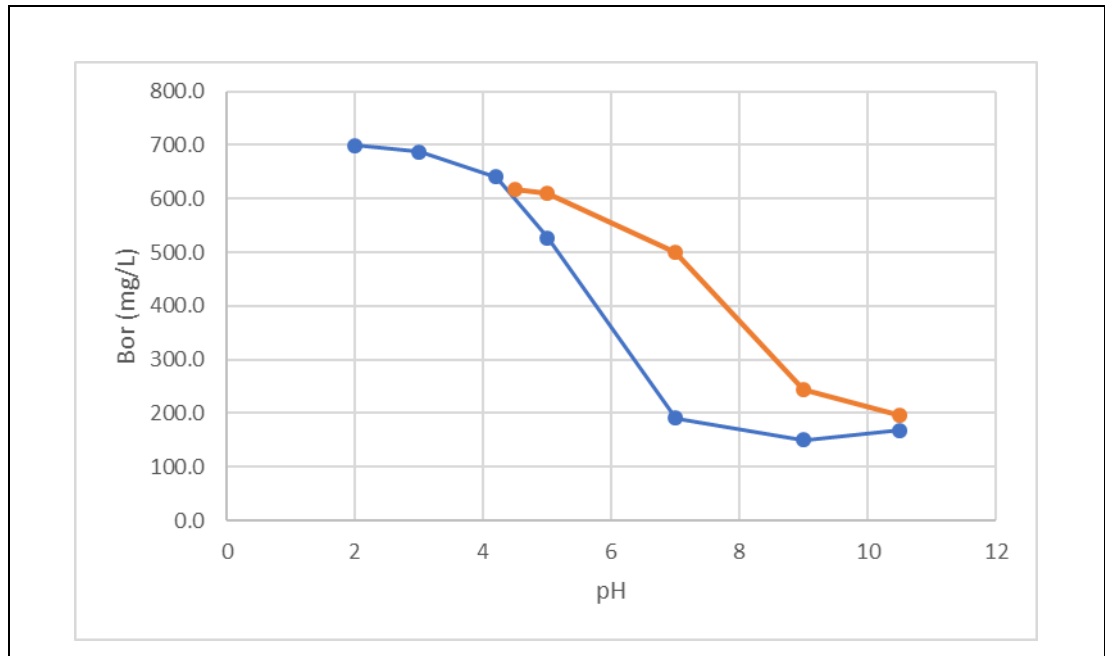
Tablo 5.11: $\text{Al}(\text{OH})_3$ ile bor gideriminde reaksiyon zamanının etkisi.

Numune Adı	Reaksiyon Süresi (saat)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (g/L)	pH	Bor (mg/L)
A.7	1	20	10.5	542.5
A.8	2	20	10.5	493.5
A.9	4	20	10.5	486.4

$\text{Al}(\text{OH})_3$ ün bor giderimindeki etkinliği yukarıda verilen deneylerde gösterilmiştir. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ün kireç çöktürme sonrası bor konsantrasyonunu 1000 mg/L'den 500 mg/L'nin altına düşürebilecek etkin bir metot olduğu tespit edilmiştir. Ancak bu proseste yüksek çamur oluşumu öngörülmüş ve bu sorunun $\text{Al}(\text{OH})_3$ ün tekrar kullanılması ile aşılabileceği düşünülmüştür.

5.4.1. $\text{Al}(\text{OH})_3$ Geri Kazanımı ve Yeniden Kullanımı

$\text{Al}(\text{OH})_3$ yeniden kullanımıyla ilgili sonuçlar Şekil 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.3: Borun adsorpsiyon ve desorpsiyonu.

pH 7'ye kadar borun, büyük oranda katı $\text{Al}(\text{OH})_3$ yüzeyinde kaldığı görülmektedir. Ancak pH değerinin düşmesi ile birlikte borun çözeltiliye geri geçtiği

görülmektedir. Burada kritik pH değeri 4.2-4.5 seviyesidir. Bunun nedeni daha düşük pH değerlerinde katı $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün çözünürlüğünün yüksek olması ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ kaybının artmasıdır. pH 4.5 seviyesinde katı yüzeye adsorplanan bor % 90 oranında çözeltiye geçirilebilmektedir. Çözeltiye geçen borun tekrar adsorpsiyonu çalışılmış ve çözeltinin pH değeri 6N NaOH ilavesi ile yükseltilmiş ve 20 dakikalık reaksiyon sürelerinde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yüksek pH değerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği ve pH 10.5 seviyesinde yaklaşık olarak başlangıçta gerçekleşen adsorpsiyon seviyelerine ulaşıldığı (190 mg/L) görülmüştür. Bu sonuçlar yüksek pH değerlerinde borun başarılı bir şekilde adsorplandığını ve pH 4.5 değerinde % 90 oranında borun geri kazanılabildiğini göstermektedir. Bu sonuçlar ışığında $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in tekrar kullanılmasının mümkün olduğu görülmüştür.

Şekil 5.3'de görülen eğrilerde desorpsiyon ve adsorpsiyon grafiklerinin üst üste oturmadağı ve bu proseslerin (adsorpsiyon/desorpsiyon) farklı yolları takip ettikleri görülmektedir. Buradan çıkan sonuç, adsorpsiyon veriminin artırılması için pH'nın 10'un üzerine çıkarılması gerekmektedir. Borat formunun borik asit formuna oranla daha iyi adsorplandığı görülmektedir. Ancak yüksek verimli desorpsiyon için yüzeyin hidrojen ile yüklenmesi gerekmektedir.

Tablo 5.12: Borun farklı pH’larda adsorpsiyon ve desorpsiyonunda ölçülen Al değerleri ve asit baz sarfiyatları.

