

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



**BORİK ASİT FABRİKASI ATIK SULARINDAN BOR, ARSENİK VE  
SÜLFATIN METAL HİDROKSİTLER KULLANARAK ARITILMASI**

**MUSTAFA KORKMAZ**

**DOKTORA**

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. Ahmet GÜNAY (Tez Danışmanı)**  
                         **Prof. Dr. İsmail TOSUN**  
                         **Prof. Dr. Doğan KARADAĞ**  
                         **Doç. Dr. Atilla MUTLU**  
                         **Dr. Öğr. Üyesi Elif ÖZMETİN**

**BALIKESİR, MART - 2023**



## ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Borik Asit Fabrikası Atık Sularından Bor, Arsenik ve Sülfatın Metal Hidroksitler Kullanarak Arıtılması**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

**Mustafa KORKMAZ**

## ÖZET

### **BORİK ASİT FABRİKASI ATIK SULARINDAN BOR, ARSENİK VE SÜLFATIN METAL HİDROKSİTLER KULLANILARAK ARITILMASI**

#### **DOKTORA TEZİ**

**MUSTAFA KORKMAZ**

**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. AHMET GÜNAY)**

**BALIKESİR, MART - 2023**

Türkiye’de borik asit üretimi sonrasında bor, sülfat, arsenik ve jips içeren atık sular oluşmaktadır. Bu atık sular geçirimsiz barajlarda depolanmaktadır ve gelecekte veya çeşitli afet dönemlerinde çevresel risk oluşturmaktadır. Bu nedenle bu atık suların arıtılması gerekmektedir. Bu tez çalışmasında Emet’te bulunan borik asit fabrikası atık suyundan bor, sülfat ve arseniğin  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ve  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  kullanılarak arıtımı amaçlanmıştır. Bu adsorbentler için önce bor arıtım koşulları belirlenmiştir ve sonrasında bor, sülfat ve arsenik için mekezi kompozit tasarım kullanılarak optimizasyon uygulanmıştır. Kalsiyum hidroksit için bor arıtımında deneysel parametreler olarak adsorbent miktarı, başlangıç pH, sıcaklık, karıştırma hızı seçilmiştir. Optimum parametreler doğal pH (5,32-5,68), 20 °C, 15 g/l adsorbent madde, 300 rpm karıştırma hızı belirlenmiştir. Magnezyum hidroksit için bor arıtımında deneysel parametreler olarak adsorbent miktarı, başlangıç pH, sıcaklık, karıştırma hızı seçilmiştir. Bu koşullarda optimum parametreler pH (10), sıcaklık 30 °C, 20 g/l ve 300 rpm belirlenmiştir. Demir hidroksit için bor arıtımında deneysel parametreler olarak adsorbent miktarı, başlangıç pH, sıcaklık, seyreltme seçilmiştir. Bu koşullarda optimum parametreler pH (8,5), 20 °C, 20 g/l ve (0:0) seyreltme olarak belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmalarında kalsiyum hidroksit için %90 yakın bor giderilirken, %100 oranında arsenik ve yaklaşık %40 oranında sülfat giderilmiştir. Yine optimizasyon çalışmalarından magnezyum hidroksit için %13 oranında bor giderilirken, %100 oranında arsenik giderilmiştir. Demir hidroksit optimizasyon çalışmalarından %80 bor ve %100 oranında arsenik ve sülfat giderilmiştir. Kalsiyum hidroksit ve demir hidroksit için kinetik analizi ikinci mertebe modelin uygun olduğunu, magnezyum hidroksit için ise yalancı ikinci mertebe modelin uygun olduğunu göstermiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Bor fabrikası atık suyu arıtımı, Demir hidroksit, Kalsiyum hidroksit, Magnezyum hidroksit, Optimizasyon

## ABSTRACT

### TREATMENT OF BORON, ARSENIC AND SULPHATE FROM BORIC ACID FACTORY WASTEWATERS USING METAL HYDROXIDES

PH.D THESIS

MUSTAFA KORKMAZ

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR:PROF.DR. AHMET GÜNAY)

BALIKESİR, MARCH - 2023

After boric acid production in Turkey, wastewater containing boron, sulfate, arsenic and gypsum is generated. These wastewaters are stored in impermeable dams and pose an environmental risk in the future or in various disaster periods. Therefore, these wastewaters need to be treated. In this thesis, it is aimed to treat boron, sulfate and arsenic from boric acid factory wastewater in Emet by using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Boron treatment conditions were determined for these adsorbents, and then optimization was applied for boron, sulfate and arsenic using a central composite design. The amount of adsorbent, initial pH, temperature, mixing speed were chosen as experimental parameters in boron treatment for calcium hydroxide. Optimum parameters were determined as natural pH (5,32-5,68), 20 °C, 15 g/l adsorbent, 300 rpm stirring speed. The amount of adsorbent, initial pH, temperature, mixing speed were chosen as experimental parameters in boron treatment for magnesium hydroxide. Under these conditions, optimum parameters pH (10), temperature 30 °C, 20 g/l and 300 rpm were determined. The amount of adsorbent, initial pH, temperature, dilution were chosen as experimental parameters in boron treatment for iron hydroxide. Under these conditions, optimum parameters were determined as pH (8,5), 20 °C, 20 g/l and (0:0) dilution. In the optimization studies, nearly 90% boron was removed for calcium hydroxide, while 100% arsenic and approximately 40% sulfate were removed. Again, from the optimization studies, 13% boron was removed for magnesium hydroxide and 100% arsenic was removed. %80 boron and 100% arsenic and sulfate were removed from the iron hydroxide optimization studies. The kinetic analysis for calcium hydroxide and iron hydroxide showed that the second-order model was suitable, while the pseudo-second-order model was suitable for magnesium hydroxide.

