

T.C.

750264

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BORLU ATIKSULARIN
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

150264

Gökhan SAYİNER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Prof.Dr. Anatoly DİMOGLO

GEBZE

2004

Gökhan SANINER.....'ın tez çalışması, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25.../12../2003... tarih ve 2003/12... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından ..Çeşre..Müh..... Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Prof. Dr. Anutoly Dimoglo
(Tez Danışmanı)

ÜYE : Prof. Dr. Talha Gönüllü

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Nihal Bektaş

ONAY

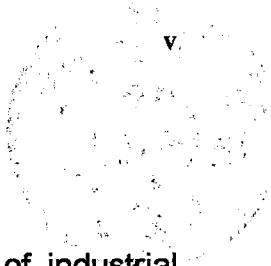
GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08.../01../2004 tarih ve 2004/1/..... sayılı kararı.

İmza / Mühür
Prof. Dr. Talha Gönüllü
GYTE Mühendislik ve Fen Bil.
Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bor bileşikleri endüstriyel uygulamalarda bor oksijen bileşikleri de olmak üzere geniş bir kullanım alanı vardır. Bor bileşikleri cam, porselen, tel çekme, deri, halı, kozmetik, deterjan, yiyecek koruyucuları, fotoğraf kimyasalları, ateş koruyucu kumaşlar, havaya dayanıklı ağaçların üretimi gibi değişik endüstriyel ürünlerin üretiminde kullanılır. Bu prosesler esnasında bor bileşikleri çevreye atık olarak atılır. Atık giderme işleminde elektrokoagülasyon basit, cihazı çalıştırması kolay ve çamur miktarı az olduğundan dolayı çekicidir.

Bu tezde elektrokoagülasyon yöntemi ile bor gideriminin sonuçları gösterilmiştir.. Proses farklı optimal şartları bulabilmek için farklı akım yoğunluklarında, konsantrasyonlarda ve zaman aralıklarında yapılmıştır.



SUMMARY

Boron compounds find extensive use in a wide range of industrial applications, nearly all involving boron-oxygen compounds. Boron compounds are used in the manufacture of a variety of industrial products such as the manufacture of glass and porcelain, in wire drawing, the production of leather, carpets, cosmetics, detergents, food preservatives, photographic chemicals, fireproofing fabrics and weather-proofing woods. During these processes many of boron compounds are introduced to the environment in the form of waste.

Electrocoagulation (EC) as a technology for the wastewater treatment is attractive because of simple and easy-to-operate equipment, short operation time, none or negligible amount of chemicals and decreased amount of sludge.

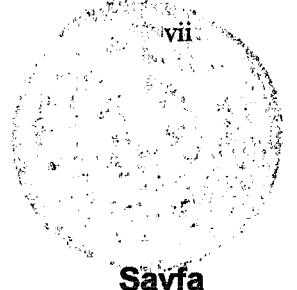
The aim of this thesis is to show some preliminary results on boron removal by electro-coagulation. The process was examined under different values of current density (CD), initial concentrations, and time in order to determine optimal operating conditions.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince, bana ilgi ve yardımlarımı esirgemeyen tez danışmanım Hocam Prof. Dr. Anatoly Dimoglo'na ve Çevre Mühendisliği bölümünde bulunan Yrd. Doç. Dr Nihal Bektaş'a, Yrd. Doç. Dr Salim Öncel'e, Araştırma Görevlisi Hilal Yıldız Akbulat'a teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmam sırasında beni destekleyen aileme ve Yrd. Doç. Dr. Fatma Kandemirli'ye teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER DİZİNİ



Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. ÇEVREDEKİ BOR VE BOR BİLEŞİKLERİ	1
2.1. Bor Elementi	4
2.2. Çevrede bulunan boratlar	4
2.3. Bor Mineralleri	5
2.4. Bor bileşiklerinin oluşum ve rezervleri	6
2.5. Ticari Bileşikleri ve Kullanım Alanları	13
2.6. Bor Bileşiklerinin Bulunduğu Yerler ve Kullanım Alanları	14
2.7. Bor Bileşiklerinin Çevreye Etkisi	14
2.7.1. Bor Bileşiklerinin Hayvanlara Etkisi	17
2.7.2. Bor Bileşiklerinin İnsanlara Etkisi	18
2.7.3. Bor Bileşiklerinin Bitkilere Etkisi	19
2.8. Atıksudan Bor Giderilmesi	21
2.8.1. Kimyasal Reaktifle Çöktürme	22
2.8.2. İyon Değiştirici Reçinelerle Bor Giderimi	23
2.8.3. Organik Çözücülerle Ekstraksiyon	24
2.8.4. Termal Yöntemlerle Bor Giderimi	25
2.8.5. Ters Ozmoz ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Bor Giderimi	25
2.8.6. Anorganik Sorbentlerle Tutma	26
3. SU ARITIMINDA ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER	27
3.1. Bazı Elektrokimyasal Temel Kavramlar	28
3.1.1. Faraday Kanunları	28

3.2. Su Arıtımında Elektrokoagülasyon	31
3.3. Su Arıtımında Kullanılan Elektrokimyasal Cihazlar	35
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	37
4.1. Materyal ve Metod	37
4.2. Analiz Metodları	38
4.2.1. Numune Su Hazırlanması	39
4.2.2. Karmin Metodu	40
4.3. Kalibrasyon Yapılması	40
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	42
5.1. Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Bor İçeren Atıksuların Arıtılabilirliğinin İncelenmesi	42
5.1.1. Bulgular ve Tartışma	43
5.1.1.1. Düşük konsantrasyonda Bor Giderimi	43
5.1.1.1.1. Yüzde Giderim-Zaman ilişkisi	46
5.1.1.1.2. Yüzde Giderim-pH ilişkisi	48
5.1.1.1.3. Yüzde Giderim-Akım ilişkisi	49
5.1.1.2. Yüksek konsantrasyonda Bor Giderimi	50
6. DEĞERLENDİRME ve ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

g	gram
abs	absorpsiyon
con	konsantrasyon
ind	indirgenme
reak	reaksiyon
ox	oksidasyon
L	litre
A	amper



ŞEKİLLER DİZİNİ



Sekil

Sayfa

3.1. Paket Tipi Elektrod Sistemi	35
3.2. Gaz Tabakalı Elektroreaktör	35
3.3. Kolon Tipi Elektroreaktör	35
3.4. Metal talaşlı elektrokoagulator	36
3.5. Akışkansız anot (katot) bölümü metal talaşlı elektrokoagulator	36
4.1. Laboratuvar Ölçekli Elektrokoagülatör ve Şeması	38
4.2. Kalibrasyon eğrisi.....	41
5.1. Zamana Bağlı Olarak Bor Giderimi	46
5.2. Konsantrasyona Bağlı Olarak Bor Giderimi	47
5.3 pH %Bor giderimi ilişkisi	48
5.4. Akım Yoğunluğuna Bağlı Olarak % Bor Giderimi	50
5.5. Zamana Karşı % Bor Giderimi	52
5.6. Zamana Karşı Enerji Tüketimi	53



TABLolar DİZİNİ

Tablo	Sayfa
2.1. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri	4
2.2. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri	15
2.3. Bitkilerin Bor Mineraline Karşı Dayanaklıklarına Göre Sulama Sınıflandırılması	22
5.1. Atık Su ve Elektrolardaki Reaksiyonlar	43
5.2. Zamana Bağlı Olarak Gerilim ve pH ın değışimi(1000ppm)	44
5.3. Zamana bağli olarak Gerilim ve pH ın değışimi(500ppm)	44
5.4. Zamana bağli olarak Gerilim ve pH ın değışimi(250ppm)	45
5.5. Zamana bağli olarak Gerilim ve pH ın değışimi(100ppm)	45
5.6. pH ve Gerilim değeri	49

1. GİRİŞ

Yüzlerce ürünün yapımında kullanılan bor bileşiklerinin üretim ve kullanım alanları ana başlıklarla şöyle verilebilir:

- Cam, porselen ve seramik eşya sanayii
- Yanmaz, daha yerinde deyiimiyle, geç alevlenir eşya yapımı (itfaiye giysileri, elektrik kabloları, fren balataları, atom reaktörleri vb sistemlerde soğutucu ya da ısınmayı geciktirici, yüksek enerjili yağ)
- Cam yünü (ve onun kullanıldığı yüzlerce alan)
- Tekstil kimyasalları, deri giysileri
- Fotoğraf kimyasalları
- Mobilya ve benzeri ahşap eşyayı koruyan sıvılar
- Yapay gübre katkı maddesi
- Kağıt sanayii ürünleri, yapıştırıcılar
- Böcek öldürücüler
- Krem, pudra ve deodorant (koku giderici) gibi kozmetikler
- Diş macunu, merhem, deri ve göz hastalıkları antiseptikleri gibi ilaçlar, ve
- Sabun, çamaşır ve bulaşık tozları.

Örneğin: Borik asit olarak cam, porselen ve seramik'in yanı sıra geç alevlenir eşya, atom reaktörü, kozmetik ve antiseptiklerde; boraks olarak yine kozmetik ve ilaçların yanı sıra motor soğutucu ve yağlama sistemlerinde; pentahidrat ve susuz boraks olarak keza cam, seramik ve porselenlerde; borik asit olarak ısıya dayanıklı alaşımlarda, ve sodyum perborat tetrahidrat ve sodyum perborat monohidrat olarak sabun ve çamaşır-bulaşık tozları yapımında kullanılırlar. Peroksijen bileşiği olan sodyum perborat biyolojik sistemlerde sodyum borat ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ayrışır ki insan çevresinin en yakınındaki elementlerden biri sayılır.

Bor mineralleri genellikle Na, Ca, Mg gibi alkali ve toprak alkali metallerle birleşmiş halde bulunan sulu boratlardır. Doğada 200'ü aşkın

minerallerin birbirinden farkı, daha çok içerdikleri farklı su miktarından ileri gelmektedir. Bileşimlerinde bulunan metallerin oranlarına, ihtiva ettikleri su miktarına ve kristal yapılarına göre isimler alırlar Bor yatakları yaygın olarak Türkiye ve ABD de bulunur. Ayrıca Arjantin, Rusya, Çin, Şili ve Peru da bor yatakları bulunmaktadır. Türkiye de Kırka bölgesinde büyük bir tıncal yatağı oluşurken, Kütahya-Emet yöresinde kolemanit, Balıkesir- Bigadiç yöresinde kolemanit ve üleksit, Bursa-Kestelek yöresinde ise kolemanit ve probertit yataklanmıştır. Bu yörelerde daha az oranda olmak üzere diğer pek çok bor mineraline de rastlanmaktadır. Bor minerallerinin işlenmesiyle ana maddeler olan boraks ve borik asit elde edilir. Bu ana maddelerden çıkılarak, organik ve anorganik çok sayıda bor bileşiği elde edilmiştir. Bor ürünleri bir çok endüstri dalının hammaddesi olmuştur. Bor bileşiklerinin kullanım alanı yaygınlaştıkça endüstriyel ve evsel atık sulardaki bor miktarı artmıştır [Harben, 1995; Woods, 1994].

Belirli konsantrasyonları geçmemesi halinde bor bitkiler için önemli bir mineraldir. Hormon ve nükleik asit metabolizmasında rol oynayarak hücre olgunlaşması ve farklılaşmasında görev almaktadır [Undeerwood, 1971]. Hayvanlarda gerekliliği kesinlik kazanmamış olmakla birlikte memelilerde hormon sentezi, enzim aktivitesi ve mineral metabolizması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir [Sisk and ark., 1990]. İnsanlarda klinik ve beslenme açısından önemini vurgulayan çalışmalar da yoğunluk kazanmıştır [Newnham, 1994].

Yapılan literatür taramalarında atıksudaki bor giderimi için buharlaştırma-kristalizasyon, çözücü ekstraksiyonu, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal çöktürme ve iyon değiştiriciler gibi kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Fakat bor giderimi belirli bir konsantrasyona kadar olabilmektedir.

Atıksu artımında elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon teknolojilerinin kullanılması oldukça yenidir. Endüstriyel atıksulara yeni uygulamaya başlanan ve halen geliştirilmekte olan bu teknoloji endüstriyel kuruluşlarda

atıksuyun geri kazanımını sağlamakta ve atıksu arıtma verimi %90-95 oranlarına ulaşmaktadır.

Bu tezin amacı; elektrokimyasal arıtma yöntemlerinden biri olan elektrokoagülasyon yöntemiyle ilgili araştırmalar yaparak elektrokoagülasyon yönteminin bor gideriminde avantajlarını ve dezavantajlarını ortaya koymaktır.

Tez hazırlanırken, ilk olarak konuyla ilgili kavramların açıklanması uygun görülmüştür. Bu amaçla ikinci bölümde bor elementinin tanımı, çevrede bulunan boratlar, bor mineralleri, bor bileşiklerinin oluşum ve rezervleri, ticari bileşikleri ve kullanım alanları, bulunduğu yerler, bor bileşiklerinin çevreye yaptığı etkiler, atık sudan bor giderimi yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir.

Üçüncü bölümde; su arıtımında elektrokimyasal yöntemler, elektrokimyasal yöntemlerle ilgili kavramlar, su arıtımında elektrokoagülasyon yöntemi hakkında bilgi verilmiştir.

Dördüncü bölümde materyal ve metod, analiz metotları anlatılmıştır.

Beşinci bölümde elektrokoagülasyon yöntemi ile bor içeren atıksuların arıtılabilirliği incelenmiş ve düşük ve yüksek konsantrasyonlarda % bor giderimi, pH ile % bor giderimi arasındaki ilişki ve akım yoğunluğu ile % bor giderimi arasındaki ilişki incelenmiştir.

Altıncı bölümde çalışma sonuçları değerlendirilip, önerilerde bulunulmuştur.

Yedinci bölümde çalışma esnasında faydalanılan literatürlerin listesi verilmiştir.

2. ÇEVREDEKİ BOR VE BOR BİLEŞİKLERİ

2.1. Bor Elementi

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Bor elementi yer kabuğunda % 0.001 oranında, deniz suyunda ise 3-5 ppm düzeyinde bulunur.

B sembolüyle tanınan bor elementi çok az miktarlarda olmak üzere yer kabuğu ve dolayısıyla bitki, hayvan ve insanların yaşadığı ortamlarda bulunan metal olmayan bir madendir. Doğal koşullarda serbest değil, oksijenle bağlanmış olarak bulunur ve böyle bir bileşiğe borat adı verilir. Bor bileşiklerinin en basitleri bor oksit (B_2O_3) ve borik asit (H_3BO_3) iken, kalsiyumla birlikte bulunana kolemanit, kalsiyum-sodyumla bulunana üleksit ve sodyumla bağlı olana boraks denir. Borik asit protein ve karbonhidratlarla da birleşebilir. Suda hemen eriyen boratlar kokusuz beyaz kristal granüller veya toz halindedirler. Bor oksit ve borik asit aynı zamanda en sık rastlanan bor bileşikleri olup özellikle okyanuslardan buharlaşarak havaya karışan borik asit, yağmur ve karla toprağa inip yeraltı ve yerüstü suları ile etrafa yayılır.

Tablo 2.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri

Özellik	Değeri
Atom ağırlığı	10.811+0.003
Ergime noktası	2190+20 C
Kaynama noktası	3660 C
Isıl genleşme katsayısı	5X10 ⁻⁶ -7x10 ⁻⁶ (25~1050 C arası, 1C için)
Knoop sertliği	2100-2580 HK
Mohs sertliği (elmas-15)	11
Vickers sertliği	5000 HV
Doğada bulunuşu	Bor, doğada serbest element olarak değil, tuz şeklinde bulunur. Bor tuzlarına bor madenleri, bor madenlerinin kimyasal olarak işlenmesi sonucunda elde edilen ürünlere ise, bor ürünleri denilir.
Kullanılışı	Bor, B10 olarak atom reaktörlerinin soğutma sularında, nötron tutucu olarak kullanılmaktadır. Her bir bor atomu bir nötron tutmaktadır. ABD'de üretilmektedir.

2.2. Çevrede Bulunan Boratlar

Bor minerallerinin sınıflanması kristal yapılarına kristal yapılarındaki karmaşık bor-oksijen polianyonlarına göre yapılmaktadır. Bor üç oksijen ile çevrelenerek bir üçgen veya dört oksijen ile bağlanarak bir dört yüzlü oluşturur. Bu B-O üçgenleri ve dörtyüzlüleri köşe paylaşarak polinükleer anyonları yaparlar. Hidroksilli boratların polianyonlarında iki bor ile paylaşılmayan oksijenlere bir proton eklenir ve bunlar hidroksil gruplarını oluştururlar. Bu polianyonlar bir molekül su bırakarak çeşitli biçimlerde birleşir ve değişik bor minerallerini meydana getirirler. Bor ürünleri; cam, seramik, emaye, metalurji, sabun, deterjan sanayii, tarım sektörü vb. yerlerde kullanılmaktadır. Doğada yaklaşık 100 kadar bor minerali vardır.