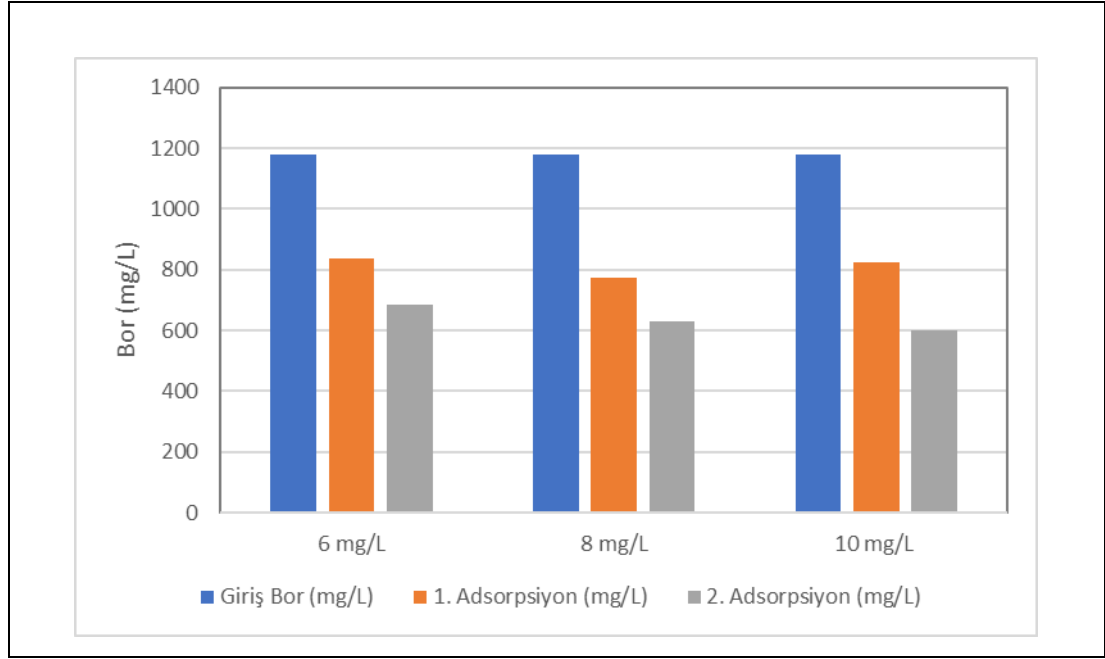
pH	Bor (mg/L)	Düz. Bor (mg/L)	Karıştırma Süresi (dakika)	H ₂ SO ₄ Sarfiyat (mL)	NaOH Sarfiyat (mL)
DESORPSİYON					
10.5	166.65	168.6	60	-	4.35
9	147.6	150.0	20	1.75	-
7	187.25	191.0	20	1.6	-
5	512.5	527.1	20	3.1	-
4.2	617	640.6	20	3.75	-
3	615	687.1	20	30	-
2	616.5	698.5	20	6	-
ADSORPSİYON					
4.5	517.5	616.2	20	-	25
5	506	609.9	20	-	5.5
7	412.2	501.0	20	-	3.8
9	198.25	243.0	20	-	4
10.5	159.6	197.0	20	-	3.3

Tablo 5.12’de, ilave edilen asit ve baz miktarları göz önünde bulundurularak yapılan düzeltmeler sonucu hesaplanan bor konsantrasyonları verilmiştir. Çalışmada kullanılan numune miktarı 380 mL olup, pH değerinin 10.5 den 4.2’ye düşmesi için 10,2 mL 6 N H₂SO₄ çözeltisi ilave edilmiştir. pH’nın 4 değerini altına düşmesi durumunda çözeltinin tampon kapasitesi çok yüksek olduğundan oldukça yüksek miktarda asit kullanılması gerekmektedir. Adsorpsiyon çalışmasında pH değerini 4.5’den 10.5’e çıkarmak için kullanılan NaOH miktarı 15 mL’dir. Bu değer desorpsiyonda kullanılan asit miktarına eşdeğer olması beklenmesine rağmen daha yüksek olduğu görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar ışığında, pH’ın 4.5’a düşürülmesi durumunda borun %95 oranında katı yüzeyden ayrılarak çözeltiliye geçtiği görülmektedir.

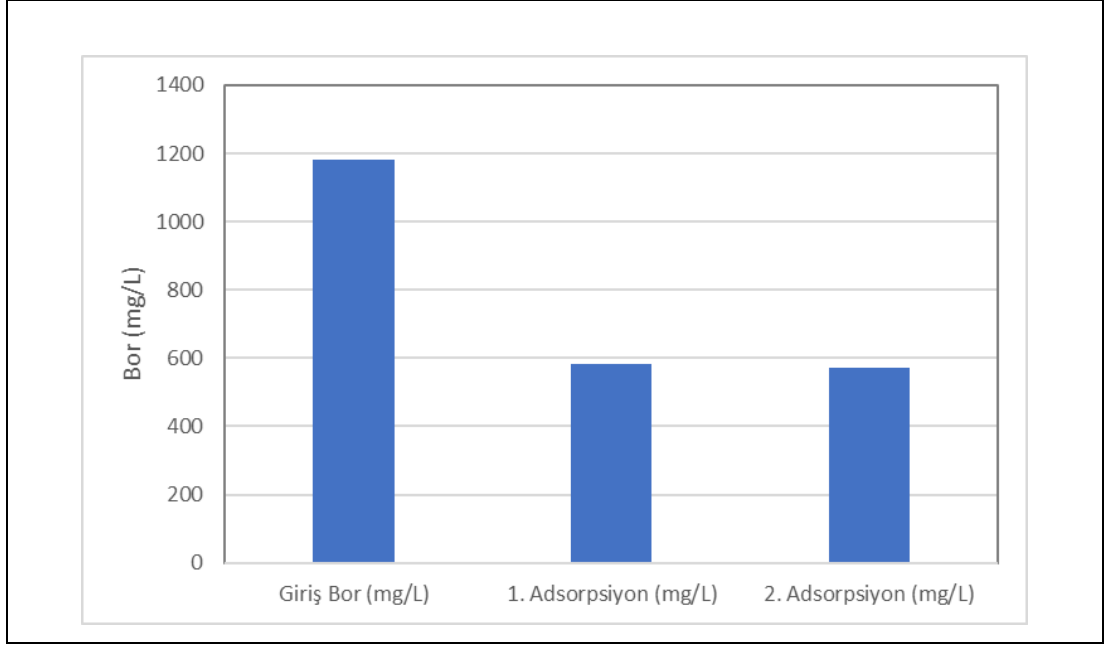
Al(OH)₃’e tutulan borun düşük pH değerlerinde çözeltiliye geçtiği tespit edildikten sonra yapılan ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon ile yeniden kullanım çalışmalarının sonuçları Şekil 5.4’de verilmiştir. Bor konsantrasyonun ilk adsorpsiyonda 1200 mg/L’den 775-825 mg/L seviyelerine düştüğü görülmüştür. Ancak ilave edilen Al(OH)₃ miktarları diğer çalışmalara oranla çok daha düşüktür. Birinci adsorpsiyon sonrası numuneler çöktürülmüş ve üstten sıvılar atıldıktan sonra