**KEYWORDS:** Boron plant wastewater treatment, Iron hydroxide, Calcium hydroxide, Magnesium hydroxide, Optimization

Bilim Kod / Kodları : 90319

Sayfa Sayısı: 157

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iv</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>v</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>xiv</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>xv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. BOR, BOR MİNERALLERİ, ARITIM VE OPTİMİZASYON</b> .....	<b>4</b>
2.1 Borun Tarihiçesi ve Doğada Oluşumu .....	4
2.2. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	5
2.3. Bor, Sülfat ve Arseniğin Çevresel ve Sağlık Etkileri .....	7
2.4. Bor Moleküllerinin Yapıları ve Bor Faz Kimyası .....	9
2.5. Borik Asit Üretimi .....	12
2.6. Bazı Uç Bor Ürünleri .....	14
2.7 Bor Bileşiklerinin Bazı Kullanım Alanları ve Ticari Öneme Sahip Boratlar.....	15
2.7.1 Seramikte Bor Kullanımı.....	15
2.7.2 Temizletme ve Beyazlatma Sanayi.....	15
2.7.3 Yanma Önleyici Maddeler.....	15
2.7.4 Tarım .....	15
2.7.5 Metallürji .....	16
2.7.6 Nükleer .....	16
2.7.7 Cam Sanayi.....	16
2.7.8 Tekstil Endüstrisi.....	16
2.7.9 Ticari Öneme Sahip Boratlar .....	16
2.8. Bor, Sülfat ve Arsenik Arıtım Metodları.....	18
2.8.1 Elektrokoagülasyon Prosesi ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi .....	18
2.8.2 İyon Değişimi ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi.....	23
2.8.3 Adsorpsiyon ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi .....	27
2.8.4 Koagülasyon ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi.....	32
2.8.5 Ters Osmoz ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi .....	35
2.8.6 Solvent Ekstraksiyonu ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi.....	38
2.8.7 Kimyasal Çökeltme Metodu ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi .....	41
2.9 Optimizasyon Yöntemleri.....	45
2.9.1 Tam Faktöriyel Tasarım .....	45
2.9.2 Taguchi Tasarım .....	45
2.9.3 Yanıt Yüzey Metodu .....	46
2.9.4Yanıt Yüzey Yöntemi ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi Çalışmaları.....	47
2.10 Akışkan Tanecik Reaksiyonları.....	49
2.10.1 Boyutu Değişmeyen Küresel Taneciklerde Reaksiyona Girmemiş Çekirdek için Difüzyon Modelleri.....	50
2.10.2 Sonsuz Çözelti Hacmi Şartları Geçerli ise Film ve Partikül Difüzyon Modelleri....	52
2.11. Kinetik Modeller .....	54
<b>3. MATERYAL ve METOD</b> .....	<b>56</b>
3.1 Emet Borik Asit Fabrikası Atık Suyunun Özellikleri.....	56