Ülkemiz bor madeni rezervlerine sahip olma açısından şanslı bir konumdadır. Dünya toplam bor madeni rezervlerinin 2/3 si ülkemizdedir (bilinen toplam dünya rezervi 3 milyar tondur). Türkiye'nin dünya bor pazarından aldığı pay, sahip olduğu rezerv ile doğru orantılı değildir. Dünya bor pazarı yaklaşık 1,2 milyar dolar düzeyindedir. Eti Holding bu pazarın ancak %20 sine sahiptir (250 milyon dolar). Bu durumun en önemli nedenlerinden biri de Türkiye ihracatının 2/3'ünü, ham cevher olarak ihraç etmesinden kaynaklanmaktadır (ham cevher satışı yaklaşık 600.000 ton/yıl ve 350.000 ton rafine ihracatı). Dünya bor madeni piyasasında ham cevher olarak kullanılan ana kaynağın, Türkiye'den yapılan ihracatla karşılandığı bilinmektedir.

Ayrıca Arjantin, Rusya, Çin, Şili ve Peru da bor yatakları bulunmaktadır. Türkiye de Kırka bölgesinde büyük bir tıncal yatağı oluşurken, Kütahya-Emet yöresinde kolemanit, Balıkesir- Bigadiç yöresinde kolemanit ve üleksit, Bursa-Kestelek yöresinde ise kolemanit ve probertit yataklanmıştır. Bu yörelerde daha az oranda olmak üzere diğer pek çok bor mineraline de rastlanmaktadır. Deniz suyunda 0.5-9.6 mg/L, tatlı sularda ise 0.01-1.5 mg/L aralığındadır. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 mg/L olmakla

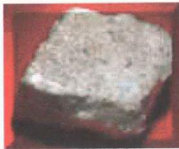
birlikte, ABD'nin batı bölgeleri ve Akdenizden Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur [Woods, 1994].

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller, Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işlemede kullanmışlardır. Mısır ve Mezopotamya uygarlıklarında bazı hastalıkların tedavisinde ve ölülerin mumyalanmasında boraks kullanıldığı bilinmektedir [Göncü, 1982]. İlk bulunan boraks kaynağının Tibet Göllerinde olduğuna inanılmaktadır. Boraks, koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmış, ilaç olarak ilk kez Arap doktorları tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementel bor elde edilmiştir [Moseman, 1984].

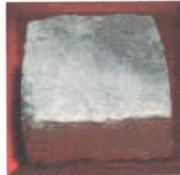
2.3. Bor Mineralleri

Bor mineralleri genellikle Na, Ca, Mg gibi alkali ve toprak alkali metallerle birleşmiş halde bulunan sulu boratlardır. Doğada 200'ü aşkın minerallerin birbirinden farklı, daha çok içerdikleri farklı su miktarından ileri gelmektedir. Bileşimlerinde bulunan metallerin oranlarına, ihtiva ettikleri su miktarına ve kristal yapılarına göre isimler alırlar [Taneri, 1971].

BORATLAR



Boraks
Kirka-Eskişehir



Boraks
Kirka-Eskişehir



Hovlit
Bigadiç-Balıkesir

B-Dolap5



K Colemanit
Emet-Kütahya
B-Dolap6

B-Dolap5



Inyoit
Kırka-Eskişehir
B-Dolap5

B-Dolap5



Kernit
Kırka-Eskişehir
B-Dolap5



K Colemanit
B-Dolap5



K Colemanit
Emet-Kütahya
B-Dolap5



K Colemanit
Emet-Kütahya
B-Dolap5



K Colemanit
MustafaKemalpaşa
Bursa
B-Dolap6



K Colemanit
Emet-Kütahya
B-Dolap6



K Colemanit-Sölestin
B-Dolap6



Tinkalkonit
Kırka-Eskişehir
B-Dolap6



Kurnakovit-Üleksit
Kırka-Eskişehir
B-Dolap6



Mayerhoferit-Realgar-
Orpiment
B-Dolap6



Pandemit
Bigadiç-Balıkesir
B-Dolap6



Probertit
Emet-Kütahya
B-Dolap6



Probertit
Kırka-Eskişehir
B-Dolap6



Üleksit
Bigadiç-Balıkesir
B-Dolap6



Üleksit-Kolemanit
Kırka-Eskişehir
B-Dolap6



Veaçit
Emet-Kütahya
B-Dolap6



Kolemanit
MustafaKemalpaşa
Bursa
B-Dolap7



Kolemanit
Emet Kütahya
B-Dolap7



Kolemanit
Emet Kütahya
B-Dolap7



Kolemanit
Emet Kütahya
B-Dolap7



Kolemanit-Kalsit
Emet Kütahya
B-Dolap7



Kolemanit
MustafaKemalpaşa
Bursa
B-Dolap7



Kolemanit-Sölestin
MustafaKemalpaşa
Bursa
B-Dolap7



Probertit
Emet-Kütahya
B-Dolap7



Tunelit
Kırka-Eskişehir
B-Dolap7



Üleksit
Kırka-Eskişehir
B-Dolap7



Hidroborasit
MustafaKemalpaşa
Bursa
B-Dolap8



Kolemanit
Emet-Kütahya
B-Dolap8



Kolemanit
Emet-Kütahya
B-Dolap8



Kolemanit
Emet-Kütahya
B-Dolap8



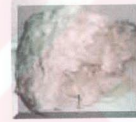
Kolemanit
Emet-Kütahya
B-Dolap8



Kolemanit
MustafaKemalpaşa
Bursa
B-Dolap8



Kolemanit-Realgart
Emet
B-Dolap9



Kolemanit
B-Dolap9



Kolemanit
MustafaKemalpaşa
Bursa
B-Dolap9



Kolemanit
MustafaKemalpaşa
Bursa
B-Dolap9



Kolemanit
MustafaKemalpaşa
Bursa
B-Dolap9



Kolemanit-Realgart
Emet
B-Dolap9

Istanbul Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendislik Fakültesi
internet sitesindeki, bor tuzları müzesinden alınmıştır.

İhtiva ettikleri su miktarlarına ve kristal yapılarına göre:

A-) Kristal Suyu İçeren Boratlar

Kernit (razorit)	:Na₂B₄O₇.4H₂O
Tinkalkonit	:Na₂B₄O₇.5H₂O
Boraks (Tinkal)	:Na₂B₄O₇.10H₂O
Sborgit	:NaB₅O₈.5H₂O
Eakwrit	:Na₄B₁₀O₁₇.7H₂O
Probertit	:NaCaB₅O₉.5H₂O
Üleksit	:NaCaB₅O₉.H₂O
Nobleit	:CaB₆O₁₀.4H₂O
Gowerit	:CaB₆O₁₀.5H₂O
Florovit	:CaB₂O₄.4H₂O
Kolemanit	:Ca₂B₆O₁₁.5H₂O
Meyerhofferit	:Ca₂B₆O₁₁.7H₂O
İnyoit	:Ca₂B₆O₁₁. 13H₂O
Preseit(pandermit)	:Ca₄B₁₀O₁₉.7H₂O
Tercit	:Ca₄B₁₀O₁₉.2H₂O
Ginorit	:Ca₂B₁₄O₂₃.8H₂O
Pinnoit	:MgB₂O₄.3H₂O
Kaliborit	:HKMg₂B₁₂O₂₁.9H₂O
Kurnakavit	:Mg₂B₆O₁₁.15H₂O
İnderit	:Mg₂B₆O₁₁.15H₂O
Predorazhenskit	:Mg₃B₁₀O₁₈.4 1/2H₂O
Hidroborasit	:CaMgB₆O₁₁.6H₂O
İnderborit	:CaMgB₆O₁₁.11H₂O
Larderellit	:(NH₄)₂B₁₀O₁₆.4H₂O
Ammonioborit	:(NH₄)₃B₁₅O₂₀.(OH)₈.4H₂O
Veatçit	:SrB₆O₁₀.2H₂O

p-Veatçit : (Sr, Ca) $B_6O_{10} \cdot 2H_2O$

B-) Bileşik Boratlar (Hidroksil ve/veya Diğer Tuzlar ile)

Teepleit : $Na_2B_4(OH)_4Cl$
Bandilit : $CuB_4(OH)_4Cl$
Hilgardit : $Ca_2BO_8 \cdot (OH)_4Cl$
Borasit : $Mg_3B_7O_{13}Cl$
Fluoborit : $Mg_3(BO_3)$
Hambergit : $Be_2(OH, F) BO_3$
Suseksit : $MnBO_3H$
Szaybelit : $(Mg, Mn)BO_3H$
Roveit : $Ca_2Mn_{22} + ((OH)_4 (B_4O_7(OH)_2))$
Seamanit : $Mn_{32} + (OH) (B (OH)_4 (PO_4))$
Viserit : $Mn_4B_2O_5 (OH, Cl) 4$
Lüneburgit : $Mg_3 (PO_4)_2 B_2O_3 \cdot 8H_2O$
Kahnit : Ca_2BAs
Sulfoborit : $Mg_3SO_4B_2O_4 (OH)_2 \cdot 4H_2O$

C-) Borik Asit

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

D-) Susuz Boratlar

Jenemejevit : $Al_6BO_{15} \cdot (OH)_3$
Kotoit : $Mg_3B_2O_8$
Nordenskiöldine : $CaSnB_2O_6$
Rodozoit : $CsB_{12}Be_4Al_4O_{28}$
Varvikit : $(Mg, Fe)_3TiB_2O_8$
Ludvigite : $(Mg, Fe^{2+})_2Fe_2 + BO_5$
Paygeit : $(Fe^{2+}, Mg)_2Fe_3 + BO_5$

Pinakiolit	: $Mg_3Mn_2+Mn_{23}+B_2O_{10}$
Hulsit	: $(Fe_2+Mg_{2+}, Fe_{3+}, Sn_{4+})_3BO_3O_2$

E-) Borofluoritler

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

F-) Borosilikat Mineralleri

<u>Akzinit grubu</u>	: $(Ca, Mn, Fe, Mg)_3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$
Bakerit	: $Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)_3(OH)3H_2O$
Kapelenit	: $(Ba, Ca, Ce, Na)_3(V, Ce, La)_6(BO_3)_6$
Karyoserit	:Melanoseritin toryumca zengin türüdür.
Danburit	: $CaB_2Si_2O_8$
Datolit	: $CaBSiO_4OH$
Dumortiyerit	: $Al_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$
Grandidiyerit	: $(Mg, Fe)_3Al_3BSiO_9$
Homilit	: $(Ca, Fe)_3B_2Si_2O_{10}$
Hovlit	: $Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$
Hyalotekit	: $(Pb, Ca, Ba)_4BSi_6O_{17}(OH, F)$
Kornerupin	: $Mg_3Al_6(Sr, Al, B)_5O_{21}(OH)$
Manondonit	: $LiAl_4(AlBSi_2O_{10})(OH)_8$
Melanoserit	: $Ce_4CaBSiO_{12}(OH)$
Safirin	: $Mg_3, 5Al_9Si, 5O_2$
Searlesit	: $NaBSi_2O_6H_2O$
Serendibit	: $Ca_4(Mg, Fe, Al)_6(Al, Fe)_9(Si, Al)_63O_4$

Turmalin grubu mineraller

Tritom	: $(Ce, La, YTh)_5(Si, B)_3(O, OH, F)_{13}$
Idokreyz (Vezüvyanit)	: $Ca_{10}Mg_2Al_4(Si_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_4$

2.4. Bor Bileşiklerinin Oluşum ve Rezervleri

Yeryüzünde belirli bölgelerde yüksek konsantrasyonda az sayıda ve büyük bor yatakları oluşmuştur. Bor yatakları bor getirmine uygun ırmak veya fay hatlarının bulunduğu ve evaporasyona müsait kurak veya yarı kurak bölgelerde, genellikle volkanik hareketlerin eşliğinde oluşmuştur. Bor teşekkülü için bölgenin tektonik yapısı, bor içeren mağmatik buhar ve sıcak suların yukarılara hareketine uygun olmalı, bu buhar veya suların iyon alışverişini gerçekleştirebilecekleri, içerisinde çökebilecekleri, kapalı göl sistemleri mevcut olmalıdır [Özpeker, 1968 ; Helvacı, 1976].

Kapalı bir göl sistemine ulaştıklarında, mağmadan kaynaklanan borik asit buharları gibi borca zengin buharlar veya borca zengin ırmak suları bu bölgede bulunan kalsiyum ve sodyumla reaksiyona girerek bor tuzlarını oluşturmuşlardır. Getirimin devam etmesi ve buharlaşma sonucu göldeki tuz konsantrasyonunun devamlı artması neticesinde, belirli bir termodinamik sıraya göre önce karbonatlar sonra sodyum ve potasyumlu tuzlar çökerek, çökme sisteminin ortasında yer alırlar.

Bu çökellerde genelde çakıltası, kil, marn, kireçtaşı, kumtaşı, tüf, tüfit yer alır ve bu çökeller yataklar ile ara katmanlıdır. Yatak düzeyleri tavan ve tabanda kil taşı ve kireçtaşı katmanlarına geçer. Bu göllerin çevresinde volkanizma çok yaygın olup, kalkalen ve asidikten baziğe değişen doğal volkaniklerin yanısıra çökellerle ardalanmış volkano tortulları da izlenir. Ayrıca çökeller içinde volkanik ürünlerin kırıntıları da bol miktarda bulunmaktadır.

Borat yataklarının özellikle karasal alanlarda ve göl fasiyesinde gelişmiş olduğu gözlenmiştir. Bu yatakların oluşum alanlarının çoğunlukla volkanik bölgelerde yer alması ve yataklarda volkanik ürünlerin bol bulunması, borat oluşumu için volkanizmanın gerekli olduğu düşüncesini ortaya çıkarmaktadır.

Bor, mağmanın kristallenmesi sonunda oluşan kalıntı sıvılar ve gazlar içinde yoğunlaşmaktadır. Ülkemiz ve ABD'deki bor yatakları dolaylarındaki

sıcak su kaynaklarında 100 ppm ölçüsünde ekonomik derişim değeri bulgulanmıştır.

Bu bulgular, borun ana kaynağının mağma olduğu görüşünü güçlendirmiştir. Ancak çökel kayaçların magmatiklerden daha çok bor içerdiği göz önüne alındığında, borun mağma kökenli olabileceği gibi magmatikler ile dokanağı olan çökellerden de türeyebileceği vurgulanmaktadır [Bayrak ve ark., 2001].

2.5. Ticari Bileşikleri ve Kullanım Alanları

Bor; üstün özellikleri nedeniyle dünyada en çok kullanılan elementlerden biri olmakla birlikte bakır ya da demir gibi elementer olarak kullanımı son derece sınırlıdır. Genellikle cevherlerinden üretilen bazı bileşikleri kullanılmaktadır. Bazı hallerde doğrudan cevherleri kullanılmaktadır. Örneğin fiberglas üretiminde doğrudan kolemanit cevheri kullanılmaktadır. Nihai borlu ürünler üretimi için girdi malzemesi olarak kullanılan başlıca ticari bor bileşikleri Tablo 2.2. 'de verilmiştir.

2.6. Bor Bileşiklerinin Bulunduğu Yerler ve Kullanım Alanları

Yukarıda belirtildiği gibi kayalar, denizler ve yeraltı-yerüstü suları bor içermektedirler. Sebze ve meyve türleri dahil bitkiler elementi toprak ve sudan alırlar, o yolla da hayvan ve insanlara geçer. Ayrıca yer kabuğunun bazı kesimlerinde sanayi ve ticari amaçlarla kullanılabilecek zenginlik veya büyüklükte bor mineralleri yatakları vardır. Yurdumuz bu ülkelerin başında gelir. En kaliteli kolemanit çeşidinin keza ülkemizde olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 2.2. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri

Mineral	Formülü	% B ₂ O ₃	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ .H ₂ O	51.0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49.6	Kestelek, Emet, A.B.D
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit(Priseit)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	Almanya
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41.4	B.D.T. (Eski S.S.C.B.)
Hidroborasit	CaMgBO ₁₁ .6H ₂ O	50.5	Emet

Boraks, borik asit ve sodyum perborattan oluşan bor ürünleri, doğrudan doğruya başka malların üretiminde veya diğer sanayii dallarında hammadde olarak kullanılıyor:

Cam Sanayi

Isıya karşı dayanıklılık, yüzey sertliği ve dayanıklılık gibi özelliklerin istendiği özel camların üretiminde borik asit ve boraks kullanılmaktadır. Pencere camı, şişe camı sanayilerde ender olarak kullanılır.

Seramik Sanayii

Yer karoları gibi seramiklerin yüzeylerindeki kaplamalar emaye fritten yapılır. Bu emayelerin akışkanlıklarını artırıp, yoğunluklarını ve doygunlaşma ısılarını düşürmek için boraks ve borik asit kullanılır.