desorpsiyon gerçekleşmiştir. Çamur tekrar çöktürölüp yıkanarak tekrar adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İkinci adsorpsiyonda bor konsantrasyonu 600-685 mg/L seviyelerine kadar düşmüştür. İkinci adsorpsiyonun birincisine oranla daha verimli olduğu gözlenmiştir ve sonuçlar Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4: $\text{Al}(\text{OH})_3$ ile ardışık adsorpsiyon çalışması.

Yapılan tüm çalışmalarda taze çöktürölmüş $\text{Al}(\text{OH})_3$ kullanılmıştır ve kristal yapının oluşmasının adsorpsiyon verimini düşürdüğü görölmüştür. Burada ilk adsorpsiyonda kullanılan $\text{Al}(\text{OH})_3$ de kristal oluşumunun başlaması sebebiyle ikinci adsorpsiyona kıyasla daha az verimli olduğu ancak desorpsiyon sırasında kristal yapısının değişikliğe uğrayarak daha iyi bir adsorpsiyon gerçekleştiği düşünülmektedir. Bunun hipotezin test edilmesi amacı ile taze çökelmiş $\text{Al}(\text{OH})_3$ çamuru ile yukarıdaki deney 6 g/L $\text{Al}(\text{OH})_3$ kullanılarak tekrarlanmış ve sonuçlar Şekil 5.7'da verilmiştir. Birinci ve ikinci adsorpsiyonda da bor konsantrasyonunun 1180 mg/L'den 575 mg/L değerine kadar düştüğü görölmüştür ve sonuçlar Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.5: Taze çökelmiş $\text{Al}(\text{OH})_3$ ile gerçekleştirilen ardışık adsorpsiyon çalışması.

Başlangıç bor konsantrasyonu 456 mg/L olan ön çöktürme yapılmış atıksuya 20g/L $\text{Al}(\text{OH})_3$ ilavesi yapılmış ve pH değeri NaOH kullanılarak 10.5'e yükseltilmiştir. İlk adsorpsiyonda bor konsantrasyonunun 126 mg/L'ye düşürüldüğü ve %75'lik giderim verimi elde edildiği görülmüştür. Bu aşamada toplam 91 mg borun yaklaşık 66 mg kadarı katı fazda tutulmuştur. 25 mg kadarı ise sıvı fazda katı ile denge halinde kalmıştır. Bu numunenin üzerinden 100 mL'si dökülmüş ve üzerine 100 mL saf su eklenmiş ve böylelikle seyrelme yapılmıştır.

Böylelikle desorpsiyon öncesinde su fazındaki numunenin bor konsantrasyonu 63 mg/L'ye düşmüştür. Numunenin pH değeri H_2SO_4 ilavesi ile 4.2'ye indirilmiş ve 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda sıvı fazdaki bor konsantrasyonunun 63 mg/L'den 292 mg/L'ye çıktığı görülmüştür. Birinci desorpsiyondaki toplam bor miktarı 78.6 mg olup, bunun yaklaşık 20 mg'ının katı fazda kaldığı görülmüştür. Bu durumda desorpsiyon verimi % 75 seviyelerinde gerçekleşmiştir. İkinci adsorpsiyon çalışmasında, birinci desorpsiyondaki sıvının yarısı atılmış ve atılan sıvının yerine 100 mL başlangıç numunesinden ilave edilerek pH'ı %10'luk kireç çözeltisi ile 10.2'ye yükseltilmiş ve bir saat boyunca karıştırılmıştır. Başlangıç bor konsantrasyonu 374 mg/L iken reaksiyon sonucunda bor konsantrasyonu 274 mg/L'ye düşmüştür. İkinci adsorpsiyonda bor giderim veriminin birincisine oranla daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum birinci desorpsiyonda