3.2 Kalsiyum Hidroksit, Magnezyum Hidroksit ve Demir Hidroksit ile Atık Sudan Bor Giderimi Deneyleri .....	56
3.3 Merkezi Kompozit Deneysel Tasarım .....	60
3.4 Kalsiyum Hidroksit, Magnezyum Hidroksit ve Demir Hidroksit ile Bor, Toplam Arsenik ve Sülfat Gideriminin Merkezi Kompozit Tasarım Deneyleri.....	62
3.5 İyon Değişimi Metodu ile Kalsiyum Hidroksit Kullanarak Atık Suyun Arıtımından Arta Kalan Bor ve Sülfatın Artırılması .....	65
3.6 Sıralı Kesikli Reaktör Kullanarak Demir Hidroksit ile Bor Arıtımından Arta Kalan Bor ve Sülfatın Artırılması .....	68
3.7 Bor Analizi .....	69
3.8 Arsenik ve Sülfat Analizi .....	72
3.9 Kalsiyum Hidroksit ve Magnezyum Hidroksitin Por Çapı .....	73
3.10 Atık Su Bileşenlerinin Aktivitesi.....	73
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA .....</b>	<b>74</b>
4.1 Kalsiyum Hidroksit ile Kesikli Reaktörde Bor Giderimi Çalışmaları.....	74
4.1.1 pH Etkisi.....	74
4.1.2 Karıştırma Hızı Etkisi.....	77
4.1.3 Sıcaklık Etkisi.....	79
4.1.4 Kalsiyum Hidroksit Miktarı Etkisi .....	81
4.1.5 Bor Giderimi için Kinetik ve Difüzyon Modellerinin Analizleri.....	82
4.1.6 Kalsiyum Hidroksitle Bor, Sülfat ve Toplam Arsenik (III) Arıtımının Merkezi Kompozit Deneysel Tasarımı .....	88
4.1.7 Kalsiyum Hidroksit ile Bor, Toplam Arsenik (III) ve Sülfat Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra XRD Analizleri.....	98
4.1.8 Reçinelerle Kalsiyum Hidroksit Arıtımından Sonra Kalan Bor ve Sülfatın Arıtımı.....	100
4.1.9 Ca(OH) <sub>2</sub> ile Bor, Arsenik ve Sülfat Giderme Prosesi .....	101
4.2 Magnezyum Hidroksit ile Kesikli Reaktörde Bor Giderimi Çalışmaları .....	101
4.2.1 pH Etkisi.....	101
4.2.2 Karıştırma Hızı Etkisi.....	103
4.2.3 Sıcaklık Etkisi.....	105
4.2.4 Magnezyum Hidroksit Miktarı Etkisi.....	106
4.2.5 Magnezyum Hidroksitle Bor Gideriminin Kinetik Analizi.....	108
4.2.6 Magnezyum Hidroksitle Bor, Sülfat ve Toplam Arsenik (III) Gideriminin Merkezi Kompozit Tasarımla Optimizasyonu.....	109
4.2.7 Magnezyum Hidroksitle Bor, Sülfat ve Toplam Arsenik (III) Giderimi Öncesinde ve Sonrasında XRD Analizleri.....	114
4.3. Demir Hidroksitle Kesikli Reaktörde Bor Giderimini Etkileyen Parametreler.....	116
4.3.1 pH Etkisi.....	116
4.3.2 Demir Klorür Miktarı Etkisi.....	118
4.3.3 Seyretme Miktarı Etkisi.....	119
4.3.4 Sıcaklık Etkisi.....	120
4.3.5 Demir Hidroksitle Bor Gideriminin Kinetiği .....	121
4.3.6 Demir Hidroksitle Bor, Sülfat ve Toplam Arsenik (III+V) Gideriminin Merkezi Kompozit Tasarımla Optimizasyonu .....	123
4.3.7 Demir Hidroksitle Arıtımdan Önce ve Sonra XRD Grafikleri.....	127
4.3.8 Demir Klorürle Bor, Sülfat ve Arsenik Gideriminde Kesikli Sıralı Reaktör .....	128
4.3.9 Demir(III) Klorür ile Bor, Arsenik ve Sülfat Giderme Prosesi .....	129
<b>5. SONUÇ .....</b>	<b>131</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>134</b>

<b>EKLER</b> .....	<b>146</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>157</b>





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Tezde izlenen çalışma planı.....	2
Şekil 2.1: Borat moleküllerinin açık formülizasyonları (Garrett, 1998).....	11
Şekil 2.2: Kolemanitten borik asit üretiminin akım şeması (İpekoğlu & Polat, 1987).....	13
Şekil 2.3: Stern ve difüz tabakaların görünüşü (Asiltürk, 2007).....	29
Şekil 3.1: Kalsiyum hidroksit, magnezyum hidroksit ve demir hidroksit ile bor arıtımında kullanılan kesikli reaktör deneysel sistemi (1: Isıtma-soğutma kontrollü su sirkülatörü, 2: Kesikli reaktör, 3: Dijital mekanik karıştırıcı).....	60
Şekil 3.2: Deneysel matriks yüzeyi (Ref. Minitab 16.0 yardım aracı).....	61
Şekil 3.3: Kalsiyum hidroksit, magnezyum hidroksit ve demir hidroksitle bor, sülfat ve arsenik arıtımının optimizasyonunda kullanılan jar testi cihazı (1:Jar testi cihazı, 2: Kesikli reaktör, 3: Isıtılmalı-soğutmalı su sirkülatörü). ....	65
Şekil 3.4: Bor ve sülfat iyon değişim deneylerinin gerçekleştirildiği inkübatör çalkalayıcı .....	65
Şekil 3.5a: Kalsiyum klorürün bor tayinine etkisi (100 mg/l bor için) .....	71
Şekil 3.5b: Kalsiyum klorürün bor tayinine etkisi (500 mg/l bor için) .....	71
Şekil 4.1: Kalsiyum hidroksitle bor gideriminin pH ile değişimi (Kalsiyum hidroksit miktarı (15 g/l), 30 °C, 300 rpm, 500 ml atık su hacmi). ....	75
Şekil 4.2: Kalsiyum hidroksitle bor gideriminde işletme pH'larının başlangıç pH'ları ile değişimi (Kalsiyum hidroksit miktarı (15 g/l), 30 °C, 300 rpm, 500 ml atık su hacmi).....	76
Şekil 4.3: Bor moleküllerinin 100 mM (6,183 g/l borik asit) konsantrasyonu için çözelti ortamındaki türlerinin molaritesinin pH ile değişimi (I:4,67 mS, 25 °C).....	76
Şekil 4.4: Bor moleküllerinin 250 mM (15,458 g/l borik asit) konsantrasyonu için çözelti ortamındaki türlerinin molaritesinin pH ile değişimi (I:4,67 mS, 25 °C).....	77
Şekil 4.5: Kalsiyum iyonlarının çözünürlüğünün pH ile değişimi (Sentetik çözelti için).....	77
Şekil 4.6: Kalsiyum hidroksitle bor giderimine karıştırma hızı etkisi (30 °C, pH=5,38-5,42, 500 ml atık su hacmi, Kalsiyum hidroksit miktarı 15 g/l). ....	79
Şekil 4.7: Kalsiyum hidroksitle bor gideriminde karıştırma hızının işletme pH'larına etkisi (30 °C, pH=5,38-5,42, 500 ml atık su hacmi, Kalsiyum hidroksit miktarı 15 g/l). ....	79
Şekil 4.8: Kalsiyum hidroksitle bor giderimine sıcaklık etkisi (300 rpm, pH=5,38-5,47, 500 ml atık su hacmi, Kalsiyum hidroksit miktarı 15 g/l).....	80
Şekil 4.9: Kalsiyum hidroksitle bor gideriminde işletme pH'larına sıcaklık etkisi (300 rpm, pH=5,38-5,47, 500 ml atık su hacmi, Kalsiyum hidroksit miktarı 15 g/l).....	81
Şekil 4.10: Kalsiyum hidroksit miktarı ile bor giderimi değişimi (30 °C, 500 ml atık su hacmi, pH=5,38-5,64, 300 rpm).....	82
Şekil 4.11: Kalsiyum hidroksit miktarı ile işletme pH'sı değişimi (30 °C, 500 ml atık su hacmi, pH=5,38-5,64, 300 rpm).....	82
Şekil 4.12: Verilerin sıfıncı merteye uyumu (pH=2,5, 300 rpm, 15 g/l, 30 °C).....	84
Şekil 4.13: Verilerin birinci merteye uyumu (pH=2,5, 300 rpm, 15 g/l, 30 °C).....	84
Şekil 4.14: Verilerin ikinci merteye uyumu (pH=2,5, 300 rpm, 15 g/l, 30 °C). ....	84