Temizlik Sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle, % 10 boraks ve toz deterjanlara da beyazlatıcı etkisini arttırmak için % 10-20 arasında sodyum perborat katılır.

Yanmayı Önleyici Maddeler

Borik asit ve boratlar, selülozik maddelerin ateşe karşı dayanıklılığını sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler.

Tarım

Bitki örtüsünün geliştirilmesi için gübre sanayiinde, borik asit ve boraksın bileşiminden elde edilen oktaborat yapımında veya istenmeyen otların temizlenmesi için tarım ilacı yapımında kullanılır.

Metalurji sanayii

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde kullanılmaktadır. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise, kalay, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılır.

Ahşap Sanayi

Ahşap malzemelerin kullanım sürelerinin uzatılması için, borik asit ve borakstan elde edilen % 30 luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş ahşap malzemeler yavaş yavaş kurutulduğunda, bozulmadan ve çürümeden uzun süre kullanılabilir. Örneğin: Borik asit olarak cam, porselen ve seramik'in yanı sıra geç alevlenir eşya, atom reaktörü, kozmetik ve antiseptiklerde, boraks olarak yine kozmetik ve ilaçlar'ın yanı sıra motor soğutucu ve yağlama sistemlerinde, pentahidrat ve susuz boraks olarak keza cam, seramik ve porselenlerde, borik asit olarak ısıya dayanıklı alaşımlarda ve sodyum perborat tetrahidrat ve sodyum perborat monohidrat olarak sabun ve çamaşır-bulaşık tozları yapımında kullanılırlar. Peroksijen bileşiği olan sodyum perborat biyolojik sistemlerde sodyum borat ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ayrışır ki insan çevresinin en yakınındaki elementlerden biri sayılır.

Söylenenlerden kolayca anlaşılacağı üzere listeye uzatmak mümkün. Cam, porselen ve benzeri ürünlerin yapısındaki bor bileşikleri suda eriyip

serbest hale geçemedikleri için çevre kirliliği söz konusu değildir.. Zamk, yanmaz eşya ve mobilya koruyucusu amacıyla kullanıldığında kısmen çözülür, yani, suda az da olsa eriyip çevreye bulaştırırken ağırlık olarak % 15 kadar eklenen çamaşır ve bulaşık deterjanlarıyla yapay gübre, böcek öldürücü ve sağlık-güzellik malzemelerindeki bor bileşikleri suda kolayca eriyip ortama yayılırlar. Ayrıca kömürlü elektrik santrali gibi tesislerin külleriyle etrafa saçılırlar.

2.7. Bor Bileşiklerinin Çevreye Etkisi

Bor, doğal koşullarda serbest değil, oksijenle bağlanmış olarak doğada hemen hemen her yerde mevcuttur ve genel olarak ayrışmamış borik asit olarak neredeyse tüm sularda, bitkilerde ve hayvanlarda bulunmaktadır. Borat mineralleri endüstride, tüketici pazarlarında ve tarımda zaruri bitki mikro besini olarak (şeker pancarı, zeytin, yağ, tohum posaları, üzüm vs.), iki yüzün üzerindeki üründe önemli bir bileşen olarak yer almaktadır.

Bor yatakları, üzeri veya yakınındaki yerlerin içme ve kullanma sularında bor konsantrasyonu yüksektir. Normal sularda 1 mg/L veya daha az bulunur. Ana maden suları 0.02-4.3 mg/L gibi borca zengindirler. Yerkabuğunda % 0.001 oranında, deniz suyunda 0,5-9,6 mg/L düzeyinde bulunmaktadır. Akarsulardaki miktarı, buhar ve sıcak sularda 0.2-1000 mg/L'e kadar ulaşan yüksek konsantrasyonlardadır [Woods, 1994].

Bor çevremize denizler, yanardağlar ve kaplıcalar başta olmak üzere kayalardan, topraktan ve yeraltı suları ile sonbaharda dökülen yapraklardan, sanayi ürünlerinin yapımı sırasındaki atıklardan (özellikle deterjan, sabun ve daha az olmak üzere gübre, böcek öldürücü, yapıştırıcı ve kozmetiklerden) ve kömürle işletilen güç kaynaklarının küllerinden gelmektedir.

Bor bileşikleri; cam, porselen ve seramik sanayilerinde, tekstil kimyasalları, deri giysileri yapımında, gübre sanayinde, metalurji sanayinde, böcek öldürücülerde, kozmetiklerde ve bazı nükleer uygulamalarda, yanmayı

önleyici maddelerde, kağıt sanayi ürünleri ve yapıştırıcılarda değişik oranlarda kullanılmaktadır.

Cam, porselen ve benzeri ürünlerin yapısındaki bor bileşikleri suda eriyip serbest hale geçemedikleri için çevre kirliliğinden söz edilmemektedir. Zamk, yanmaz eşya ve mobilya koruyucusu gibi malzemeler içinde kullanıldığında kısmen çözülür, yani, suda az da olsa eriyip çevreye bulaşır. Çamaşır ve bulaşık deterjanlarıyla, yapay gübre, böcek öldürücü ve sağlık-güzellik malzemelerindeki bor bileşikleri suda kolayca eriyip ortama yayılmaktadır. Ayrıca kömürlü elektrik santrali gibi tesislerin külleriyle de etrafa saçılmaktadır.

2.7.1. Bor Bileşiklerinin Hayvanlara Etkisi

Borik asit, boraks ve sodyumlu diğer bor tuzlarının kullanılış sahaları arasında deterjan, insektisit ve herbisit imalatının da bulunması bu iyonun hayvan ve bitkiler üzerindeki etkilerinin tesbitine imkan vermiştir.

Borun, hayvanlara etkisini incelemek maksadıyla çok sayıda çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar borun hayvanlar üzerindeki etkisinin bor miktarı ve temas süresine bağlı olduğunu göstermiştir.

Hayvanlar için öldürücü doz, hayvan türüne göre 1.2-3.45 g/kg arasında değişmektedir. 2500 g/L konsantrasyonun büyümeyi önlediği için zararlı olduğu gözlenmiştir.

Farelerin, tavşanların ve sıçanların borik asiti ağızdan alması durumunda düşük toksite gözlenmektedir. Göz ve deride tahriş çözeltinin alkaliliğine bağlıdır. Ağız yoluyla kg vücut ağırlığına 3000-4000 mg gibi çok yüksek dozlar sıçanlarda kısa sürede depresyon ve titremeler yaratmakta ve hayvanı ölüme götürmektedir. Ayrıca farelerde ishal, köpeklerde kusma gibi belirtilerde gözlenmektedir [Mastromatteo and Sullivan, 1994].

Kronik etkilerin incelenmesi ağızdan bor alımının sıçanlarda büyüme, ölüm oranı ve üremelerinde önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir. Genç sıçanlarda içme suyundaki % 0.25 B ancak 30 günde büyümeyi durdurucu etki göstermiştir ve otopsilerinde patolojik lezyona rastlanmamıştır. Yine sıçanlarla yapılan çalışmalar, borun iki kuşak boyunca önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir. Solunum yoluyla alınan boraks tozlarının deney domuzlarına etkisi incelenmiş ve bir anormalliğe neden olmadığı bulunmuştur. Sıçanlarda havadaki 100-500 mg/m³ B ancak dört hafta sonra idrardaki keratinde bir miktar artışa neden olmuştur. Havadaki 10 hafta 470 mg/m³ veya 24 hafta 77 mg/m³ borun etkisi olmadığı bulunmuştur.

Balıklar üzerine etkisi, düşük toksite olarak vasıflandırılmaktadır. Bazı larva ve böceklerin imhasında bor iyonu uzun süreden beri kullanılmaktadır. Balıkların daha yüksek konsantrasyonları tolere edebileceği, örneğin 5000 mg/L borun alabalıkta sadece derinin koyulaşmasına neden olduğu veya küçük tatlı su balıklarında hiçbir etki yapmadığı gözlenmiştir. Küçük deniz balıklarının, 20 °C de 6 saat süreyle damıtık suda 18 g/L- 19g/L veya sert suda 19-19.5 g/L bor iyonu ile teması öldürücü doz olarak tespit edilmiştir. Bir süt ineğine, 40 gün boyunca 16-20 g/gün borik asit verilmesi durumunda herhangi bir etki gözlenmemiştir [EPA,1986].

2.7.2. Bor Bileşiklerinin İnsanlara Etkisi

İnsanlar hava ve sudaki bor mineralleriyle temas ederek, bor yataklarıyla temas halindeki yeraltı ve yerüstü sularını içerek ve kullanarak, bor yoğunlukları yüksek yiyecek ve/veya içecekleri alarak, bor ocak ve fabrikalarında çalışarak, sabun, deterjan gibi temizleyici ve beyazlatıcılarla, güzellik malzemesi ve benzeri maddeleri yapan yerlerde çalışarak borun etkisine maruz kalmaktadır.

Bor insan vücuduna;

- Yiyecek ve içeceklerle ağız,
- Tozların buruna dolmasıyla solunum ve
- Deri yoluyla, üç şekilde girmektedir.

İnsan vücuduna herhangi bir yoldan gelen borun, % 90-95 kadari vücutta birikmeden hemen üre ile dışarı atılmaktadır ve vücutta pek tutulmamaktadır. Yalnızca, kemik, tırnak ve kıllarla, karaciğer ve dalak gibi organlarda biraz birikmektedir [Şaylı 97].

Yapılan araştırmalar borun toksik etkisinin çok düşük olduğunu göstermiştir. Borun akut etkisi 15-30 g boraks veya 2-5 g borik asit doğrudan alınırsa ortaya çıkmaktadır. Kronik etkisi açısından günde 3 g borik asit veya 5 g boraksın etkisinin olmadığı, 5-10 g boraksın sadece protein metabolizmasını etkilediği ve idrardaki azot miktarını arttırdığı gözlenmiştir [Moseman, 1994].

Borun toksik etkisi, yetişkinlerde baş ağrısı, kusma, ishal, heyecan veya depresyon; çocuklarda ise daha çok havale, koma gibi beyin zarı tahribi etkileri şeklinde görülmektedir. Parmak uçlarında görülen pembe renk, bor ile zehirlenmeye işaret eden karakteristik görünüşlerdir [Mc Kee and Wolf, 1963].

Bazı kaynaklarda bor tozlarıyla temas eden işçilerin sperm sayısında düşüklük, cinsel hayatlarında gerileme olduğu iddia edilmiştir. Ancak ülkemizde ve dünyada yapılan pek çok araştırmada borun kısırlığa yol açmadığı sonucuna varılmıştır [Şaylı,97].

Borun insan vücudu için çok yararlı etkileri olduğu da tespit edilmiştir. Düşük düzeyde bor içeren bir diyetin günde 3 mg borla takviye edilmesi başlıca minerallerin ve kemiklerle ilgili hormonların metabolizmasını olumlu etkilemiştir. Borun kalsiyum ve D vitamini olmak üzere vücut minerallerinin düzenlenmesinde rol oynadığı, kalsiyum ve magnezyumun azalmasını önleyerek kemik yapısını koruduğu belirlenmiştir. Bor alımının günde 0,25 mg'den 3,25 mg'a çıkarılması plazma estradiol ve testosteron konsantrasyonlarını arttırmış, idrarla kalsiyum atılımını azaltmıştır [Beattie and Peace, 1993]. Ayrıca küçüklerin öğrenme yetenek ve okul becerilerinin artmasına katkıda bulunduğu, sportif performans ve atletik yapının gelişmesi için tablet şeklinde bor alındığı bilinmektedir.

2.7.3. Bor Bileşiklerinin Bitkilere Etkisi

Bor bitkilerin normal gelişmesi ve optimal derecede ürün vermeleri için gereklidir. Ancak fazla miktarda olması durumunda da zehirli bir elementtir. Gerekli miktar ile zararlı miktar arasında ki fark çok azdır. Topraktaki bor konsantrasyonu; 10-300 mg/kg (ortalama 30 mg/kg) arasında bulunmaktadır [WHO, 1998]. Topraktan boraks iyonları halinde alınmaktadır. Borun topraktan absorpsiyonu ise; toprağın pH' na, yapısal karakterine vb. özelliklerine bağlıdır.

Borun bitkilerde eksik olması bağlayıcı dokuları etkilediğinden bitkilerde çeşitli dokuların meydana geliş ve gelişmelerinin normal olarak gerçekleşmesini engellemekte, ürün kalitesi ve verimini azaltmaktadır. Aynı zamanda bitkilerin su düzeni bozulmakta ve karbonhidrat iletimi zorlaşmaktadır. Köklerin normal gelişmesi için kalsiyum yanında fazla miktarda bor iyonuna ihtiyaç vardır [Wilcox, 1958].

Ancak borun fazla bulunması da bitki gelişmesini geciktirir veya tamamen öldürür. Bor iyonu bitkiler için bir mikronütrienttir. Mikrobesleyici olarak sulama suyunda 0,5 mg/L'ye kadar bulunması gerekirken bora karşı çok hassas bitkilerde 0,5-1.0 mg/L 'de zararlı olabilmektedir. En az etkilenen bitkiler içinse 4 mg/L 'nin üstü zararlıdır . Tablo 2.3. de bitkilerin bor minerallerine karşı dayanıklılıklarına göre sulama sınıflandırılması verilmiştir.

Köklerle topraktan alınan bor bitkilerin dokularına zarar verebilecek yüksek konsantrasyona ulaşıncaya borun fazlası yapraklara taşınır ve buharlaşma sonucu yaprak kenarında birikir. Yapraklar kenardan ortaya doğru kıvrılır. Olgun yapraklarda yarılmalar, olgunlaşmamış yapraklarda döküm, büyümenin azlığı ve üründe verimin azalması gibi belirtiler gösterir.

Tablo 2.3. Bitkilerin Bor Mineraline Karşı Dayanıklılıklarına Göre Sulama Sınıflandırılması

Sulama Suyu Sınıfı	* Duyarlı Bitkiler (mg/L)	** Orta Derecede Dayanıklı Bitkiler (mg/L)	*** Dayanıklı Bitkiler (mg/L)
1	< 0.33	< 0.67	< 1.0
2	0.33-0.67	0.67-1.33	1.00-2.00
3	0.67-1.00	1.33-2.00	2.00-3.00
4	1.00-1.25	2.00-2.50	3.00-3.75
5	> 1.25	>2.50	> 3.75

* Örnek : Ceviz, limon, incir, Elma, Üzüm ve Fasulye

** Örnek : Arpa, Buğday, Mısır, Yulaf, Zeytin ve Pamuk

*** Örnek : Şeker, Pancar, Yonca, Bakla, Soğan, Marul ve Havuç

Kaynak: Monitör Master Plan Prosedürü

Vişne, elma, üzüm, fındık ve ceviz gibi meyvalarla, fasulye, biber gibi sebzelerin bor konsantrasyonu yüksek; buğday ve öteki tahıl çeşitleri ve un da bor konsantrasyonu düşüktür. Et, süt ve yumurta gibi hayvansal ürünlerin bor düzeyleride oldukça düşüktür [Şaylı, 97].

Bitkilere zararlı etkiyi verecek bor miktarı aynı zamanda toprak kalitesinden, drenaj kolaylığından ve iklimsel değişimlerden etkilenmektedir. Çok kuru iklimler ve hafif toprakta birikme olasılığı daha fazladır.

Bor, bitkileri geliştirmede kullanıldığı gibi, yabani ot kontrolünde ve toprak sterilizasyonunda, petrol rafinerileri ve kereste depoları gibi alanlarda bitkileri yok etmek içinde kullanılmaktadır.

Aynı zamanda bakteri gelişmesini durdurucu bir etkiye sahip olan borun organik bileşikler, akaryakıt depolarında ve boru hatlarında bakteri ve mantarların üremesine engel olmak içinde kullanılmaktadır.

2.8. Atıksudan Bor Giderimi

Atıksulardan bor giderimi çevre kirliliğinin önlenmesi, suların zirai amaçlı kullanılabilmesi, kimyasal proseslerde bor varlığının olumsuz etkilerinin giderilebilmesi maksadıyla yapılmaktadır.

Borun giderilmesi için kullanılan başlıca prosesler; çöktürme koagülasyon [Rodinov et.al., 1991; Pilipenko et.al., 1990], oksitlerde adsorpsiyon [Lap et all., 1976; Choi et al., 1979; Okay et all., 1985; Plipenko et all., 1990; Hayashi et all., 1991], aktif karbon veya selülozda adsorpsiyon [Choi et all., 1979], basit değıştircilerle iyon değışimi [Peterson, 1975; Popar et all. 1988], kompleksleştirmeden sonra solvent ekstraksiyonu [Lap et all., 1976; Grinstead et all., 1971]. Bor kompleksleştirme maddesi olarak diollerle bor seçici reçinelerin kullanımında özellikle Amberlite XE 243 kullanılır [Lyman et all., 1957; Kunin et all., 1964].