tutulan borun tamamının katıdan alınmamasından kaynaklanmaktadır. Dolayısı ile reaktörde etkin olarak kullanılabilecek $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'deki adsorpsiyon bölgeleri %25 oranında azalmıştır. Bu durumda katı yüzeyinde adsorplanan miktarın yaklaşık 49 mg olması beklenmektedir. Ancak bu değerin 40.3 mg olduğu görülmüştür. Bu durum borun $\text{Al}(\text{OH})_3$ yüzeyinde tutulma sürecinin bir adsorpsiyon izotermi şeklinde gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Sudaki bor konsantrasyonunun düşmesi katı yüzeyindeki bor miktarının da azalmasına neden olmaktadır. İkinci adsorpsiyon sonrası numune çöktürülerek üst sıvı fazdan 100 mL alınarak yerine 100 mL saf su ilavesi yapılmıştır. pH değeri H_2SO_4 kullanılarak 4.2'ye düşürülerek 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda bor konsantrasyonunun 133 mg/L'den 255 mg/L'ye yükseldiği görülmüştür. Katı fazdaki bor miktarı ise 40.3 mg'dan 16.6 mg seviyesine düşmüştür. İkinci desorpsiyonda toplam bor konsantrasyonu 67.6 mg olup bunun 16.6 mg'ı katı fazda olduğundan, desorpsiyon verimi birinci desorpsiyonda olduğu gibi % 75 seviyelerinde gerçekleşmiştir. Üçüncü adsorpsiyon çalışması da ikinci adsorpsiyon çalışmasına benzer olarak gerçekleştirilmiştir. İkinci desorpsiyon sonucunda üst fazdan 100 mL su atılarak, yerine 100 mL numune ilave edilip pH'ı % 10'luk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile 10.2'ye yükseltilmiş ve 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Borun başlangıç konsantrasyonu 356 mg/L iken son reaksiyon sonucunda bu değerin 251 mg/L'ye düştüğü görülmüştür. Borun $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e üçüncü kez adsorpsiyonunda önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Katı fazdaki bor miktarının ikinci adsorpsiyona benzer olarak 40 mg seviyelerinde olduğu tespit edilmiştir. Üçüncü desorpsiyon çalışması da ikinci desorpsiyon çalışmasına benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Tutulan borun % 70 oranında tekrar çözeltiye geçirilebildiği görülmüştür. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'le tutulan borun tamamının geri kazanılması mümkün olmasa da en az % 75 oranında katı fazdan sıvı faza geçirilebileceği; katı fazdaki geri kazanılamayan bor seviyesinin adsorpsiyon sayısı ile değişmediği ve sabit kaldığı bulunmuştur. Bu durumda $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in bor tutma dizayn kapasitesi, başlangıç kapasitesiden % 10-25 daha düşük seçilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada hem pH 10.2'de hem de pH 4.2'de suda bulunan alüminyum konsantrasyonları ölçülmüştür. pH 10.2'de alüminyum 7 ile 17 mg/L seviyesinde değişirken, pH 4.2'de en fazla 100 mg/L olduğu görülmüştür.

Borun adsorpsiyonunun ardından pH'ının düşürülmesi ile desorbe olduğu görüldükten sonra yeniden kullanılabilirliğini görmek amacıyla yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 5.13'te verilmiştir.

Tablo 5.13: Ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon ile $Al(OH)_3$ 'ün tekrar kullanılabilirliği.

1. Adsorpsiyon		1. Desorpsiyon	
pH	10.5	pH	4.2
Atıksu Miktarı (mL)	200	Atılan Su Miktarı (mL)	100
İlave Edilen Saf Su Miktarı (mL)	0	İlave Edilen Saf Su Miktarı (mL)	100
Başlangıç Bor (mg/L)	456	Başlangıç Bor (mg/L)	63
Son Bor (mg/L)	126	Son Bor (mg/L)	292
Al (mg/L)	7.28	Al (mg/L)	908
Toplam Bor (mg)	91.2	Toplam Bor (mg)	78.6
Su fazında bor (mg)	25.1	Su fazında bor (mg)	58.5
Katı fazda bor (mg)	66.1	Katı fazda bor (mg)	20.2
2. Adsorpsiyon		2. Desorpsiyon	
pH	10.2	pH	4.2
Atılan Su Miktarı (mL)	100	Atılan Su Miktarı (mL)	100
İlave Edilen Atıksu Miktarı (mL)	100	İlave Edilen Saf Su Miktarı (mL)	100
Başlangıç Bor (mg/L)	374	Başlangıç Bor (mg/L)	137
Son Bor (mg/L)	274	Son Bor (mg/L)	255
Al (mg/L)	11.1	Al (mg/L)	59.7
Toplam Bor (mg)	95.0	Toplam Bor (mg)	67.6
Su fazında bor (mg)	54.8	Su fazında bor (mg)	51.0
Katı fazda bor (mg)	40.3	Katı fazda bor (mg)	16.6
3. Adsorpsiyon		3. Desorpsiyon	
pH	10.2	pH	4.2
Atılan Su Miktarı (mL)	100	Atılan Su Miktarı (mL)	100
İlave Edilen Atıksu Miktarı (mL)	100	İlave Edilen Saf Su Miktarı (mL)	100
Başlangıç Bor (mg/L)	356	Başlangıç Bor (mg/L)	126
Son Bor (mg/L)	251	Son Bor (mg/L)	225
Al (mg/L)	17.4	Al (mg/L)	99
Toplam Bor (mg)	87.7	Toplam Bor (mg)	66.2
Su fazında bor (mg)	50.3	Su fazında bor (mg)	45.1
Katı fazda bor (mg)	41.0	Katı fazda bor (mg)	21.1

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Sulardan bor giderimi ve elde edilen çamurdan katma değeri yüksek ürün geri kazanımı ile sürdürülebilir bir proses geliştirilmesi çalışmaları kapsamında; Ca(OH)_2 , CaCl_2 , BaCl_2 , H_2O_2 , Fe(OH)_3 ve Al(OH)_3 kimyasalları kullanılarak farklı pH değerleri, dozaj miktarları, reaksiyon süreleri incelenerek optimum çalışma şartları tespit edilmiştir. İlk aşamada yapılan çalışmalar yalnızca Ca(OH)_2 varlığında pH yükseltilerek; bor konsantrasyonu 4700 mg/L olan numunenin bor konsantrasyonunun 1200 mg/L'ye kadar düşürülebildiği gözlemlenmiştir. İlave edilen Ca(OH)_2 miktarı ve dolayısıyla pH değeri yükseldikçe bor giderim veriminin arttığı görülmüştür. pH 10,5 ve üzerinde maksimum bor giderim verimi elde edilmiştir. % 75'lik verim elde edilmiş olsa da bu proses dahilinde bor konsantrasyonunu 500 mg/L'nin altına düşürebilmek mümkün olmamıştır. Ayrıca oluşan çamur miktarının yüksekliği prosesi tercih edilebilirlikten uzak kılmaktadır.