<b>Şekil 4.15:</b> Verilerin film difüzyon modeline uyumu (pH=8,5, 300 rpm, 15 g/l, 30 °C).....	85
<b>Şekil 4.16:</b> Verilerin kül filmi difüzyon modeline uyumu (pH=8,5, 300 rpm, 15/l, 30 °C).....	86
<b>Şekil 4.17:</b> Verilerin kimyasal reaksiyon modeline uyumu (pH=8,5, 300 rpm, 15/l, 30 °C).....	86
<b>Şekil 4.18:</b> Verilerin film difüzyon modeline uyumu (pH=8,5, 300 rpm, 15 g/l, 30 °C).....	87
<b>Şekil 4.19:</b> Verilerin partikül difüzyon modeline uyumu (pH=8,5, 300 rpm, 15/l, 30 °C).....	88
<b>Şekil 4.20:</b> Arsenik (III) moleküllerinin 0,27 mM konsantrasyonu için çözelti ortamındaki türlerinin aktivitesinin pH ile değişimi (I:4,67 mS, 25 °C).....	93
<b>Şekil 4.21:</b> Arsenik (V) moleküllerinin 0,27 mM konsantrasyonu için çözelti ortamındaki türlerinin aktivitesinin pH ile değişimi (I:4,67 mS, 25 °C).....	93
<b>Şekil 4.22:</b> Kalsiyum hidroksitle bor giderimine pH-katı miktarı etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).....	94
<b>Şekil 4.23:</b> Kalsiyum hidroksitle bor giderimine pH-sıcaklık etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).....	94
<b>Şekil 4.24:</b> Kalsiyum hidroksitle bor giderimine sıcaklık-katı miktarı etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).....	95
<b>Şekil 4.25:</b> Kalsiyum hidroksitle sülfat giderimine pH-katı miktarı etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).....	95
<b>Şekil 4.26:</b> Kalsiyum hidroksitle sülfat giderimine pH-sıcaklık etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).....	96
<b>Şekil 4.27:</b> Kalsiyum hidroksitle sülfat giderimine katı miktarı-sıcaklık etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).....	96
<b>Şekil 4.28:</b> Kalsiyum hidroksitle arsenik giderimine pH-katı miktarı etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).....	97
<b>Şekil 4.29:</b> Kalsiyum hidroksitle arsenik giderimine pH-sıcaklık etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).....	97
<b>Şekil 4.30:</b> Kalsiyum hidroksitle arsenik giderimine sıcaklık-katı miktarı etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).....	98
<b>Şekil 4.31:</b> Saf kalsiyum hidroksitin XRD grafiği.....	98
<b>Şekil 4.32:</b> Bor, sülfat ve arsenik adsorplanmış kalsiyum hidroksitin XRD grafiği (Doğal pH (5,88), 20 g, 200 rpm, 21,7 °C, 500 ml, 150 dk).....	99
<b>Şekil 4.33:</b> Adsorpsiyondan önce ve sonra kalsiyum hidroksitin SEM analizi (Kalsiyum Bor: Adsorpsiyondan sonra kalsiyum hidroksit, Kalsiyum:Saf Kalsiyum Hidroksit).....	99
<b>Şekil 4.34:</b> Kalıntı sülfat giderimi (Kalsiyum hidroksitle ile giderim şartları: pH=5,58, 15 °C, 200 rpm, 15 g/l kalsiyum hidroksit, 150 dakika)(Sülfatın reçine ile giderim şartları: pH=8, 20 °C, 200 rpm, 50 ml, 24 saat).....	100
<b>Şekil 4.35:</b> Kalıntı bor giderimi (Kalsiyum hidroksitle ile giderim şartları: pH=5,58, 15 °C, 200 rpm, 15 g/l kalsiyum hidroksit, 150 dakika)(Borun reçine ile giderim şartları: pH=8, 20 °C, 200 rpm, 3,5 saat, 50 ml).....	100
<b>Şekil 4.36:</b> Ca(OH) <sub>2</sub> ile B, As ve SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> giderme prosesi (KH: Kireç hazırlama tankı, HK: Hızlı karıştırma tankı, YK: Yavaş karıştırma tankı, Ç: Çöktürme tankı, KF: Kaba filtrasyon, ID: iyon değiştirme kolonu).....	101