Borlu atıksular, içermiş oldukları bor konsantrasyonuna bağlı olarak; iyon değıştirciler kullanarak, kimyasal çöktürme, fiziksel adsorpsiyon, çözücü ekstraksiyonu, buharlaştırma-kristalizasyon gibi yöntemlerle giderilebilir.

2.8.1. Kimyasal Reaktiflerle Çöktürme

Bu yöntem, bor konsantrasyonu yüksek olan atıksulara uygulanmaktadır. Çöktürücü madde olarak alüminyum sülfat, kireç, bakır, mangan, kobalt ve magnezyum oksit gibi maddeler kullanılmaktadır [Rodinov vd., 1991; Kaverzin vd., 1973].

Kireç ile yapılan çöktürme işleminde, çöktürme şartlarına bağlı olarak çeşitli kalsiyum boratlar ($x\text{CaO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) çöktürülebilir.

Çökeltme işlemini pratikte şu şekilde ifade edebiliriz.



Optimum şartlar sıcaklık için 22-27 °C, pH için 11,4 ±0,2 [Kaverzin vd; 1973] olarak belirtilmiştir. Ortam sıcaklığı, pH ve kireç kalitesi, çöken kristalin türünü etkilemektedir [Gode, 1971; Tkachev and Pliyshesvsky, 1981].

Mağnezyum oksit ile yapılan çöktürme işleminde, bor mineralleri $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ halinde çökebilmektedir. 95 °C'de 2 saat karıştırma ile

$B_2O_3:MgO$ oranı 1:4:5 mol olduğunda borun %90'ı kazanılarak atık çözeltinin bor içeriği % 0,26 B_2O_3 'e düşürülmektedir.

Borun arıtımı amacıyla yapılan çalışmada, önce pH ≥ 11 'de Ca^{+2} ve Al^{+3} ile çöktürme işlemi yapılmış, süzme işleminin ardından, süzöntü buharlaştırılarak yeniden pH ≥ 11 'de Ca^{+2} ve Al^{+3} ile çöktürme işlemi sonucunda yüksek verimde arıtılmış su üretilmiştir [Yamada and Eto, 1995].

2.8.2. İyon Değiştirici Reçinelerle Bor Giderimi

İyon değiştirici reçineler atıksuda bor içeriğinin az (en fazla 2-3 g/L) olması durumunda kullanılır [Pliyshevskiy, 1976] Bor en iyi kuvvetli bazik anyon değiştiricilerle alkali ortamda tutulur [Şahin, 1996]. Ancak asit anyonlarının varlığı sorun yaratmaktadır [Lukhiyanova, 1983]. Borun iyon değiştirici tarafından tutulma derecesi reçinenin bazititesine, iyonların yapısına ve suyun pH değerine bağlıdır [Materova and Rojenskaya, 1961]. pH arttıkça toplam anyon miktarı artmaktadır ve belli bir pH a kadar bor tutulması artmaktadır. Optimum pH 7,5-9'dur.

Maden sularında bulunan borun giderimi için kompleks yapıcı reçineler olan AH-11 ve AH&-11m reçineleri kullanılır [Galitskaya et.al., 1983b; Klimov et.al., 1983]. Bu reçinelerin optimum çalışma pH'ı 7 dir. Bu reçineler HCl ile kolayca rejenere edilebilirler [Materova and Vesti, 1965].

Rohm ve Haas Co. tarafından geliştirilen bor-spesifik iyon değiştirici reçine, Amberlite XE-243, boratlar ve borik asit için yüksek seçiciliğe sahiptir. Endüstriyel ölçekte pek çok kullanım alanı bulmuştur [Kunin, 1973; Tanabe et.al., 1996].

Amberlite IRA743 reçinesiyle borun giderilmesi uygun olarak görülmüştür. Mineral suları için iyonik bileşiminin sabit kalması önemlidir. Anyon değişim reaksiyonlarının olduğu görülmüş fakat suyun yeterli iyonik kuvveti varsa bu ihmal edilebilir.

2.8.3. Organik Çözücülerle Ekstraksiyon

Bu yöntemde çok etkin bir bor giderimi sağlanmaktadır. Çözücü seçimi önemlidir [Tkachev and Pliyshevskiy, 1983]. OH⁻ grubu içeren organik bileşiklerin, borik asitle kolay ester ve kompleksler verdiği için uygun olduğu belirlenmiştir. Bu yöntemin avantajları, hızlı olmaları ve kesiksiz çalışmaları yanında yüksek ürün saflığıdır. Dezavantajları ise organiklerin kısmen de olsa suda çözünbilmeleri, çevre kirliliği oluşturmaları ve pahalı olmasıdır [Tkachev and Pliyshevskiy, 1983; Galitskaya et.al., 1983a].

2.8.4. Termal Yöntemlerle Bor Giderimi

Termal yöntemlerle bor giderimi genelde 10 g/L H₃BO₃ içeren sular için uygulanır. Bu yöntemde bor giderimi atık suların kısmen buharlaştırılması ve daha sonra aşı kristali verilip, soğutularak borik asidin kristalizasyonuna dayanır.

2.8.5. Ters Osmoz ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Bor Giderimi

Ters osmoz işlemiyle ancak küçük oranlar da (% 10) bor giderilebilir. Bu yöntemler çok temiz atıksu veya çok temiz bor bileşiği istendiği durumlarda uygulanmaktadır.

Nükleer santrallerin atıksularındaki borik asidin ayrılması için bir ters osmoz sistemi kullanılmaktadır. Bu sistemlerde sıcaklık 20-25°C, pH 5-6,5'tur [Trenovich and Lobanov, 1970].

Ayrıca nükleer reaktörlerden ve endüstri atık sularından borik asiti uzaklaştırmak ve yoğunlaştırmak için elektrodializ yönteminde uygulanmaktadır [Kucheruk et.al., 1984]. Ters osmoz yönteminin uygulanabilmesi için suyun tuz içeriğinin en fazla 0,7 mg/L olması gerekmektedir [Kolodin et.al., 1988].

Borun giderilmesi için pH ın yüksek tutulması gerektiği söylenir [Marifias, 1991]. Fakat yüksek pH nedeniyle membranda kalsiyum ve magnezyum tuzları birikir. Bazı yazarlar birkaç membran kullanımını önerirler.[Magara et al., 1998].

Borun giderilmesi beslenen sudaki bor oranına ve pH a bağlıdır. pH 9.5 değerinde Bor'un giderilme oranı en yüksek bulunmuş olup üç tane membran kullanılmıştır [Prats et al., 2000].

2.8.6. Anorganik Sorbentlerle Tutma

Bazı metal hidroksitleri sulu çözeltilerden bor iyonunu tutabilme özelliğine sahiptir. Böylece metallerin boratları oluşmaktadır. Bu uygulamada sorbentin doyma süresi ve rejenerasyon sırasında açığa çıkan çözeltinin konsantrasyonu önemlidir.

Bu yöntemde sorbent olarak $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Mn(OH)_4$, $Mg(OH)_2$ gibi metal hidroksitler kullanılmaktadır [Volkin et.al.,1983; Khodjamamedov and Ismailov, 1980].

Bor madeni işletmeleri atıksularından borun adsorbsiyonla giderilmesi için yapılan bir çalışmada aktif kömür, kaolin, bentonit, alümina ve lüle taşı gibi malzemeler kullanılmıştır [Balkı ve Pekin, 1983].

Yapılan çalışmalarda en etkin sorbent olarak $Zr(OH)_4$ ve $Al(OH)_3$ tespit edilmiştir. Ancak bu sorbentlerin dayanıklılıkları azdır ve ayrıca bu sorbentler asidik veya nötr ortamda kimyasal olarak inert değildir [Pliyshevskiy et.al., 1989].

3. Su Arıtımında Elektrokimyasal Yöntemler

Atıksu arıtımında, elektrokimyasal teknolojilerin kullanılması oldukça yenidir. Ülkemizde ise henüz kullanılmamaktadır. Endüstriyel atıksulara yeni uygulanmaya başlanan bu teknolojiler büyük endüstrilerde atıksu arıtma verimini %90-95 değerlerine kadar yükselterek atıksuyun geri kazanılmasını sağlamaktadır.

Türkiye'nin gelişen endüstriyel bölgelerinde atıksuların arıtılması ve geri kazanılması en temel problemlerden biridir, özellikle; her çeşit metal endüstrisi, galvanize sanayi, tekstil endüstrisi, gıda ve yem endüstrileri, otomobil endüstrisi ve yan kuruluşları, boya, plastik ve ara ürün kimya endüstrileri, gübre sanayi ve yan kuruluşları, petrol rafinerileri ve petrokimya endüstrisi gibi atıksu problemi olan endüstrilerde bu teknolojinin uygulanması büyük kolaylıklar sağlayacaktır.

Bu çalışmada, incelenen teknolojinin temel prensibi elektrokimyasal bir teknik kullanarak (Elektrooksidasyon, elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon) atıksuların arıtılmasıdır. Bu teknolojilerin atıksu arıtımında uygulanması oldukça ekonomik ve kolaydır. Sistem karmaşık olmadığından işletme sırasında kalifiye eleman gerekmemektedir. Bu teknolojilerin en cazip özelliklerinden biri de; modüler olarak uygulanabilmeleridir. Arıtılacak atıksuyun özelliğine bağlı olarak değişmekle beraber bir üniteye yaklaşık olarak $5-10 \text{ m}^3\text{saat}^{-1}$ debili bir atıksu, $1-1.5 \text{ kW-hm}^{-3}$ 'lük enerji ile arıtılabilmektedir [Muller, 1992].

Elektrokimya; elektrosentez, metal ve malzeme işlemleri, elektriksel güç depolama ve dönüştürme, arıtma ve geri dönüşüm, sensörlere izleme ile korozyon gibi oldukça geniş kullanım alanı olan bir konudur [Akbulut, 2000]. Son yıllarda atıksuların elektrokimyasal yolla arıtımı, üzerinde yoğunlaşılacak bir konu haline gelmiştir. Elektrokimyasal tekniklerle atıksu arıtımı farklı yöntemlerle yapılabilir. Bu yöntemler; katodik indirgeme, elektroadsorpsiyon,

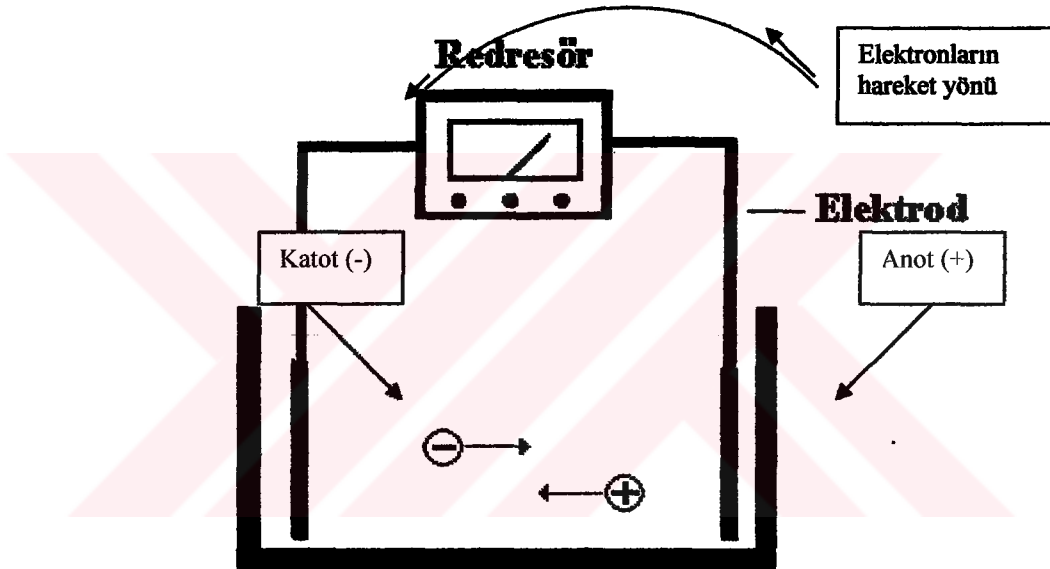
anodik yükseltgeme, elektrodiyaliz, elektrokoagülasyon ve elektroflotasyondur [Koparal and ark, 1992].



3.1 Bazı Elektrokimyasal Temel Kavramları

3.1.1. Faraday Kanunları

FARADAY KANUNLARI



Anot (+) Elektrokimyasal yükseltgenme
Katot (-) Elektrokimyasal indirgenme

M. Faraday (1833) çeşitli elektroliz tepkimelerini inceleyerek iki genelleştirme ortaya çıkarmıştır.

1 Elektrotlardan ayrılarak serbest hale geçen madde miktarı, çözüldüden geçen elektrik miktarı ile doğru orantılıdır.

$$\Delta m = k_e \cdot I \cdot t$$

Δm – Elektrotdan ayrılan maddenin gram miktarı

k_e - Orantı faktörü; elektrotda ayrılan madde cinsine bağlı bir sabit olup, "Elektrokimyasal ekivalent" adını alır.

I - Amper cinsinden akımın şiddeti

t - Saniye cinsinden elektroliz süresi

$$\Delta m = \frac{E_k \cdot I \cdot t}{F}$$

$\bar{E}_k$ – Kimyasal ekivalent (eşdeğer) $\bar{E}_k = A$ (ağırlığı) / Z (valans)
 F – Faraday sayısı (96500 kulon)

Z - Yük

$$\Delta m = A \cdot I \cdot t / 96500 Z$$

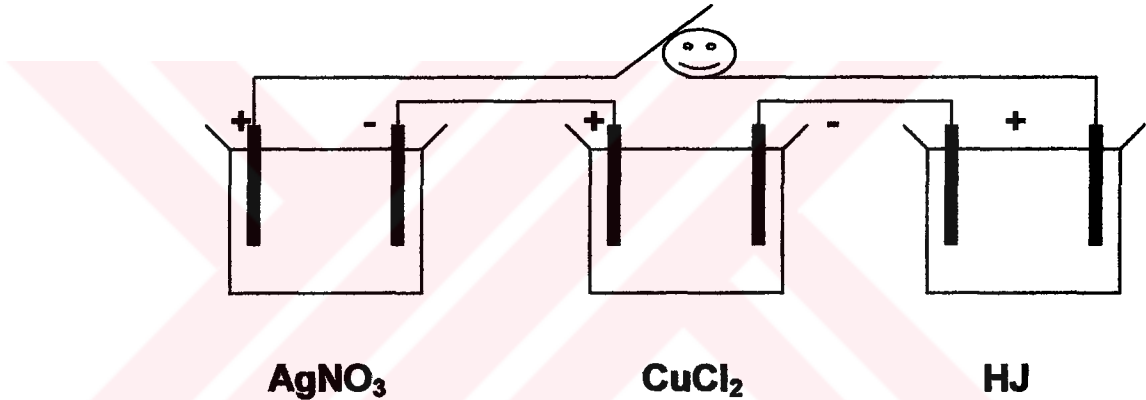
$$\Delta m = k_e Q$$

Q – Elektrik miktarı

$$Q = I \cdot t / 96500$$

$$\bar{E}_k = F k_e$$

2 Aynı elektrik miktarı birden fazla farklı elektrolit çözeltilerden geçtiği takdirde elektrotlarda bir ekivalent sayıda maddenin ayrılması için 96496 amper * saniye (ya da kulona ≈ 96500 kulon) ihtiyaç vardır. Bu miktara 1 FARADAY denir.



$$q k_{e1} : q k_{e2} : q k_{e3} = k_{e1} : k_{e2} : k_{e3} = \bar{E}_{k1} : \bar{E}_{k2} : \bar{E}_{k3}$$

$q k_{e1}$ – Elektrotlardan ayrılan madde miktarı (q - kulon)

$$\bar{E}_{k1} = F k_{e1}$$

$$F = \bar{E}_{k1} / k_{e1}$$

$$Ag^+ \text{ için } \bar{E}_{k1} = 107.88$$

$$k_{e1} = 0.001118 \text{ g/kulon}$$

$$F = 107.88 / 0.001118 = 96465 \text{ kulon}$$

/g-ekiv

$$1F = 26.8 \text{ A/saat}$$

Örnek:. 1 iyon Ag^+ indirgenme için 1 e gerekiyor. 1 iyon-g $Ag^+ = 6.02 \cdot 10^{23}$ iyon.

$$1F = 6.02 \cdot 10^{23} e \text{ yükü}$$

Akım yoğunluğu

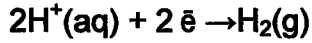
Elektrodun birim yüzey başına isabet eden akım şiddetidir

$$i = I/S$$

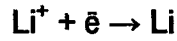
I –devreden geçen akımın şiddeti (amper cinsinden)