pH 8.5-9.0 aralığında mevcut negatif yüklü bor polimerlerinin çöktürülmesi sonrasında ise, ikinci çökeltimin pH arttırılarak kalsiyum borat olarak gerçekleştirilmesi hedeflenmiş ve kademeli çöktürme çalışmaları yapılmıştır. 2 kademeli çöktürme çalışması için pH ilk kademe için 8,5'e, ikinci kademe için 10.5 yükseltilirken, doğrudan (tek kademeli) çöktürme çalışması için doğrudan 10.5'e yükseltilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında; tek kademeli ve iki kademeli çöktürme proseslerinin bor giderim verimleri arasında fark görülmemiştir. Ayrıca kireç sarfiyatlarına bakıldığında kademeli ve kademesiz çöktürme arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür. Bu sonuçlar ışığında tek kademeli çöktürmenin kireç çöktürme prosesi için uygun olacağı sonucuna ulaşılmıştır.

Ca(OH)_2 ile yapılan çalışmalarda yüksek verim alınmıştır, ancak bor giderimini sağlayan şartın ne olduğu tespit edilememiştir. Hem kalsiyum varlığının hem de yüksek pH değerinin etkisini ölçmek amacıyla kalsiyum kaynağı değiştirilmiştir. Kalsiyum kaynağı olarak CaCl_2 , pH değerini yükseltmek için ise NaOH tercih edilmiştir. Ancak yapılan çalışmalar sonucunda minimum bor konsantrasyonunun 900

mg/L olduğu, kalsiyum kaynağının değiştirilmesinin giderim verimine pozitif bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Borun baryum ve kalsiyum varlığında çöktürülebilmesi için negatif yüke sahip olması gerektiğinden; önce H_2O_2 ile reaksiyona sokularak negatif yük oluşturulup; daha düşük $Ca(OH)_2$ sarfiyatı ile giderim yapmanın mümkün olabileceği düşünülmüş ve bu amaçla 3 farklı B: H_2O_2 oranı belirlenmiştir. Bu oranlar 1:0.5, 1:1 ve 1:2'dir. Düşük H_2O_2 konsantrasyonları ve görece düşük pH değerlerinde (pH=8, 8,5) bor gideriminin verimsiz olduğu, ancak pH değeri 9'a yükseltildiğinde bor konsantrasyonunun yaklaşık 1100 mg/L değerine düştüğü görülmüştür. H_2O_2 ilavesinin giderim veriminde etkili olmadığı gibi; numunenin pH değerini yükseltmek amacıyla sarf edilen $Ca(OH)_2$ miktarının artırarak çamur oluşumunu artırdığı gözlemlenmiştir. Tüm bu sonuçlar ışığında $Ca(OH)_2$ ile H_2O_2 kombinasyonunun tercih edilebilir bir proses olmadığı görülmüştür.

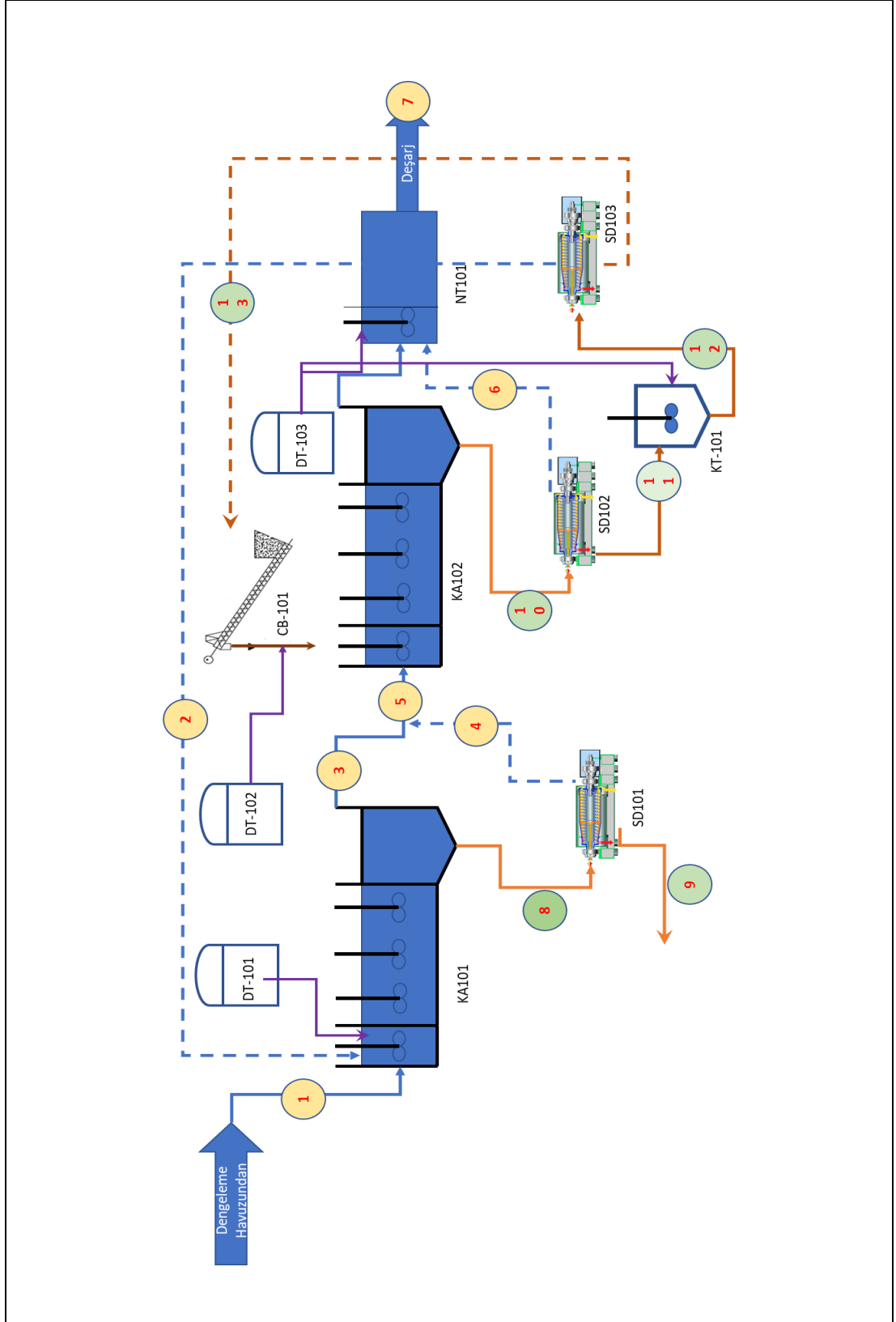
H_2O_2 etkisini baryum varlığında gözlemleyebilmek amacıyla; yapılan iki farklı $BaCl_2$ ve H_2O_2 kombinasyon çalışmasında; baryum miktarının pH 8.5 değerinde belirgin bir etki yaratmadığı görülmüştür. Baryum miktarı sabit tutularak yapılan pH çalışmalarında ise; pH yükseldikçe baryum ile sağlanan bor giderim veriminin arttığı görülmüştür. Ancak elde edilen giderim verimi $Ca(OH)_2$ ile sağlanan giderim veriminden düşük ve dolayısıyla hedeflenen bor konsantrasyonundan oldukça uzaktır. H_2O_2 kullanılmadan yapılan baryum ile bor giderim çalışmalarının ise numune üzerinde çok düşük giderim sağladığı görülmüştür. Baryumun iki alternatifte de verimsiz olduğu görüldüğünden; benzer şartlarda planlanacak bir prosesin tercih edilemeyeceği tespit edilmiştir.