<b>Şekil 4.37:</b> Magnezyum hidroksitle bor giderimine pH etkisi (Magnezyum hidroksit miktarı 20 g/l, sıcaklık 30 °C, atık su hacmi 500 ml ve karıştırma hızı 300 rpm).....	102
<b>Şekil 4.38:</b> Magnezyum hidroksitle bor gideriminde başlangıç pH'larının işletme pH değerlerine etkisi (Magnezyum hidroksit miktarı 20 g/l sıcaklık 30 °C, atık su hacmi 500 ml ve karıştırma hızı 300 rpm).....	103
<b>Şekil 4.39:</b> Çözelti pH değerine bağlı olarak magnezyum iyonunun farklı sıcaklıklardaki maksimum çözünürlük konsantrasyonları (Sentetik çözelti için).....	103
<b>Şekil 4.40:</b> Magnezyum hidroksitle bor giderimine karıştırma hızı etkisi (Magnezyum hidroksit miktarı 20 g/l, 30 °C, pH 10, 500 ml atık su hacmi).....	104
<b>Şekil 4.41:</b> Magnezyum hidroksitle bor gideriminde karıştırma hızının işletme pH'larına etkisi (Magnezyum hidroksit miktarı 20 g/l, 30 °C, pH 10, 500 ml atık su hacmi).....	105
<b>Şekil 4.42:</b> Magnezyum hidroksitle bor giderimine sıcaklığın etkisi (pH 10, 300 rpm, 500 ml atık su hacmi, magnezyum hidroksit miktarı 20 g/l).....	106
<b>Şekil 4.43:</b> Magnezyum hidroksitle bor gideriminde sıcaklığın işletme pH'larına etkisi (pH 10, 300 rpm, 500 ml atık su hacmi, magnezyum hidroksit miktarı 20 g/l).....	106
<b>Şekil 4.44:</b> Magnezyum hidroksit miktarının bor giderimine etkisi (pH 10, 30 °C, 300 rpm, 500 ml atık su hacmi).....	107
<b>Şekil 4.45:</b> Magnezyum hidroksit miktarının bor gideriminde işletme pH'larına etkisi (pH 10, 30 °C, 300 rpm, 500 ml atık su hacmi).....	107
<b>Şekil 4.46:</b> Verilerin yalancı ikinci mertebe modeline uyumu (pH 10, 300 rpm, 20 g/l, 15 °C).....	108
<b>Şekil 4.47:</b> Magnezyum hidroksitle bor giderimine Katı-pH etkisi (30 °C, 500 ml, 300 rpm, 90 dk).....	112
<b>Şekil 4.48:</b> Magnezyum hidroksitle bor giderimine seyreltme-pH etkisi (30 °C, 500 ml, 300 rpm, 90 dk).....	112
<b>Şekil 4.49:</b> Magnezyum hidroksitle bor giderimine seyreltme-katı etkisi (30 °C, 500 ml, 300 rpm, 90 dk).....	113
<b>Şekil 4.50:</b> Magnezyum hidroksitle arsenik giderimine pH-katı etkisi (30 °C, 500 ml, 300 rpm, 90 dk).....	113
<b>Şekil 4.51:</b> Magnezyum hidroksitle arsenik giderimine pH-seyreltme etkisi (30 °C, 500 ml, 300 rpm, 90 dk).....	114
<b>Şekil 4.52:</b> Magnezyum hidroksitle arsenik giderimine katı-seyreltme etkisi (30 °C, 500 ml, 300 rpm, 90 dk).....	114
<b>Şekil 4.53:</b> Saf Magnezyum hidroksitin XRD grafiği.....	115
<b>Şekil 4.54:</b> Adsorpsiyondan sonra magnezyum hidroksitin XRD grafiği (pH 10, 20 g, 200 rpm, 21,7 °C, 500 mL, 90 dk).....	115
<b>Şekil 4.55:</b> Magnezyum hidroksitin adsorpsiyondan önce ve sonra SEM analizleri (Magnezyum Bor: Adsorpsiyondan sonra magnezyum hidroksit, Magnezyum:Saf Magnezyum hidroksit).....	116
<b>Şekil 4.56:</b> Demir hidroksitle bor giderimine pH etkisi (20 °C, 200 rpm, demir klorür 15 g/l, 500 ml atık su hacmi, 5 kat seyreltme).....	117
<b>Şekil 4.57:</b> Demir moleküllerinin 45 mM konsantrasyonu için çözelti ortamındaki türlerinin molaritesinin pH ile değişimi (Sentetik çözelti için, 25 °C).....	118
<b>Şekil 4.58:</b> Demir hidroksitle bor giderimine demir klorür miktarı etkisi (20 °C, 200 rpm, pH=8,5, 500 ml atık su hacmi, 5 kat seyreltme).....	119