S – yüzey (cm^2 ya da dm^2)

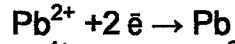
Standart Elektrot Potansiyeli



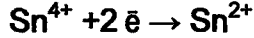
$$E=0.00 \text{ V (1 atm)}$$



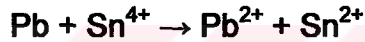
$$E=- 3.03 \text{ V}$$



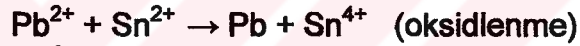
$$E=-0.126 \text{ V}$$



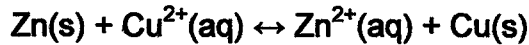
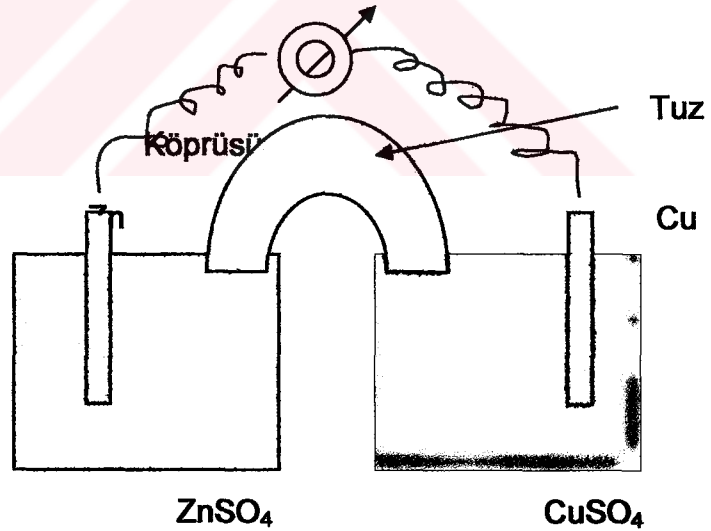
$$E=+0.150 \text{ V}$$



$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{oks}} + E^0_{\text{ind}} = +0.126 + 0.150 = 0.276 \text{ V}$$



$$E^0_{\text{hücrel}} = -0.150 + (-0.126) = -0.276 \text{ V}$$



$$K_a(\text{denge}) = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\Delta G_{\text{reak.}} = -n F E_{\text{hücre}} \text{ Gibbs Enerji (kal/mol) (elektron transferinde mol sayısı)}$$

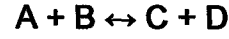
Standart şartlara göre

$$\Delta G_{\text{reak}} = -RT \ln(K_a)_{\text{denge}}$$

$$-n F E_{\text{hücre}} = -RT \ln(K_a)_{\text{denge}}$$

$$E_{\text{hücre}} = -RT \ln(K_a)_{\text{denge}} / -n F$$

Standart olmayan şartlara göre



$$Q = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$\Delta G_{\text{reaksiyon}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reak}} + RT \ln(Q)$$

$$-n F E_{\text{hücre}} = -n F E^{\circ}_{\text{hücre}} + RT \ln(Q)$$

$$E_{\text{hücre}} = E^{\circ}_{\text{hücre}} - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

Nernst denk.

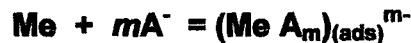
3.2. Su Arıtımında Elektrokoagülasyon

Atıksuların ihtiva ettiği kirleticiler, çözünmüş parçacıklar için birkaç angstromdan, askıda katı maddeler için birkaç yüz mikrona kadar değişik büyüklüklerde olabilirler. Bu kirleticilerin büyük bölümü atıksu arıtımında çöktürme işlemi ile giderilebilmektedir. Bununla birlikte pekçok madde yerçekimi ile çökelemeyecek kadar küçük olduğundan çöktürme ile gerekli verimin sağlanabilmesi mümkün değildir. Bunun için bu çok küçük parçacıkların bir araya toplanarak ayrılması gerekmektedir. Suyu kimyasal madde ilave ederek daha iyi çökelebilen parçacıkların elde edilmesi işlemine koagülasyon adı verilmektedir. Elektrokoagülasyonda ise koagülasyon işlemi suya elektrik akımı verilerek gerçekleştirilir. Bu şekilde metallerin çözülmesi ve oluşan kolloidal partiküllerin yapısı aşağıda gösterilmiştir (3.1).

- Elektrokimyasal koagülasyonu—pH ve Eh değişiyor
- Elektrolitik koagülasyonu—çözelti içinde metal iyonların birikimi değişiyor

Mekanizması

1. Metal üzerinde anyonların spesifik adsorpsiyonu



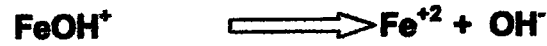
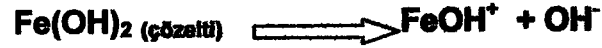
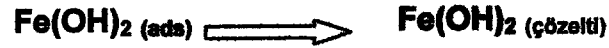
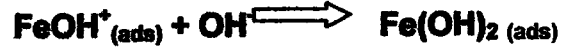
2. Oluşan kompleksin suya geçmesi



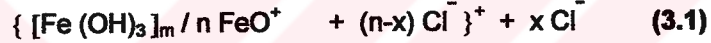
3. Kompleksin hidrolizi



Fe elektrodun çözülmesi



Granül



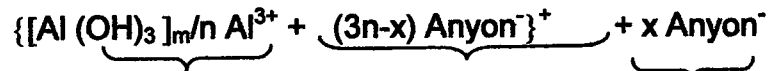
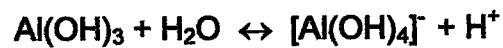
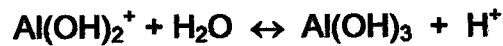
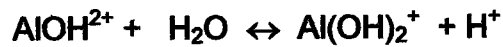
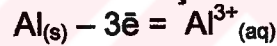
Çekirdek

Adsorbsiyon Tabakası

Difüzyon

Tabakası

Al Elektrodun Çözülmesi



Çekirdek

Adsorpsiyon Tabakası

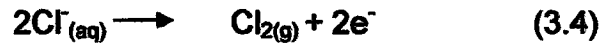
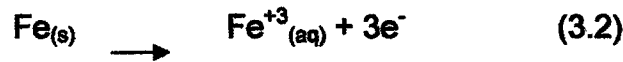
Difüzyon Tabakası

Elektrokoagülasyonda direkt veya değişken akım elektrostatik veya iyonik olarak çözünmüş askıda kirleticilerin destabilize edilmesi için katot-anot sistemine uygulanır. Elektrolitik proses süresince anot metalinden katyonik türler çözünerek suya karışırlar (3.2). Bu katyonlar, çökelen metal oksitler ve hidroksitleri üreten destabilize olmuş kirleticilerle reaksiyona girer. Eğer

alüminyum anotları kullanılırsa, alüminyum oksitleri ve hidroksitleri oluşur; demir anotları kullanılırsa, demir oksitler ve hidroksitleri oluşur. Oksit ve hidroksitlerin oluşumu ve bunların sonraki çökeltileri, alum ve diğer kimyasalların kullanıldığı koagülasyon (veya flokülasyon) ve çöktürme sırasında oluşan proseslerin benzeridir. Farklılıklar ise; koagülantın kaynağı (elektrokoagülasyonda bunlar, anot metalinin elektrolitik çözünmesi ile oluşan katyonlardır [Barkley et al, 1993] ve uygulanan aktivasyon enerjisi oksitlerin oluşumunu artırır [Renk, 1989]. Oksitler hidroksitlerden daha kararlıdır, bu nedenle hidroksitlere karşı daha dayanıklıdır, üstelik oksijen gazı anotta su moleküllerinin elektrolizi ile üretilir (3.3). Artılacak çözeltide klor iyonları varsa klorür gazı oluşabilir(3.4).

Katyonların elektrolitik oluşumu sırasında, su moleküllerinden hidrojen gazı oluşturan benzer reaksiyonlar katodda oluşur (3.5). Diğer önemli katodik reaksiyonlar, çözülmüş metal katyonlarının elementel hale indirgenmesini içerir (3.6). Bu metaller katot yüzeyine kaplanır. Demir anot kullanıldığında oluşan kimyasal reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir [Vik et al, 1984; Jenke and Diebold, 1984; Renk, 1989; Barkley et al 1993; Hidrologics Inc.1993].

Anotta:



Katotta:

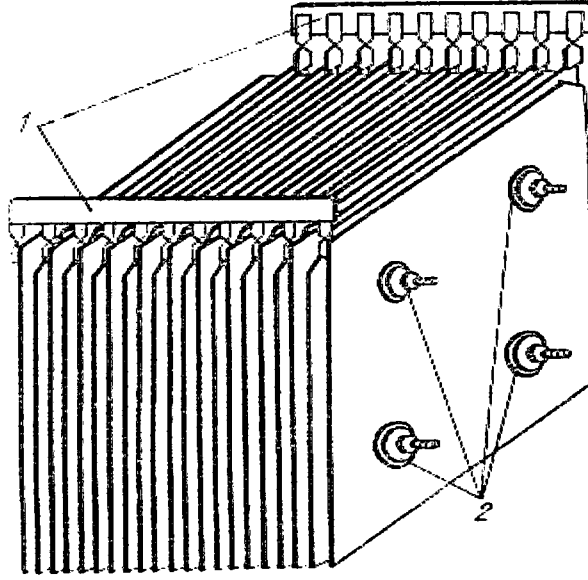


Çözeltide, demir iyonları daha ileri ani reaksiyonlara katılmak için asit ve hidroksitleri oluşturmak için anot eriyiği tarafından sağlanır.[Drever 1989;

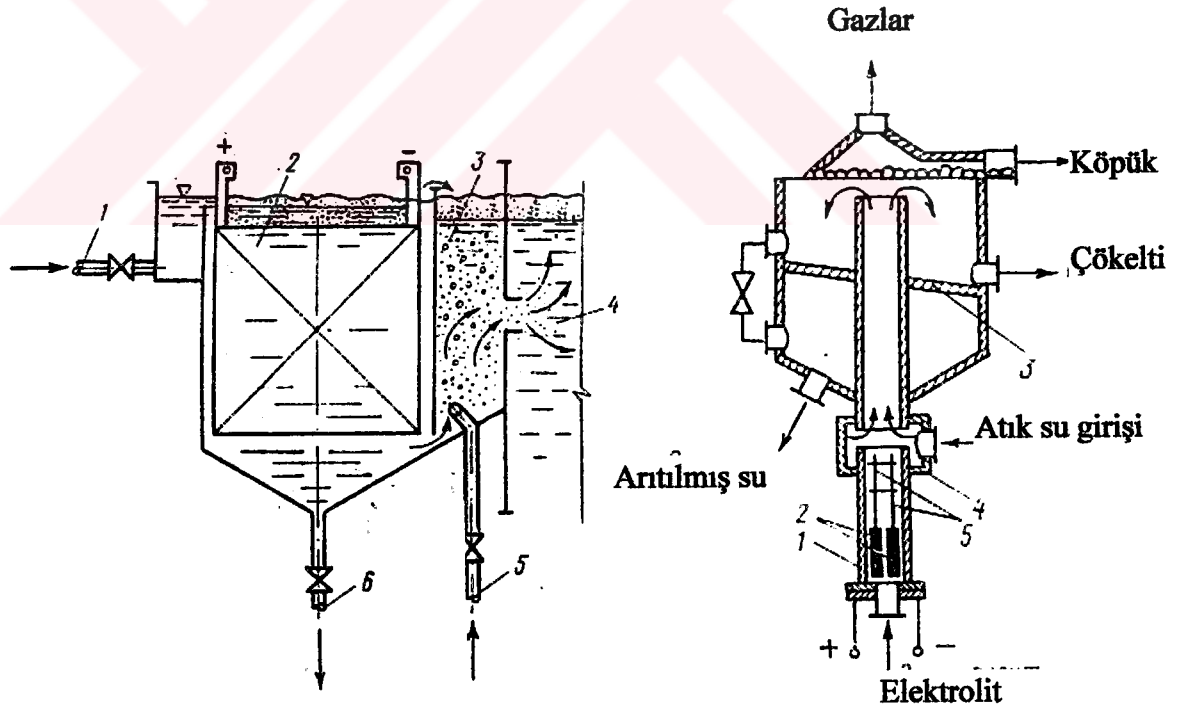
Renk 1989; Barkley et al, 1993; Hydrologics,Inc 1993]. Elektrokoagülasyon deneylerinde, oksitlerin öncelikli olarak oluştuğunu çünkü sistemden verilen enerjinin bunların oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisini aştığını bulmuştur. Bu reaksiyonlar çözünmüş kirleticileri birleştirerek aside dayanıklı moleküler formda çökelti oluştururlar. Benzer reaksiyonlar alüminyum anotları kullanıldığında da oluşur.



3.3. Su Arıtımında Kullanılan Elektrokimyasal Cihazlar



Şekil 3.1. Paket Tipi Elektrod Sistemi

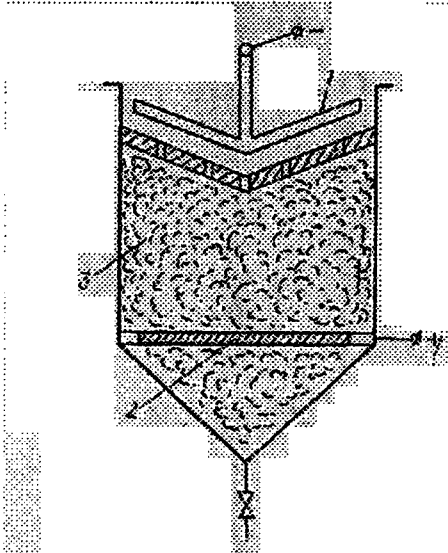


Şekil 3.2. Gaz Tabakalı Elektroreaktör

1-Suyun girişi 2- elektrot sistemi 3- Gaz bölgesi 4- Yüzdürme bölümü 5- Bazlı çözeltinin girişi 6- Çökelti çıkışı

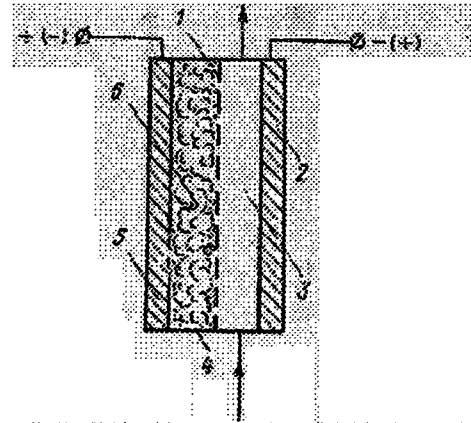
Şekil 3.3. Kolon Tipi Elektroreaktör

1- Kasa 2- Çözülebilir elektrotlar 3- Izgara 4- Kollektör 5- Levhalar



Şekil 3.4. Metal talaşlı elektrokoagulator

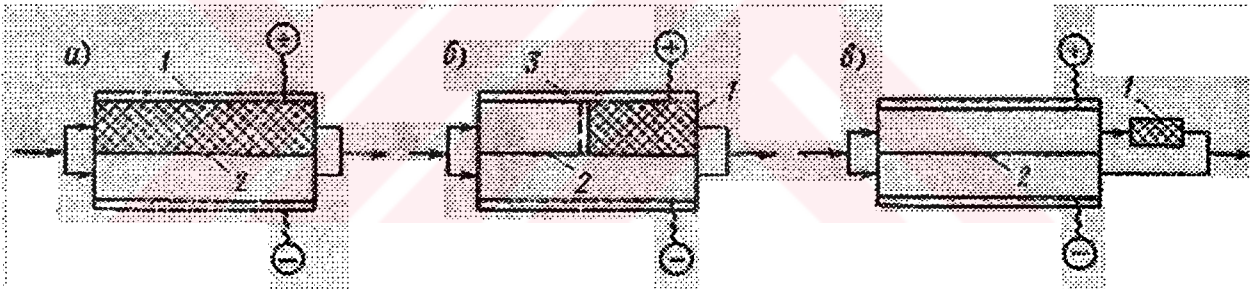
1. katot, 2. çözilmeyen anot,
3. metal talaşı



Şekil 3.5. Akışkansız anot (katot) bölümü

metal talaşlı elektrokoagulator

1. diafram, 2. katot (anot),
3. akışkanlı bölüm,
4. akışkansız bölüm,
5. çözilmeyen anot (katot)



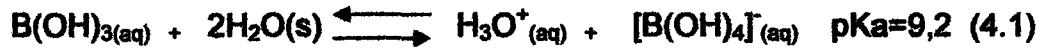
pH değışici çeşitli metal talaşlı elektrokoagulatörler (EK)

- a. Anot bölgesinde bulunam metal talaşı
 - b. birbirin arkasından gelen asidli ve anot bölümlü bir EK
 - c. asidli (bazlı) suyla talaşın çözülmesi bir EK
 - d. anot bölgesinde bulunam metal talaşı ve perfore (delikli) edilmiş diafram
1. talaş 2. diafram 3. ızgara