$Fe(OH)_3$ ile yapılan çalışmalarda 3 farklı dozaj ve 2 farklı pH değeri ile çalışmalar yapılmıştır. Düşük pH değerinde (pH=9) bor giderim veriminin $Fe(OH)_3$ miktarından bağımsız olduğu görülmüştür. Ancak yüksek pH değerinde (pH=10.5) ilave edilen $Fe(OH)_3$ miktarı arttıkça bor giderim verimi artış göstermiştir. Ayrıca optimum reaksiyon süresinin tespit edildiği çalışmalar göstermiştir ki; 1 saatlik reaksiyon $Fe(OH)_3$ ile yüksek pH değerinde giderim yapmak için yeterlidir. Ancak elde edilen en yüksek verimde bor konsantrasyonu 700 mg/L değerinin altına düşürülememiştir, hedeflenen bor konsantrasyonu olan 500 mg/L'ye ulaşamamıştır.

$Fe(OH)_3$ ile yapılan tüm çalışmalar $Al(OH)_3$ için de yapılmıştır. 3 farklı dozaj, 2 farklı pH değeri ve 3 farklı karıştırma süresi için yapılan çalışmalar sonucunda 20 g/L

$\text{Al}(\text{OH})_3$ ilavesi ile pH 10.5 değerinde 1 saatlik reaksiyon sonucunda bor konsantrasyonunun 500 mg/L değerine ulaştığı görülmüştür. Bu durumda; prosesin geliştirilerek; hedeflenen bor konsantrasyonuna ulaşılan ve ekonomik bir proses haline getirme çalışmaları yapılmıştır. Oluşan  amurun tekrar kullanılmasının prosesi daha ekonomik bir hale getireceği düşünüldüğünden geri kazanım ve yeniden kullanım çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla oluşan çamur yıkanıp suyla karıştırılarak pH 4.5 değerine düşürülerek $\text{Al}(\text{OH})_3$ yüzeyinin temizlenmesi hedeflenmiştir. Bu durumda borun %90'ının geri kazanılabildiği görülmüştür. Elde edilen temiz $\text{Al}(\text{OH})_3$  n arıtma yapılarak bor konsantrasyonu 1000 mg/L'ye düşürülen atıksuda yeniden kullanılmış ve yaklaşık % 10 verim kaybı olmakla beraber yeniden kullanılabildiği görülmüştür.

Yapılan tüm çalışmaların ışığında bor konsantrasyonunun 500 mg/L'ye düşürülebildiği, yeniden kullanım ve geri kazanıma imkan sağlayan bir proses geliştirilmiştir. Geliştirilen prosese ait akım şeması şekil 6.1' de verilmiştir. şemada; DT101- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Tankı, DT102- $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tankı, DT103- H_2SO_4 Tankı, CB-101 Taşıyıcı Hat, KA101-Kimyasal Arıtma ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), KA102-Kimyasal Arıtma ($\text{Al}(\text{OH})_3$), NT101-Nötralizasyon Tankı, SD102, SD102, SD103- Santrifüj sistemleri, KT101-Desaporsiyon Karıştırma Tankı'dır. Bu proses kapsamında 4700 mg/L bor içeren atıksu  n arıtıma tabi tutulmuştur.  n arıtım adımı olarak pH değeri yalnızca $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak tek kademede 10.5 değerine yükseltilmiş ve 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırmanın ardından 1 saat boyunca çökmesi beklenmiştir.  n arıtma çıkışında ulaşılan bor konsantrasyonunun 1000-1200 mg/L olan atıksuya 20 g/L taze   kt r lm ş $\text{Al}(\text{OH})_3$ ilave edilerek; pH 10.5 değerinde 1 saat boyunca karıştırılmıştır. 1 saatlik reaksiyon sonunda 1 saat çöktürülerek sıvı faz ve çamur ayrılmıştır. Elde edilen sıvı fazda bor konsantrasyonunun 500 mg/L olduğu görülmüştür. Çamur yıkanarak suyla karıştırılmış ve pH değeri 4.5'e düşürülerek 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırmanın ardından s z l p yıkanarak tekrar kullanılmaya hazır hale getirilmiştir.