<b>Şekil 4.59:</b> Demir hidroksitle bor giderimine seyreltme oranı etkisi (20 °C, 200 rpm, pH 8,5, 15 g/l, 500 ml atık su hacmi).....	120
<b>Şekil 4.60:</b> Demir hidroksitle bor giderimine sıcaklık etkisi (5 kat seyreltme, 15 g/l demir klorür, pH 8,5, 200 rpm, 500 ml atık su hacmi).....	121
<b>Şekil 4.61:</b> Verilerin sıfıncı mertbe kinetik modeline uyumu (pH 8,5, 20 °C, 25 Kat seyreltme, 15 g/l demir klorür) .....	122
<b>Şekil 4.62:</b> Verilerin birinci mertbe kinetik modeline uyumu (pH 8,5, 20 °C, 25 Kat seyreltme, 15 g/l demir klorür) .....	122
<b>Şekil 4.63:</b> Verilerin ikinci mertbe kinetik modeline uyumu (pH 8,5, 20 °C, 25 Kat seyreltme, 15 g/l demir klorür).....	123
<b>Şekil 4.64:</b> Demir hidroksit ile bor giderimine seyreltme ve katı miktarı etkisi (pH=8,5, 20 °C, 500 ml atık su hacmi, 200 rpm, 30 dk) .....	126
<b>Şekil 4.65:</b> Demir hidroksit ile sülfat giderimine seyreltme ve katı miktarı etkisi (pH=8,5, 20 °C, 500 ml atık su hacmi, 200 rpm, 30 dk) .....	126
<b>Şekil 4.66:</b> Demir hidroksit ile arsenik giderimine seyreltme ve katı miktarı etkisi (pH=8,5, 20 °C, 500 ml atık su hacmi, 200 rpm, 30 dk).....	127
<b>Şekil 4.67:</b> Saf demir hidroksitin XRD grafikleri .....	127
<b>Şekil 4.68:</b> Adsorpsiyondan sonra demir hidroksitin XRD grafikleri (pH=8,5, 200 rpm, 500 ml, 0 kat seyreltme, oda sıcaklığı (21,7 °C), 30 dk, 10 g FeCl <sub>3</sub> ) ....	128
<b>Şekil 4.69:</b> Demir hidroksit ile adsorpsiyondan önce ve sonra çekilmiş SEM analizleri (Demir Bor: Adsorpsiyondan sonra demir hidroksit, Demir :Üretilmiş saf demir hidroksit) .....	129
<b>Şekil 4.70:</b> FeCl <sub>3</sub> uygulayarak iki kademeli fiziko-kimyasal ve iyon değiştirme ile B, As ve SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> giderme prosesi (FeH: Demir(III) çözeltili hazırlama tankı, HK: Hızlı karıştırma tankı, YK: Yavaş karıştırma tankı, Ç: Çöktürme tankı, KF: Kaba filtrasyon, ID: iyon değiştirme kolonu).....	130
<b>Şekil 4.71:</b> FeCl <sub>3</sub> uygulayarak tek kademeli fiziko-kimyasal ve iyon değiştirme ile B, As ve SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> giderme prosesi (FeH: Demir(III) çözeltili hazırlama tankı, HK: Hızlı karıştırma tankı, YK: Yavaş karıştırma tankı, Ç: Çöktürme tankı, KF: Kaba filtrasyon, ID: iyon değiştirme kolonu).....	130