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Materyal ve Metod

Borik asit, $B(OH)_3$, sulu çözeltide çok zayıf bir Brönsted asididir. Buna karşın, dengeler sonraki p-blok oksoasitlerine özgü basit Brönsted proton aktarım tepkimelerinden daha karmaşıktır. Gerçekte, borik asit öncelikle bir Lewis asididir ve onun su ile oluşturduğu $H_2OB(OH)_3$ kompleks, gerçek proton kaynağıdır:



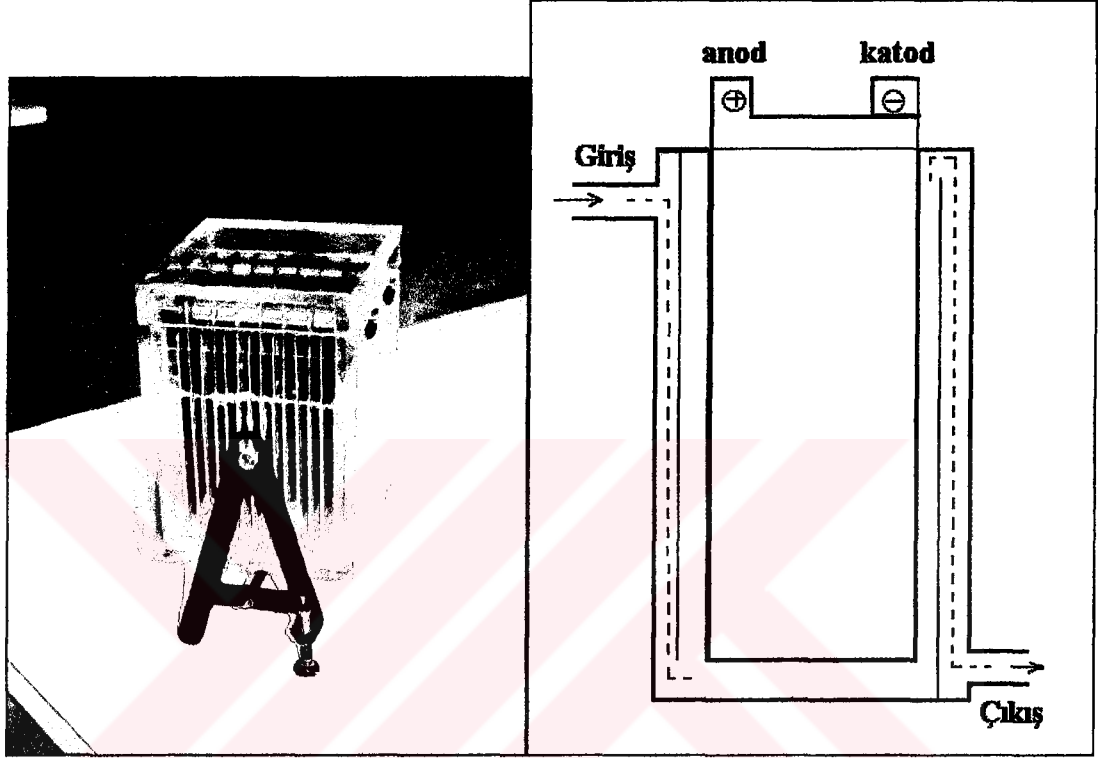
Çalışmada, elektrokoagülasyon yöntemiyle borik asit içerisindeki borun giderilmesi için; zaman, akım, pH değiştirilerek en uygun bor giderim oranı, en uygun akım ve pH da ve en uygun zamanda bor giderim konsantrasyonu bulunmaya çalışılmıştır.

Bu çalışmada bor içeren atıksu arıtımında elektrokimyasal metodlardan biri olan elektrokoagülasyon işlemleri kullanılmıştır. Yapılan deneylerde elektrokoagülasyon işlemi için elektrokoagülatör kullanılmış ve kullanılan laboratuvar ölçekli elektrokoagülatörün fotoğrafı ile bu elektrokoagülatörün şeması Şekil 4.1'de verilmiştir.

8 mm kalınlığında plexiglas malzemeden yapılmış olan pilot tesis ~2L hacminde (14 cm eninde, 16 cm boyunda ve 19 cm yüksekliğindedir). Alüminyum elektrodlar kullanılmıştır. Pilot tesiste 7 elektrod mevcuttur. Elektrodların herbiri 2 mm kalınlığında, 9 cm eninde ve 15 cm boyundadır. Pilot tesis, artılacak atıksuyun iletkenliğine bağlı olarak; 6-12 V ile 1-6 A'lik akım şartlarında çalıştırılabilmektedir.

Cihaza elektrik akımı verildiğinde, elektrolizle oluşan H_2 ve O_2 kabarcıkları atıksuyun içindeki kolloidlere ve safsızlıklara yapışıp yukarıya

doğru taşınır. Köpük halinde yüzeyde biriken faz, üstten sıyrılırken tankın altından arıtılmış su alınmaktadır.



Şekil 4.1. Laboratuvar Ölçekli Elektrokoagülatör ve Şeması

4.2 Analiz Metodları

Sözkonusu tesisin atıksularının elektrokimyasal yöntemlerle arıtılabilirliği

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve kullanılan kimyasal maddeler aşağıda liste halinde verilmiştir.

Kullanılan Cihazlar

1. Balon Joje
2. Hassas Terazî (Sartorius)
3. Ph metre (Sartorius)
4. Karıştırıcı (Elektromag)
5. Ayırıcı Huni 2-L

6. Volumetrik Dar Şişe
7. Filtre Kağıdı (Whatman No:40)
8. Santrifüj
9. Santrifüj Tüpü (100 ml-cam)
10. Hücreler
11. Desikatör
12. Magnetik Karıştırıcı Çubuğu

Kullanılan Kimyasal Maddeler :

1. Borik Asit
2. Potasyum Klorür
3. Kalsiyum Klorür
4. Hidroklorik asit
5. Sodyum Hidroksit
6. Sodyum Klorür

4.2.1. Numune Su Hazırlanması

Deneyde aşağıdaki konsantrasyonlarda bor ihtiva eden su numuneleri hazırlanmıştır.

- 1)5000 ppm bor ihtiva eden su numunesi hazırlamak için 1000ml saf suya 28,6 g borik asit karıştırılmıştır.
- 2)2500 ppm bor ihtiva eden su numunesi hazırlamak için 1000ml saf suya 14,3 g borik asit karıştırılmıştır.
- 3)1000ppm bor ihtiva eden su numunesi hazırlamak için 1000 ml saf suya 5,72 g borik asit karıştırılmıştır.
- 4)500ppm bor ihtiva eden su numunesi hazırlamak için 1000 ml saf suya 2,86 g borik asit karıştırılmıştır.
- 5)250ppm bor ihtiva eden su numunesi hazırlamak için 1000 ml saf suya 1,4305 g borik asit karıştırılmıştır.
- 6)100ppm bor ihtiva eden su numunesi hazırlamak için 1000 ml saf suya 0,572 g borik asit karıştırılmıştır.

4.2.2. Karmin Metodu (Standart Metod)

2mL numune +2 damla konsantre HCl + 10mL konsantre H₂SO₄ alınıp oda sıcaklığına getirildikten sonra 10mL carmine ayırıcı karıştırıldı ve 45-60 dk içerisinde 585nm de okuma yapıldı.

AYIRAÇ

Stok Bor Çözeltisi:

571,6 mg susuz borik asit (H₃BO₃) distile su ile 1000mL' ye tamamlandı.
(1mL=100µg B)

Standart Bor Çözeltisi

10mL stok bor çözeltisi alınıp 1000 mL'ye tamamlandı.

(1mL=1µg B)

Karmin Ayırıcı

920mg karmine N.F. 40 veya karminic asit 1L (1+1 H₂SO₄) içerisinde çözüldü. [Andrew et. All., 1995]

4.3. Kalibrasyon Yapılması

Kalibrasyon Standartları Hazırlanışı

Standart Bor çözeltisinden

10mL alınıp 100mL'ye tamamlandı. - 100µg/L

25mL- 100'e tamamlandı - 250µg/L

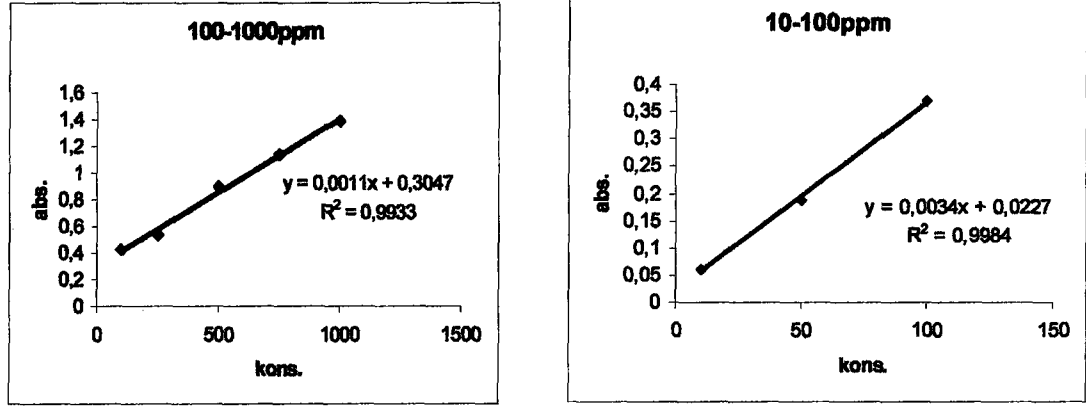
50mL- 100'e tamamlandı - 500µg/L

75mL – 100'e tamamlandı - 750µg/L

(Std) 100mL-100'e tamamlandı -1000 µg/L

Bu standart çözeltilere deneyin prosedürü uygulanarak renk gelişimi ölçüldü

Şekil 4.2. Kalibrasyon eğrisi

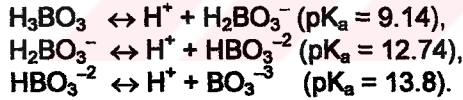


5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1. Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Bor İçeren Atıksuların Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

Bu çalışmada, H_3BO_3 (Borik asit) suda çözülerek bor içeren su numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan farklı konsantrasyonlarda bor içeren sulara 5, 10, 15, 30, 45 dakikalık zaman aralıklarında 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 amperlik akımlar geçirilerek değişik pH (3.5, 5.5, 7.5) larda elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak bor giderimi oranı bulunmuştur. Su içerisinde ki borun giderilmesi için borik asit numunesi alınarak borlu suların farklı zamanlarda ve farklı pH'larda giderim oranı bulunmuştur.

Bor genellikle suda borik asit şeklindedir. Zayıf asit aşağıdaki şekilde iyonlarına ayrışır.



Bu reaksiyon için denge sabiti oldukça düşüktür. Tetrahidroboratın görelî konsantrasyonu pH ın artmasıyla artar. Ve pH= 9 da maksimum olur.

Atıksuda ve elektrodlerde vukubulan bazı kimyasal reaksiyonlar Tablo 5.1 de verilmiştir. Tablo 5.1' den görüldüğü gibi metal hidroksitler koloidal parçacığın çekirdeğini oluşturur. Çekirdek etrafında katyonların ve anyonların adsorpsiyon tabakası organize olmuştur. Çekirdek ve adsorpsiyon tabakasının hepsi beraber küçük pozitif yüklü bir parçacık olan granüler koloidal parçacıklar oluşturur. Yükü dengelemek için etrafında bir difüzyon tabakası oluşur. Elektrokoagülasyon işleminde oluşan metal hidroksitlerin adsorpsiyon hacmi çok yüksektir. Koagüle olan parçacıkları çeker ve mikro-koloidal parçacıkları ve iyonları atıksudan absorbe eder.

Tablo5.1. Atık Su ve Elektrotlardaki Reaksiyonlar

Anot		
$4 \text{ OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(\text{g})}$ $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+$ $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_{2(\text{g})}$		
Al-anot		
$\text{Al}_{(\text{s})} - 3\text{e}^- = \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$		
Katot		
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O} \text{ (asit çözeltisinde)}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^- \text{ (alkali çözeltiler)}$		
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$		
Atıksuda		
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} = \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$ $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$ $\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+$		
$\{[\text{Al}(\text{OH})_3]_m/n \text{ Al}^{3+} + (3n-x) \text{ Anyon}^-\}^+ + x \text{ Anyon}^-$		
Çekirdek	Adsorbsiyon Tabakası	Diffüzyon Tabakası
		

5.1.1. Bulgular ve Tartışma

5.1.1.1. Düşük Konsantrasyonda Bor Giderimi

Elektrokoagülasyon işlemi Al elektrotlar kullanılarak 1 amperlik akım geçirilerek yapıldı. 1 amperlik akım şartını sağlamak için cihaza konulan 1000ppm bor ihtiva eden pH sı 5.10 olan suyun içerisine 50ml KCl ilave edilerek gerilim ölçüldü ve gerilim 21.3V olarak bulundu. 5, 10, 15, 30, 45 dakikalık zaman aralıklarında elektrokoagütör cihazı çalıştırıldı ve her bir zaman aralığında elektrokoagülatör cihazının gerilimi ve bor içeren su numunesi filtre kağıdından geçirildikten sonra pH sı ölçüldü.

Tablo 5.2. den görüldüğü gibi gerilim başlangıçta 21.30 Volt iken 5 dakika sonra 15.7 volt, 10. dakikada 16.20, 45. dakikada ise 23.40V olmuştur. pH ise başlangıçta 5.10 iken, 5. dakikada 4.95, 10.dakikada 5.09, 45. dakikada 5.62 'dir.

Tablo5.2. Zamana bağlı olarak Gerilim ve pH ın Değişimi (1000ppm)

Zaman(dakika)	Gerilim(Volt)	pH
0	21,30	5,10
5	15,70	4,95
10	16,20	5,09
15	21,50	6,13
30	14,90	5,20
45	23,40	5,62

500 ppm bor ihtiva eden su numunesinden 1 amperlik akım şartını sağlamak için pH sı 4.91 olan suyun içerisine 40ml KCl ilave edildi ve ölçülen gerilim 15.7 Volt olarak bulundu. 5, 10, 15, 30, 45 dakikalık zaman aralıklarında elektrokoagülatör cihazından numuneler alınarak pH sına bakılmış ve elektrokoagülatör cihazının gerilimi ölçülmüştür.

Tablo5.3. Zamana bağlı olarak Gerilim ve pH ın Değişimi (500ppm)

Zaman(dakika)	Gerilim(Volt)	pH
0	15,7	4,91
5	13,7	6,12
10	17,1	6,72
15	21,08	5,15
30	21,2	6,65
45	29,4	5,36

Tablo 5.3. den görüldüğü gibi başlangıçta pH 4.91 iken 5 dakika sonra pH 6.12, 10 dakika sonra 6.72, 15 dakika sonra 5.15, 30 dakika sonra 6.65 olarak bulunmuştur.

250 ppm bor ihtiva eden su numunesinin pH sı 4.94 olarak ölçülmüştür. Bu numunede 1 amperlik akım şartını sağlamak için 40ml KCl ilave edilmiştir

ve gerilim 25.4 volt olarak ölçülmüştür. Elektrokoagülatör cihazından 5, 10, 15, 30,45 dakikalık zaman aralıklarında numuneler alınarak pH sına bakılmış ve aynı zamanda elektrokoagülatör cihazının gerilimi ölçülmüştür. Tablo 5.4 de değişik zaman aralıklarında ölçülen pH ve gerilim değerleri görülmektedir.

Tablo5.4. Zamana bağlı olarak Gerilim ve pH ın Değişimi (250ppm)

Zaman(dakika)	Gerilim(volt)	pH
0	25,4	4,94
5	19,4	4,91
10	12,5	4,99
15	17,8	5,09
30	19,4	5,21
45	15	5,30

Tablo 5.4. den görüldüğü gibi başlangıçta pH 4.94 iken 5 dakika sonra pH 4.91, 10 dakika sonra 4,99, 15 dakika sonra 5.09, 30 dakika sonra 5,21 olarak bulunmuştur

100 ppm pH'sı 6,24 olan bor ihtiva eden su numunesinde 1 amperlik akım şartını sağlamak için 80 ml KCl ilave edildi ve bu esnada gerilim ölçüldü. Ölçülen gerilim 27,8 Volt olarak bulundu. 5, 10, 15, 30,45 dakikalık zaman aralıklarında elektrokoagülatör cihazından numuneler alınarak pH sına bakılmış ve elektrokoagülatör cihazının gerilimi ölçülmüştür.