Şekil 6.1: Tasarlanan proses.

KAYNAKLAR

- [1]Web 1, (2018), <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/rezervler/26> , (Erişim Tarihi: 3/01/2019).
- [2] ResGaz 1, (2004), Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete.
- [3]Web 2, (2018), <http://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi> , (Erişim Tarihi: 4/12/1018).
- [4]Web 3, (2019), <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/tarihce/21> , (Erişim Tarihi: 4/02/2019).
- [5]Hilal N., Kim G. J., Somerfield C., (2011) “Boron removal from saline water: A comprehensive review”, Desalination, 273 (2011), 23-35.
- [6]Kochkodan V., Darwish N.B., Hilal N., (2015), “The Chemistry of Boron in Water”. In Kabay N., Bryjak M., Hilal N., Editors, “ Boron Separation Processes”, 1st Edition , Chapter: 2, January 2015.
- [7]Web 4, (2019), <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/bor-uretimi/27> , (Erişim Tarihi: 3/03/2019)
- [8]Helvacı C., (1983), “Türkiye borat yataklarının mineralojisi”, Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 17 (1983) 37-54.
- [9]Web 5, (2019), <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/bor-mineralleri/24> , (Erişim Tarihi: 4/03/2019)
- [10]Web 6, (2019), <http://www.etimaden.gov.tr/tinkal> , (Erişim Tarihi: 5/06/2019)
- [11]Web 7, (2019), <http://www.etimaden.gov.tr/kolemanit> , (Erişim Tarihi: 5/06/2019)
- [12]Web 8, (2019), <http://www.etimaden.gov.tr/üleksit> , (Erişim Tarihi: 5/06/2019)
- [13]Helvacı C., Alaca O., (1991), “Bigadiç borat yatakları ve çevresinin jeolojisi ve mineralojisi”, MTA Dergisi, 113 (1991) 61-92.
- [14]Web 9, (2019), <http://www.etimaden.gov.tr/diger> , (Erişim Tarihi: 2/01/2019)
- [15]Web 10, (2019), <http://www.etimaden.gov.tr/cam> , (Erişim Tarihi: 2/01/2019)
- [16]Web 11, (2019), <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/enerji/34> , (Erişim Tarihi: 2/02/2019)
- [17]Web 11, (2019), <http://www.etimaden.gov.tr/metalurji> , (Erişim Tarihi: 2/02/2019)

- [18]Web 12, (2019), <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/metalurji/33>, (Erişim Tarihi: 4/02/2019)
- [19]Web 13, (2019), <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/alev-geciktiriciler/31>, (Erişim Tarihi: 2/02/2019)
- [20]Web 14, (2019), <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/tarim/32>, (Erişim Tarihi: 2/02/2019)
- [21]Web 15, (2019), <http://www.etimaden.gov.tr/saglik>, (Erişim Tarihi: 2/02/2019)
- [22]BOREN, (2014), “Bor bitkileri için neden ok önemli?”, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü.
- [23]WHO (World Health Organization), (1993). “Boron in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality”, 2nd Edition, Vol. 2. “Health criteria and other supporting information”.
- [24]Anderson J.L., Eyring E.M., Whittaker M.P., (1964), “Temperature jump rate studies of polyborate formation in aqueous boric acid”, The Journal of Physical Chemistry, 68, 1128-1132.
- [25]Power P.P., Woods W.G., (1997), “The chemistry of boron and its speciation in plants”, Plant Soil, 193, 1–13.
- [26]Nathan U., Chhokera A.R., Rao D.P., Iyer C.S.P., (1988), “Boron sorption characteristics in resins”, Bhabha Atomic Research, 1419, 43.
- [27]Su C.M., Suarez D.L., (1995), “Coordination of adsorbed boron-a FTIR spectroscopic study”, Environmental Science and Technology, 29, 302-311.
- [28]Kiraz N., Aktas . Arslan O., (2010), “Anorganik Kimya Laboratuvarı: Bor Kimyası”, Deney Fy, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [29]Kunin, R., Preuss A. F., (1964), “Boron removal techniques” Industrial Engineering and Chemical Product Resudial Devevelopment Journal, 3, 304.
- [30]Hanay A., Boncukoglu R., Kocakerim M.M., Yilmaz A.E., (2003), “Boron removal from geothermal waters by ion exchange in a batch reactor”, Fresenius Environmental Bulletin, 12, 1190.
- [31]Badruk M., Kabay N., Demircioğlu M., Mordoğan H., İpekoğlu U., (1999), “Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resin. II. Column sorption–elution studies”, Sep. Sci. Technology, 34, 2981-2995.
- [32]Öztürk N., Köse T.E., (2008), “Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: Batch studies”, Desalination, 227, 233-240.