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 2.1:</b> Bor elementinin özellikleri (Büyükyıldız, 2007). .....	6
<b>Tablo 2.2:</b> İnsanlarda arseniğin toksik ve öldürücü değerleri (Özbolat & Tuli, 2016). .....	8
<b>Tablo 2.3:</b> Ticari öneme sahip bazı bor mineralleri (Yılmaz, 2009). .....	17
<b>Tablo 3.1:</b> Çalışılan atık suyun karakterizasyonu. ....	57
<b>Tablo 3.2:</b> Kalsiyum hidroksitle bor giderim deneylerinde çalışılan parametreler. ....	58
<b>Tablo 3.3:</b> Magnezyum hidroksitle bor giderim deneylerinde çalışılan parametreler. ....	59
<b>Tablo 3.4:</b> Demir klorürle bor giderimi deneylerinde çalışılan parametreler. ....	59
<b>Tablo 3.5:</b> Kalsiyum hidroksit için optimizasyon deney parametrelerinin düşük ve yüksek seviyeleri. ....	62
<b>Tablo 3.6:</b> Kalsiyum hidroksit ile bor, sülfat ve toplam arsenik (III) artımı için optimizasyon deneysel matrisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk). ....	63
<b>Tablo 3.7:</b> Magnezyum hidroksit için optimizasyon deney parametrelerinin düşük ve yüksek seviyeleri. ....	63
<b>Tablo 3.8:</b> Magnezyum hidroksit ile bor, sülfat ve toplam arsenik (III) artımı için deneysel matris ( 500 ml, 30 °C, 300 rpm, 90 dk). ....	64
<b>Tablo 3.9:</b> Demir hidroksit için optimizasyon deney parametrelerinin düşük ve yüksek seviyeleri. ....	64
<b>Tablo 3.10:</b> Demir hidroksitle bor, sülfat ve toplam arsenik (III+V) artımı için deneysel matris (pH=8,5, 20 °C, 500 ml, 200 rpm, 30 dk). ....	64
<b>Tablo 3.11:</b> Purolite S 108 reçinesi ile kalsiyum hidroksit artımından sonra kalıntı borun giderilmesi için deneysel parametreler. ....	66
<b>Tablo 3.12:</b> Selion SBA 2000 reçinesi ile kalsiyum hidroksit artımından sonra kalıntı sülfatın giderilmesi için deneysel parametreler. ....	66
<b>Tablo 3.13:</b> Purolite S 108 reçinesinin özellikleri ve yapısı (Korkmaz, 2011). ....	67
<b>Tablo 3.14:</b> Selion SBA 2000 reçinesinin özellikleri ve yapısı. ....	68
<b>Tablo 3.15:</b> Demir hidroksitle borun ön artımından sonra kalıntı bor, sülfat ve toplam arsenik (III+V) artımında ardışık kesikli reaktör şartları. ....	69
<b>Tablo 3.16:</b> Bor analizinde ilave edilen mannitol miktarına göre yapılan analiz sonuçlarının karşılaştırılması (Korkmaz, Özmetin, Özmetin, & Süzen, 2020). ....	72
<b>Tablo 4.1:</b> Kalsiyum hidroksitle bor gideriminin kinetik analizi (Atık su hacmi 500 mL). ....	83
<b>Tablo 4.2:</b> Bor gideriminin difüzyon analizi (Sabit boyutlu tanecik modeli için) (Atık su hacmi 500 ml). ....	85
<b>Tablo 4.3:</b> Bor gideriminin difüzyon analizi (Sonsuz çözelti hacmi modeli için) (Atık su hacmi 500 ml). ....	87
<b>Tablo 4.4:</b> Farklı analiz bağıntıları için matris verilerinin korelasyon katsayısı .....	89
<b>Tablo 4.5:</b> Kalsiyum hidroksit ile bor, toplam arsenik (III) ve sülfat gideriminin optimizasyonu için deneysel matris (500 ml, 300 rpm, 150 dk). ....	90
<b>Tablo 4.6:</b> Kalsiyum hidroksit ile bor, sülfat ve toplam arsenik (III) gideriminin optimizasyonunda anova analizi (Tam quadratik analiz). ....	91
<b>Tablo 4.7:</b> Bor gideriminin kinetik analizi (500 ml atık su hacmi). ....	108
<b>Tablo 4.8:</b> Farklı analiz bağıntıları için matris verilerinin korelasyon katsayısı. ....	110

<b>Tablo 4.9:</b> Magnezyum hidroksitle bor, toplam arsenik (III) ve sülfat giderimi için deneysel matriks (30 °C, 500 ml, 300 rpm, 90 dk).....	111
<b>Tablo 4.10:</b> Bor, sülfat ve toplam arsenik (III) giderimi için anova analizi (Tam karelik).....	111
<b>Tablo 4.11:</b> Demir hidroksitle bor gideriminin kinetik analizi (Atık su hacmi 500 mL, 200 rpm).....	122
<b>Tablo 4.12:</b> Farklı analiz bağıntıları için matriks verilerinin korelasyon katsayısı.....	124
<b>Tablo 4.13:</b> Demir hidroksitle bor, toplam arsenik (III+V) ve sülfat giderimi için deneysel matriks (pH=8,5, 20 °C, 500 ml, 200 rpm, 30 dk).....	125
<b>Tablo 4.14:</b> Bor, sülfat ve toplam arsenik (III+V) analizi için anova analizi (Tam karelik).....	125
<b>Tablo 4.15:</b> Demir klorürle sıralı kesikli reaktörle bor, sülfat ve arsenik (III+V) giderimi (16 g/l demir klorür, 10 kat seyreltme, 20 °C, 500 ml atık su hacmi, 200 rpm, 30 dakika, pH=8,5).....	128



## SEMBOL LİSTESİ

$\overline{D_e}$	: Etkin difüzyon katsayısı
$\delta$	: Sıvı film kalınlığı
$b$	: Stokiyometrik katsayı
$A$	: Arrhenius sabiti
$[A]$	: A molekülünün konsantrasyonu
$[A_0]$	: A'nın başlangıç konsantrasyonu
$C_0$	: Başlangıç konsantrasyonu
$C_1$	: Katı içindeki iyon konsantrasyonu
$C_2$	: Toplam iyon konsantrasyonu
$C_A$	: A molekülünün konsantrasyonu
$\overline{C_A}$	: Difüzlener iyon konsantrasyonu
$C_{Ag}$	: A moleküllerinin konsantrasyonu
$\overline{C_B}$	: Geri difüzlener iyon konsantrasyonu
$C_e$	: Denge anındaki konsantrasyon
$C_t$	: t anındaki konsantrasyon
$\overline{D}$	: Katı fazdaki difüzyon katsayısı
$D$	: Çözelti fazdaki difüzyon katsayısı
$D_e$	: Difüzyon katsayısı
$E_a$	: Aktivasyon enerjisi
$J_A$	: Akı
$J_B$	: Akı
$k_1$	: Hız sabiti
$k_2$	: Reaksiyon hız sabiti
$k_g$	: Molekül difüzyon hızı
$k_s$	: Katı yüzeyindeki difüzyon hızı
$n$	: Katsayı
$m$	: Katsayı
$q_e$	: Dengede katı konsantrasyonu
$q_t$	: t anında katı denge konsantrasyonu
$r$	: Yarı çap
$r_0$	: Çap
$R$	: Ünlversal gaz sabiti
$T$	: Sıcaklık
$t$	: Zaman
$X_B$	: Dönüşüm fraksiyonu
$\pi$	: pi sayısı
$\rho_B$	: Molar densite

## **ÖNSÖZ**

Tez danışmanım hocam Prof. Dr. Ahmet GÜNAY ve değerli jüri üyelerime teşekkür etmek istiyorum. Sunulan bu tez çalışmamın deney aşamasında analizatör olarak yardımını gördüğüm değerli arkadaşım Şener ŞEPBOY'a (BAÜ Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi eski çalışanı) ve Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkür etmek istiyorum.