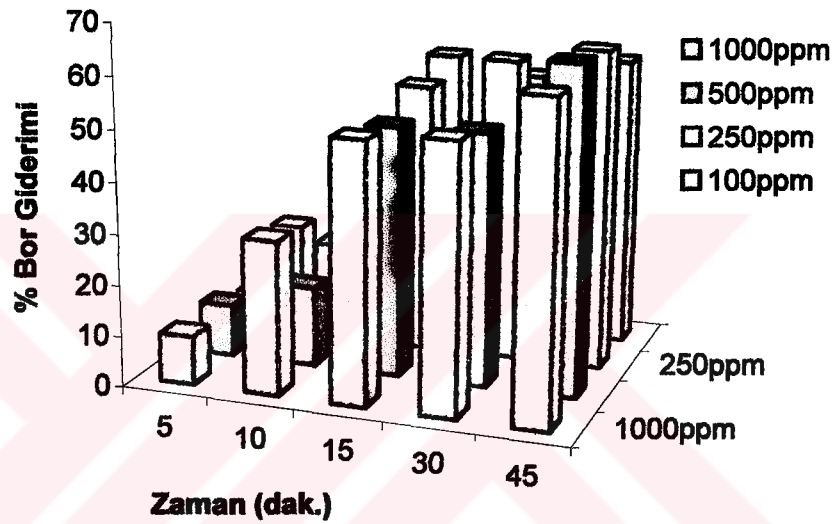
Tablo 5.5. den görüldüğü gibi başlangıçta pH 6,24 iken 5 dakika sonra pH 5.2, 10 dakika sonra 7.1, 15 dakika sonra 7.57, 30 dakika sonra 7.69 olarak bulunmuştur.

Tablo5.5. Zamana bağlı olarak Gerilim ve pH ın Değişimi (100ppm)

Zaman(dakika)	Gerilim(volt)	pH
0	27,8	6,24
5	25,5	5,2
10	7,1	7,1
15	7,7	7,57
30	11	7,69
45	27,2	7,75

5.1.1.1.1. Yüzde Giderim - Zaman İlişkisi

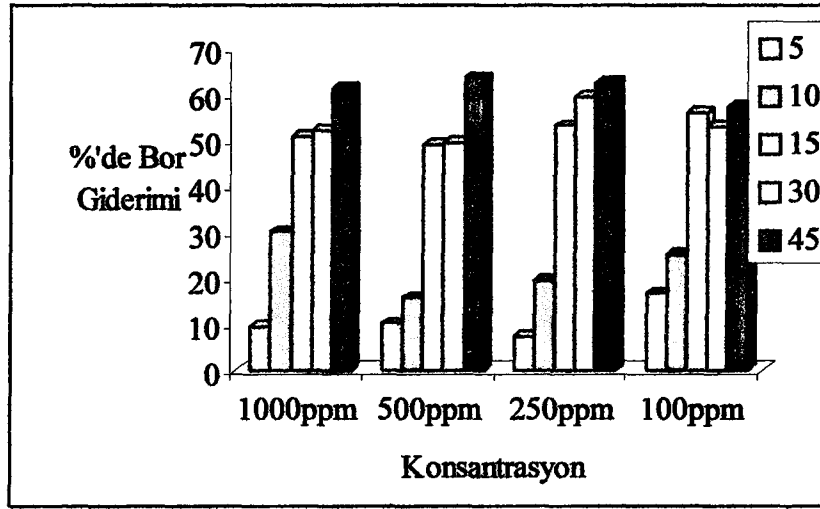
1000ppm, 500ppm, 250ppm, 100ppm bor ihtiva eden su numunesinden 1 amperlik akım geçirilerek 5, 10, 15, 30, 45 dakikalık zaman aralıklarında bor giderimi ölçülmüştür. Zamana bağlı olarak bor giderimi Şekil 5.1. de verilmiştir.



Şekil 5.1. Zamana Bağlı Olarak Bor Giderimi

Şekil 5.1 den görüldüğü gibi bor giderimi 15 dakikaya kadar zamana bağlı olarak artmaktadır. Fakat 30. ve 45. dakikalarda dikkate değer değer bir artış gözlenmemektedir.

Şekil 5.2. de konsantrasyona bağlı olarak bor gideriminin grafiği verilmiştir. 1000ppm lik bor ihtiva eden su numunesinden 1 amperlik akım 5 dakikalık süreyle geçirildiğinde bor giderimi %9.6, 10 dakikalık süre ile 1 amperlik akım geçirildiğinde bor giderimi %30.2, 15 dakikalık süre sonunda bor giderimi %50.85, 30 dakikalık süre ile akım geçirildiğinde %52.2, 45 dakikalık zaman sonunda ise %61.5 ölçülmüştür.



Şekil 5.2. Konsantrasyona Bağlı Olarak Bor Giderimi

500ppm bor ihtiva eden su numunesinden 1 amperlik akım geçirildiğinde bor giderimi 5 dakika sonunda %10.2, 10 dakika sonra %15.73, 15 dakika sonra %49.2, 30 dakikada %49.5, 45 dakikada ise %63.8 ölçülmüştür.

250ppm lik bor ihtiva eden su numunesinden 5, 10, 15, 30, 45 dakikalık süreyle 1 amperlik akım geçirildiğinde bor giderimi sırasıyla %7.35, %19.4, %53.3, %59.57, %62.7 olarak ölçülmüştür.

100ppm lik bor ihtiva eden su numunesinden 1 amperlik akım 5 dakikalık süreyle geçirildiğinde bor giderimi %10.66, 10 dakikalık süre ile 1 amperlik akım geçirildiğinde bor giderimi %25.23, 15 dakikalık süre sonunda bor giderimi %56.17, 30 dakikalık süre ile akım geçirildiğinde %53.16, 45 dakikalık zaman sonunda ise %57.4 ölçülmüştür

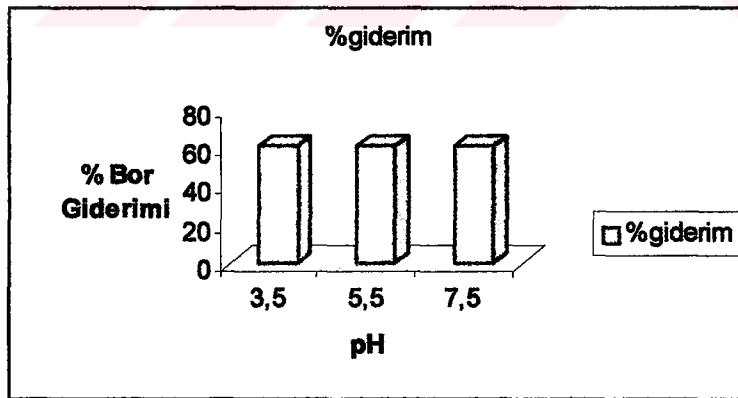
1000 ppm bor ihtiva eden borik asid çözeltisi hazırlamak için 5.72 gram borik asid balon jojeye alınıp saf su ile 1000ml ye tamamlanmıştır. 1 amperlik akımı sağlayabilmek için kalsiyum klorür kullanılmıştır. Hazırlanan numunenin pH sı 5.59 ve gerilimi 28.2 Volt olarak ölçülmüştür. 60 dakikalık süre ile 1 amperlik akım geçirilerdiğinde bor giderimi %82.4 olarak hesaplanmıştır.

100 ppm bor ihtiva eden çözelti 1A lik akım altında 60 dakika süre ile elektrokoagülasyon işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan numunenin başlangıç pH sı 4.82 ve gerilim 24.2 Volt olarak ölçülmüştür. 60 dakikalık süre ile akım geçirildiğinde bor giderimi %61.5 olarak bulunmuştur.

5.1.1.1.2. Yüzde Giderim - pH İlişkisi

250 ppm numune 1A akım altında 30 dakika süre ile farklı pH'larda elektrokoagülasyon işlemine tutularak farklı pH lardaki bor giderim oranı arasındaki ilişki incelenmiştir.

250ppm lik bor ihtiva eden numune hazırlamak için 1,4305 gram borik asid saf su ile karıştırılarak balon jodede 1000 ml ye tamamlanır. Çözeltilerin pH sı 3.5, 5.5, 7.5'a ayarlandıktan sonra 1amperlik akım altında 30 dakika süre ile elektrokoagülasyona tabi tutulur. Numunenin elektrokoagülatör cihazındaki başlangıç gerilimleri sırasıyla 27.5, 26.4, 16.2 Volt iken, 30 dakikalık elektrokoagülasyon işlemi sonunda gerilimleri sırasıyla 20.5, 7.5, 7.2 Volt olarak ölçülmüştür.



Şekil 5. 3. pH -. %Bor giderimi ilişkisi

Şekil 5.3. den görüldüğü gibi pH 3.5 iken % bor giderimi 60.8, pH 5.5 iken % 61.2, pH 7.5 iken % bor giderimi 60.9 olarak bulunmuştur.

5.1.1.1.3. Yüzde Giderim Akım İlişkisi

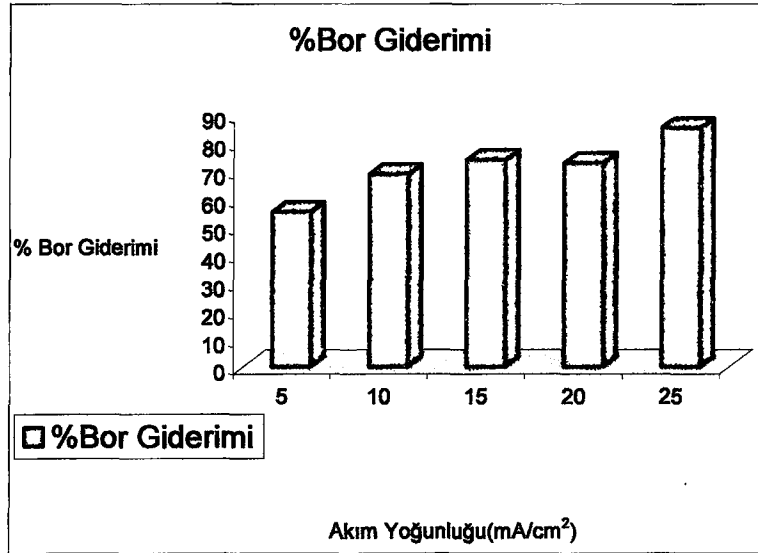
250 ppm bor ihtiva eden çözelti hazırlanarak 30 dakikalık süre ile 5, 10, 15, 20, 25 mA/cm² akım yoğunluğu altında elektrokoagülasyon işlemi alüminyum elektrodlar kullanılarak yapılmıştır.

Tablo 5.6. pH ve Gerilim Değerleri

Akım Yoğunluğu mA/cm ²	pH	Gerilim (Volt)
5	5.05	9.3
10	4.6	9.1
15	4.55	19.1
20	4.29	24.3
25	4.05	24

Tablo 5.6 den görüldüğü gibi 5, 10, 15, 20, 25 mA/cm² akım yoğunluğu altında elektrokoagülasyon işlemi yapılmıştır. 30 dakikalık elektrokoagülasyon işlemi sonucunda elde edilen pH değerleri sırasıyla 5.05, 4.6, 4.55, 4.29, 4.05 ve elektrik potansiyel değerleri sırasıyla 9.3, 9.1, 19.1, 24.3, ve 24 Volt dur.

Farklı akım yoğunluklarına göre bor gideriminin değişimi Şekil 5.4 de verilmiştir. Şekil 5.4' e göre 5 mA/cm² akım yoğunluğu kullanıldığında % bor giderimi 55.45, 10 mA/cm² akım yoğunluğunda % bor giderimi 68.9 olarak bulunmuştur. 15, 20, 25 mA/cm² akım yoğunluklarında % 74, %72.9, %85.5 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.4. Akım Yoğunluğuna Bağlı Olarak % Bor Giderimi

5.1.1.2. Yüksek Konsantrasyonda Bor Giderimi

Alüminyum elektrodlar kullanıldı. Bu elektrodlar kullanılmadan önce 8 saat %1'lik HCl içerisinde bırakıldı. Elektrodlar akım gücünün uçlarına bağlandı ve sırasıyla 0-5A ve 0-30 A aralığında değişen akımlar uygulandı. İşlem 5-50 dakikalık sınırlarda yapıldı. Akım yoğunluğu 10, 20, ve 30 mA/cm² olarak alındı. Sıcaklık 21-22°C ve pH=8 olarak alındı. Deneylerde kullanılan sentetik bor çözelti konsantrasyonu 1.0 ,2.5 ve 5g/L dir.

Başlangıçta 500mL çözelti reaktöre beslendi. Elektrolit olarak 0.1 g/L NaCl çözeltiye ilave edildi. Düşük pH da borik asit moleküler şekildedir.

Çalışmanın sonuçları şekil 5.5. de verilmiştir. Bu çalışmada Al elektrodlar kullanılmıştır. Akım direkt bir şekilde Al elektrodlardan geçirildiği zaman Al³⁺ iyonları çözünür ve suda hidroksil iyonları ile birleşir. Mononükleer kompleksler Tablo 5.1. de verilmiştir. Bunlar belirli pH larda kısmen suda çözünen metal hidroksitlerini oluşturur. Hidroliz derecesi çözeltide mevcut diğer iyonlara bağlı olduğu gibi metal konsantrasyonuna ve pH' a bağlıdır.

İlk adımda kolloidal parçacıklar oluşur. Metal hidroksitleri kolloidal parçacıkların çekirdeğini oluşturur. Çekirdek etrafında katyon ve anyonların adsorpsiyon tabakası oluşur. Çekirdek ve adsorpsiyon tabakası, küçük bir pozitif yükü olan kolloidal parçacıkların granülünü teşkil eder.

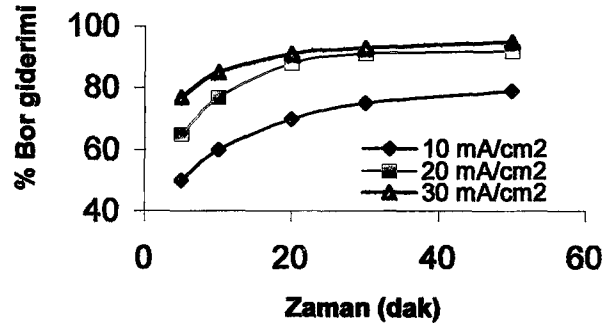
Çekirdek etrafında katyonların ve anyonların adsorpsiyon tabakası organize olmuştur. Çekirdek ve adsorpsiyon tabakasının hepsi beraber küçük pozitif yüklü bir parçacık olan granüler kolloidal parçacıklar oluşturur. Yükü dengelemek için etrafında bir difüzyon tabakası oluşur. Elektrokoagülasyon işleminde oluşan metal hidroksitlerin adsorpsiyon hacmi çok yüksektir. Koagüle olan parçacıkları çeker ve mikro-kolloidal parçacıkları ve iyonları atıksudan absorbe eder.

Şekil 5.5.a dan görüldüğü gibi elektrokoagülasyonun başlangıcında yüksek konsantrasyonda borun uzaklaştırılması daha hızlıdır. İlk 5 dakika içinde 5 g L^{-1} , 2.5 g L^{-1} , 1.0 g L^{-1} konsantrasyonlarındaki bor çözeltisinden 10 mA cm^{-2} lik akım yoğunluğunda % bor giderimi sırasıyla 50%, 30% ve 10% dur. 30 dakikalık zaman zarfında herhangi bir değişme gözlenmemiştir. Son kademede (50 dakika) elektrokoagülasyon yöntemiyle bor giderimi en yüksek orandadır. 30 mA cm^{-2} lik akımda bor giderimi %92-96 dır.