- [33]Nguyen M.T.T.H., (2017), “Study of some sorbents for boron removal from water containing high concentration of boron”, Doktora Tezi, Universite de Toulouse.
- [34]Kabay N., Güler E., Bryjak M. (2010), “Boron in seawater and methods for its separation-A review”, *Desalination*, 261, 212-217.
- [35]Koseoğlu H., Kabay N., Yuksel M., Sarp S., Arar O., Kitis M., (2008), “Boron removal from seawater using high rejection SWRO membranes- impact of pH, feed concentration, pressure, and cross-flow velocity”, *Desalination*, 227, 253-263.
- [36]Teychene B., Collet G., Gallard H., Croue J., (2013), “ A comparative study of boron and arsenic (III) rejection from brackish water by reverse osmosis membranes”, *Desalination*, 310, 109-114.
- [37]Kökkılıç O., (2003), “Kırka Bor İşletmesi Atık Göletlerindeki Sulardan Borun Kazanılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [38]Polowczyk I., Ulatowska J. Kozlecki T., Bastrzyk A., Sawinski W., (2013), “Studies on removal of boron from aqueous solution by fly ash agglomerates”, *Desalination*, 310- 93-101.
- [39]Kipcak I., Ozdemir M., (2012), “ Removal of boron from aqueous solution using calcinated magnesite tailing”, *Chemical Engineering Journal*, 189, 68-74.
- [40]Ozturk N., Kavak D., (2008), “Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design”, *Desalination*, 223, 106-112.
- [41]Rajakovic L.V., Ristic M.D., (1996), “Sorption of boric acid and borax by activated carbon impregnated with various compounds”, *Carbon*, 34, 769-774.
- [42]Bouguerra W., Mnif A., Hamrouni B., Dhahbi M., (2008), “Boron removal by adsorption onto activated alumina and by reverse osmosis”, *Desalination*, 223, 31-37.
- [43]Celik Z.C., Can B.Z., Kocakerim M.M., (2008), “Boron removal from aqueous solutions by activated carbon impregnated with salicylic acid”, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 415-422.
- [44]Seyhan S., Seki Y., Yordakoc M., (2007), “Application of iron-rich natural clays in Camlica, Turkey for boron sorption from water and its determination by fluorimetric-azomethine-H method”, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 180-185.
- [45]Fujita Y., Hata T., Nakamura M., Iyo T., Yoshino T., Shimamura T., (2005), “A study of boron adsorption onto activated sludge”, *Bioresource Technology*, 96, 1350-1356.

- [46]Cengeloglu Y., Arslan G., Tor A., Kocak I., Dursun N., (2008), "Removal of boron from water by using reverse osmosis", *Seperation and Purification Technology*, 64, 141-146.
- [47]Liu H., Ye X., Li Q., Kim T., Qing B., Guo M., Ge F., Wu Z., Lee K., (2009), "Boron adsorption using a new boron-selective hybrid gel and commercial resin D564", *Colloids and Surfaces*, 341, 118-126.
- [48]Wolska J., Bryjak M., (2011), "Preparation of polymeric microspheres for removal of boron by means of sorption-membrane filtration hybrid", *Desalination*, 283, 193-197.
- [49]Sayiner G., Kandemirli F., Dimoglo A., (2008), "Evaluation of boron removal by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes", *Desalination*, 230, 205-212.
- [50]Akretche D.E., Kerdjoudj H., (2000), "Donnan dialysis of copper, gold and silver cyanides with various anion Exchange membranes", *Talanta*, 51, 281-289.
- [51]Ayyildiz H.F., Kara H., (2005), "Boron removal by ion Exchange membranes", *Desalination*, 180, 99-108.
- [52]Turek M., Bandura-Zalska B., Dydo P., (2009), "Boron removal by dialysis", *Desalination, and Water Treatment*, 10, 53-59.
- [53]Avraham E., Noked M., Soffer A., Aurbach D., (2011), "The feasibility of boron removal from water by capacitive deionization", *Electrochimica Acta*, 56, 6312-6317.
- [54]Winter D., Koschikowski J., Wieghaus M., (2011), "Desalination using membrane distillation: Experimental studies on full scale spiral wound modules", *Journal of Membrane Science*, 375, 104-112.
- [55]Hou D., Wang J., Sun X., Luan Z., Zhao C., Ren X., (2010), "Boron removal from aqueous solutions by direct contact membrane distillation", *Journal of Hazardous Materials*, 177, 613-619.
- [56]Smith B.M., Todd P., Bowman C.N., (1999), "Hyperbranched chealting polymers for the polymer-assisted ultrafiltration of boric acid", *Seperation Science and Technology*, 34, 1925-1945.
- [57]Rivas B.L., Pereira E.D., Palencia M., Sanchez J., (2011), "Water-soluble functional polymeers conjunction with membranes to remove pollutanat ions from aqueous solutions", *Progress in Polymer Science*, 36, 294-322.
- [58]Kabay N., Yilmaz I., Bryjak M., Yuksel M., (2006), "Removal of boron from aqueous solution by hybris ion-exchange-membrane process", *Desalination*, 198-158-165.

- [59]Blahusiak M., Schlosser S., (2009), “Similuation of adsorption-microfiltration process for boron removal from RO permeate”, *Desalination*, 241, 156-166.

ÖZGEÇMİŞ

Zehra Betül ÖCAL SARIHAN 1990 yılında İstanbul’da doğdu. 2010 yılında başladığı Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2014 yılında mezun olarak aynı yıl Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. “Kuru Prinadan Zeytinyağı Özütlenmesinde Karıştırma Yöntemlerinin Geliştirilmesi ile Yağ Özütleme Veriminin Araştırılması” başlıklı tez çalışması ile 2017 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2014-2016 yılları arasında Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde öğrenci asistanı olarak görev yaptı. 2016 yılında ikinci yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2016 yılından bu yana Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Ocal-Sarihan Z.B., Karagunduz A., Keskinler B., Oncel M.S., Celebi E.E., Basaran-Dindas G., Tuna M., (2019), “Developing a Sustainable Process With Boron Removal From Water”, 2nd International Conference of Water Problems of Mediterranean Countries, 83, Nicosia, North Cyprus Turkish Republic, 6-10 May.

Ceylan M., Unlu M.I., Yilmaz S., Celiker A., Ocal-Sarihan Z.B., Keskinler B., Oncel M.S., Kobya M., Karagunduz A., (2019), “Kırka Bor İşletme Müdürlüğü Üretim Faaliyetleri Sonucu Kirlenebiilen Kondensin Arıtılarak Kazan Besi Suyu Olarak Kullanılabilirliği”, International Symposium on Boron, 865-874, Nevşehir, Türkiye, 17-19 Nisan.