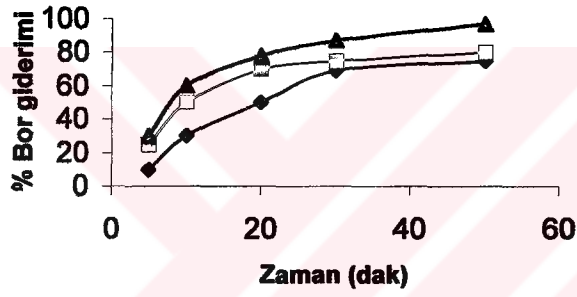
Elektrokimyasal proseslerde en önemli parametrelerden bir tanesi ekonomik olmasıdır. Optimal şartları sağlamak için elektrik tüketimi hesaplanmalıdır. Elektrik tüketimi eşitlik 5.1 deki gibi hesaplanır. Eşitlik 5.1 den görüldüğü gibi çözelti konsantrasyonunun artmasıyla W azalır. Akım yoğunluğunun artması W nin artmasına neden olur. Akım Yoğunluğu = 30 mA cm^{-2} ve zaman= 50 dakika ise , W farklı çözelti konsantrasyonları için her m^3 için 11 ile 13 kWs arasında değişir.

$$W_{\text{Enerji tüketimi}} = \frac{C_{\text{hesaplanan yük}} * E_{\text{reaktör (Volt)}}}{V_{\text{Çözeltinin hacmi (m}^3\text{)}} * 3600\text{s/saat} * 1000\text{W/kW}}$$

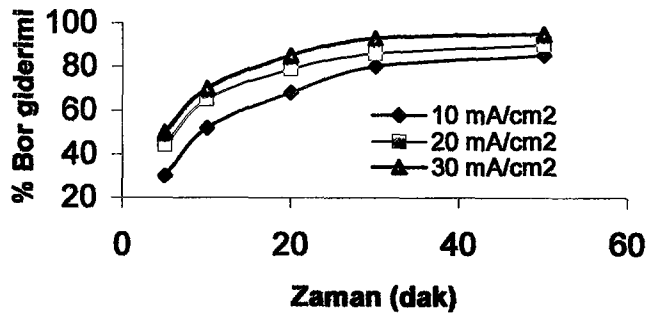
a) 5 g/L



b) 2,5 g/L

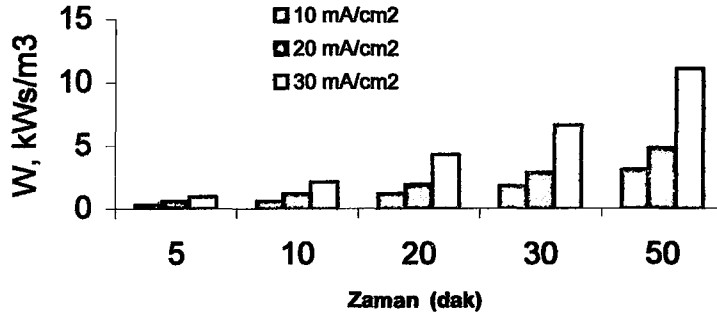


c) 1 g/L

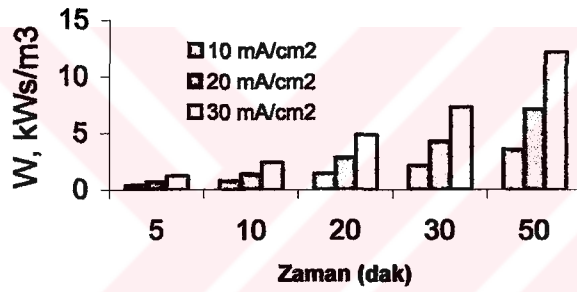


Şekil 5.5. Zamana Karşı %Bor Giderimi, Başlangıç Konsantrasyonu (a-5 g/L, b-2.5 g/L, c-1 g/L)

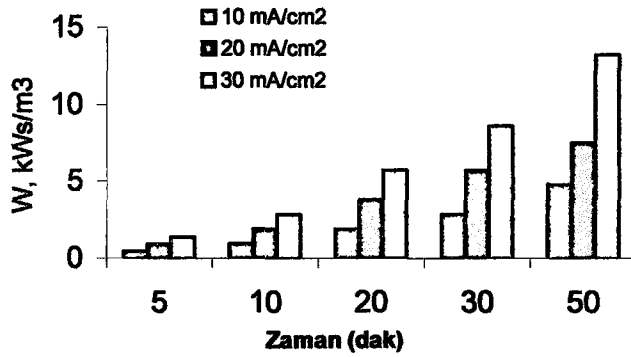
a) 1 g/L



b) 2.5 g/L



c) 5 g/L



Şekil.5. 6. Zamana Karşı Elektrik Enerji Tüketimi (W), Başlangıç Konsantrasyonları (a-1 g/L, b-2.5 g/L, c-5 g/L) ve akım yoğunlukları

Veri analizleri bor giderimi için optimal bölgenin (zaman ve enerji tüketimine göre) Akım yoğunluğu 20 mA cm^{-2} ve zaman 20-30 dakika arasında olduğu zaman maksimuma ulaştığı Şekil 5.6 dan görülmektedir.

6. DEĞERLENDİRME ve ÖNERİLER

Elektrokoagülasyon yöntemi ile alüminyum elektrodlar kullanılarak % bor giderimi düşük ve yüksek konsantrasyonlar için bulunmuştur. Buna göre;

Düşük Konsantrasyonlarda

Akım geçirildiğinde pH değişimi ile Volt değişimi arasında bir ilişki gözlenememiştir.

Bor gideriminin 1 amperlik akım uygulandığında, zamanla bor gideriminde bir artış gözlenmiş fakat 15 dakikadan sonra kayda değer bir artış gözlenememiştir. Düşük konsantrasyonlarda farklı pH larda %bor giderimi ölçülmüş fakat %bor gideriminin pH a bağlılığı gözlenememiştir.

Değişik akım yoğunluklarında %bor giderimi hesaplanmıştır. Akım yoğunluğu arttıkça %bor gideriminin arttığı gözlenmiştir. Buna göre % bor giderimi akıma ve zamana bağlıdır.

Yüksek Konsantrasyonlarda

Son kademedede (50 dakika) elektrokoagülasyon yöntemiyle bor giderimi en yüksek oranda olduğu gözlenmiştir. 30 mA cm⁻²'lik akımda bor giderimi %92-96 dır. Veri analizleri bor giderimi için optimal bölgenin (zaman ve enerji tüketimine göre) Akım yoğunluğu 20 mA cm⁻² ve zaman 20-30 dakika arasında olduğu zaman maksimuma ulaştığı Şekil .5.6 dan görülmektedir. Bahsedilen parametrelerde % bor giderimi %90 dır ve W değeri her m³ için 2.5-4.5 kWsaat olarak değişir.

Uygulanan elektrokoagülasyon yönteminde görüldüğü gibi herhangi bir kimyasal madde kullanılmadan sentetik atıksudan bor giderimi iyi bir verimle yapılmıştır. Bu da elektrokogülasyon yönteminin en önemli avantajlarından birisidir.

KAYNAKLAR

1. Akbulut. "Siyanür ve Krom İçeren Galvanik Atıksuların Elektrokimyasal Yöntemler Kullanılarak Arıtılması", Yüksek Lisans Tezi Gebze,2000
2. Andrew D.Eaton, Lenore S.Clesceri, Arnold E.Greenberg, Standart Methods for the Examination of water and wastewater19th Edition 1995
3. Balkı N., Pekin B. Simav Çayı'nın Bor Kirliliği Yönünden İncelenmesi ve Kirliliğe Neden Olan Atıksuların Adsorpsiyon ile Arıtılma Yöntemlerinin Araştırılması, Çevre'83, II. Ulusal Çevre Mühendisliği Sempozyumu, İzmir, 1983
4. Barkley N.P., Farrel, and T.W. Gardner-Clayson. "Alternating Current Electrocoagulation for Superfund Site Remediation". J. Air & Waste Mgmt. Assoc. Volume 43, Number 5. Pages 784-769,1993
5. Bayrak D., Bozbeyoğlu F., Çağlan D., Cengiz İ., Çelebi A. "Özelleştirmenin Odağındaki Bor" Jeoloji Mühendisleri Odası Yayını 59, 2001
6. Beattie, J.H. ve H.S. Peace The influence of a low-boron diet and boron supplementation on bone, major mineral and sex steroid metabolism in post menapausal women. Brit. J. Nutr 69: 871-884, 1993
7. Choi W.-W. and Chen K. Y. Evaluation of boron removal by adsorption on solids. Environmental Science and Technology, 1979
8. Drever James I. "The Geochemistry of Natural Waters." Prentice Hall Englewood Cliffs, NJ. Second Edition,1989
9. EPA, Quality Criteria for Water, U.S.EPA, Washington D.C., 440/5-86/001, May 1986
10. Galitskaya N.B., Ponomareva A.K., Zernov. A. I. Iyonobmenniy Materialiy, 84, 1983a
11. Galitskaya N.B., Samsonov I.G. Sıhılın I.K. Iyonoobmenniy Materialiy, 84, 1983b.
12. Gode G.K. Sinteziy boratov, Riya, Zinante,1,58,1971
13. Göncü, N. " Dünya ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynakların Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeler-10. Bor Mineralleri", M.T.A. Enst. Yayınları, No: 187, Ankara, 1982

14. Harben, P. W., in "Borates: The Industrial Minerals Handbook," 2nd ed., p. 29. Metal Bulletin PLC, London, 1995.
15. Hayashi H., Iwasaki T., Onodera Y. and Torii K Grinstead R. R. and Wheaton R. M. Improved resins for the removal of boron from saline waterExploratory study. Research and Development Progress Report No. 721, 1991
16. Helvacı, C. Geological Setting and Mineralogy of Emet Borate Deposits Turkey, Applied Earth Science, Vol.85, pp 142-152, 1976
17. Hidrologics Inc. CURE – Electrocoagulation Wastewater Treatment System, USEPA Superfund Innovate Technology Evaluation (SITE) Program, Proposal No. SITE-008,05, 1993
18. Jenke, Denis R. And Frank E. Diebold. "Electroprecipitation treatment of Acid Mine Wastewater." Water Research. Volume 18, Number 7. Pages 855-859, 1984
19. Kaverzin E.K., pliyshhevskiy Y.S., Futoryanskij A.Y. IV. Oblastnaya Nauchnotekhnicheskaya konf. Po khimii i Khimicheskoy Technologii, perm, 1, 47, 1973
20. Khodjamamedov A.M., Ismailov K.I., Izv. AN. TSSR, Ser. Phys-Techn. Khimii i Geolog. Nauk, No:3, 77, 1980
21. Klimov I.G., Aleekseev I.V., Tomskiy B.V. Tr. In-ta NIITEHIM, 45, 1983
22. Kolodin M.V., Sanin M.V., Elpiner L.I. Rahmanin Y.A. Vremenniye Rekomendatsiyi po Ispolzovaniyu opresnenoy vodi V Selskom Khozaystve, Ashkhabad, Ilim, 52, 1988
23. Koparal ve ark. "Petrol Formasyon suyunun Elektrokimyasal ve Geleneksel Yöntemler ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi", Eskişehir, 1994
24. Kucheruk D.D., Voystekhovskiy R.V., Badekha V.P., Tsapyuk E.A. Sovremenniye Visokoeffektivniye Methodi Ochistki i Vodi, Moskva, Znaniye, 42-46, 1984
25. Kunin R. A Macroreticular Boron-Specific Ion Exchange Resin, Advances Chemistry Soica, 123, 139-143, 1973
26. Kunin R. and Preuss A. F. Characterization of a boron-specific ion exchange resin. Industrial and Engineering Chemistry: Product, Research and Development, 1964

27. Lapp T.W., and Cooper G. R. Chemical Technology and Economics in Environmental Perspectives. In Removal of boron from wastewater. Environmental Protection Agency Office of Toxic Substances. Institute Kansas City, 1976
28. Lukhiyanova N.L, Balavadze E.M., Bochkova L.P. vd., Iyonobmeniye Materialiy, Moskva, NIITEKHIM, 102-109, 1983.
29. Lyman W.R., Preuss A.F. Boron adsorbing resin and process for removing boron compounds from fluids. U.S. Patent No. 2813838 (Rohm & Haas Company), 1957
30. Magara.Y, Tabata.A, Kohki.M, Kawasaki.M and Hirose.M, Development of boron reduction system for sea water desalination Desalination, 118, 25-33, 1998
31. Marifias. B. J, Yechmol.Sci.Wat, 24(9) 215, 1991
32. Mastromatte, E. And F. Sullivan. Summary: International symposium on the health effects of boron and its compounds. Environ. Health Perspect. 102 (suppl.7). 139
33. Materova E.A., Rojenskaya T.I. Journ. Neorg-Khimii, 6(1), 177-181, 1961
34. Materova E.A., Vesti L.G.U. Ser. Phis-khim., 4(22), 365, 1965
35. Mc Kee, J.E. and Wolf, H.W., " Water Quality Criteria" , California State Water Resources Control Board, USA, 1963
36. Moseman, R.F. Chemical disposition of boron in animals and humans. Environ. Health Perspect. 102(Suppl.7):113-118, 1984
37. Muller K. "Electroflotation From The Double Layer To Troubled Waters", 'Electrochemistry in Transition', Plenum Pres, New York, 1992
38. Newnham, R.E. Essentiality of boron for healthy bones and joints Environ. Health Perspect. 102 (Suppl. 7) : 83-85, 1994
39. Okay O., Guclu H., Soner E. and Balkas T. Boron, pollution in the Simav river, Turkey and various method of boron removal. Water Research, 1985
40. Özpeker, I. Bor İhtisas Komisyonu- kişisel rapor İ.T.Ü. Maden Fakültesi, İstanbul, 1985
41. Peterson W. D. Removal of boron from water. US, 1975
42. Pilypenko A.T., Grebenyuk V.D., melnik L.A. Tabii ve Atıksularda Bor Bileşiklerinin Arıtılması, Khimiia Tekhnologiya Vody, 12(3), 1990

43. Pilipenko A.-T., Grebenyuk V. D. and Mel'nick L.-A. Extraction of boron compounds from natural waste water and industrial e. uents. Khimiyai Tekhnologuiya Vody., 1990
44. Pliyshevskiy Y.S. Tez. Dokl. Nauchno-technicheskoy Konf., Dalnegorsk, 116, 1976
45. Pliyshevskiy Y.S., Petrov B.A., Balan Z.V., Izsledovaniye i Razrobatka Malootkhodnikh Proizvodstv Mineralnikh Soley, Sverdlovsk, UNIKHIM, 33-35, 1984
46. Popat K. M., Anand P. S. and Dasare B. D. Synthesis and characterization of boron-selective porous condensate cation exchanger. Reactive Polymers 8, 1988
47. Prats.D, Chillon-Arias.M.F, Rodriguez-Pastor.M. Analysis of the influence of pH and pressure on the elimination of boron in reverse osmosis ,Desalination 128 269-273,2000
48. Renk, R.R. "Treatment of Hazardous Wastewaters by Electrocoagulation". In Proceedings Ninth National Symposium on Food Processing Wastes, EPA-600/2-78, Denver, Colorado, 264,1989
49. Rodionov I., Voytova O.M., Romanov N.Y. Borlu Atıksuların Arıtılmasında Güncel Problemleri Uspekhi Khimii, 2448-2462, 1991
50. Sisk, D.B., B.M. Colvinm and A. Merril Experimental acute inorganic boron toxicosis in the goat: Effects on serum chemistry and CFS biogenic amines. Vet. Hum Toxicol. 32(3): 205-211;1990
51. Şahin S., Mathemematical Model of Boron Adsonption by Ion Exchange, ACH Models In Chemistry, 133(1-2), 143-150, 1996.
52. Şaylı B.S., Bor Minerallerinin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri: " Yiyecek ve İçeceklerle Alınan Borun Sağlığa Etkilerinin Araştırılması", 1963.
53. Tanabe M., Kaneko, S., Shindo, I., Method of Manufacturing Pure Water or Ultrapure Water and Apparatus for Manufacturing the Same, WO Pat. No. 96/03350, 1996
54. Taneri, A. "Bor Bileşiklerine Kısa Bir Bakış", Etibank Bandırma Boraks , Asitborik ve Sülfürik Asit Fabrikaları, Etibank Yayını, Ankara, 1971
55. Tkachev K.V., Pliyshevskiy Y.S. Khimiya Kislorodnikh Soyedineniy Bora, Riga, 141-142, 1981



56. Tkachev K.V., Pliyshevskiy Y.S. *Technologiya Neorganicheskikh Soedineniy Bora*, Leningrad, Khimiya, 208, 1983
57. Trenovich A.L., Lobanov I.K., *Journal Prikl. Khimii*, 15(1), 38, 1970
58. Underwood, E.J. *Trace Elements in Human and Animal Nutrition* 3rd ed. Academic Press, New York, 1971
59. Vik, Eilen A., Dale A. Carlson, Arild S. Eikum, and Egil T. Gjessing. "Electrocoagulation of Potable Water". *Water Research*. Volume 18, Number 11. Pages 1355-1360, 1984
60. Volkin V.V., Neneshev A.I., Kozinsev A.G., *Journal Prikl. Khimii*, No:4, 767, 1983
61. WHO: "Environmental Health Criteria 204 Boron", IPCS, US Environmental Protection Agency, USA, 1998
62. Wilcox, L.V. Water Quality from the standpoint of Irrigation, *Journal AWWA*, Vol: 509 S, s 651, May(1958)
63. Woods, W.G. An introduction to boron: History, sources, uses and chemistry. *Environ. Health Perspect.* 102(Suppl.7): 5-12, 1994
64. Yamada R., ETO Y. Treatment of Water Containing Boron with Calcium Ion and Aluminum Ion., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 07323292 A2*, (C.A.: 124:184696), 1995

ÖZGEÇMİŞ



Adıyaman'da 1979 yılında doğdum. İlk, orta lise öğrenimimi Adıyaman'da tamamladım. 1997 yılında Harran Üniversitesi Çevre Mühendisliğine başlayıp 2001 yılında aynı bölümden mezun oldum. 2001 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü İngilizce Hazırlık Sınıfına devam edip 2002 yılında Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladım.