**Balıkesir, 2023**

**Mustafa KORKMAZ**

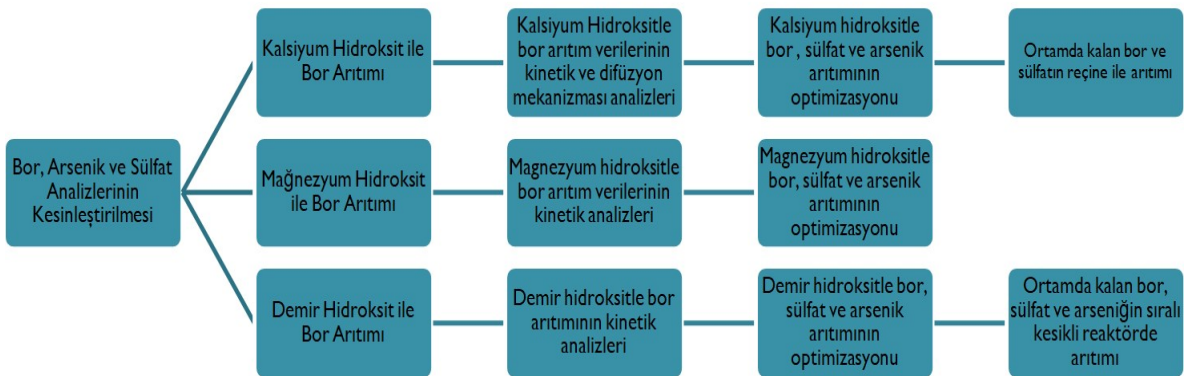




# 1. GİRİŞ

Borun endüstriyel kullanımı, sertleştirici, anti-mikrobiyal, nötron yakalayıcı ve yanmayı geciktirici gibi özelliklerinden dolayı giderek yaygınlaşmaktadır (Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016). Günümüzde bor minerallerinin madenciliği başta Türkiye olmak üzere, Amerika Birleşik Devletleri, Rusya, Şili, Peru, Çin gibi ülkelerde yapılmaktadır (Zeki, 1985). Bor minerali endüstriyel anlamda önemli olduğu kadar bitki, hayvan ve insan sağlığı içinde önemli bir mikro elementtir. Borun canlılar için yararlı etki göstermesi için dar bir konsantrasyon aralığı vardır (Bodzek, 2016). İçme sularında maksimum bor konsantrasyonu Dünya Sağlık Örgütü tarafından 2,4 mg/l olarak önerilmiştir (WHO, 2017; Özmetin, Korkmaz, Özmetin, Süzen, & Çalgan, 2019). Çevreye bor girişi kömür madenciliği, termik santraller, borlu kayaçların çözünmesi, bor madenciliği, borik asit üretimi, jeotermal kaynaklar, okyanustaki borlu aerosollerin havaya karışması gibi faktörlerden ileri gelmektedir (Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016). Bu tez çalışmasında borik asit üretiminin yapıldığı Türkiye Emet bölgesinde kurulmuş olan tesisten alınmış arsenik, sülfat ve bor içeren atık su örneklerinde inorganik adsorpsiyon yöntemiyle bor, sülfat ve arsenik giderimi yapılmıştır. Bu amaçla magnezyum hidroksit ( $Mg(OH)_2$ ), kalsiyum hidroksit ( $Ca(OH)_2$ ) ve demir hidroksit ( $Fe(OH)_3$ ) kullanılmıştır. Bor konsantrasyonu atık suda yaklaşık 2542 mg/l, sülfat ( $SO_4^{2-}$ ) 3957 mg/l, ve arsenik (As(III) + As(V)) 36,4 mg/l olarak ölçülmüştür. Emette kurulan borik asit üretim tesisi üretim sonrasında proses suyunun bir kısmını borik asit kristalizör yıkama suyu ile karıştırarak atık su barajına deşarj etmektedir (Aydın, 2006; Özmetin, Aydın, Kocakerim, Korkmaz, & Özmetin, 2009). Doğal olarak bu su jips (kalsiyum sülfat,  $CaSO_4$ ) ile de karıştırıldığından jips, sülfat, arsenik ve bor içermektedir. Her ne kadar tesis atık barajında gerekli önlemler alınmış olsa da, ileri vadede gerekli baraj hacmi artacağından ve atık suyun potansiyel olarak çevresel tehdit oluşturacağından dolayı bu suyun arıtılması gerekmektedir. Arsenik, bor ve sülfatın insan sağlığına ve hayvanlara oldukça önemli sağlık problemi oluşturduğu araştırmacılar tarafından belirlenmiştir (Akgiray, 2003; Öztürk & Köse, 2008; Can, 2010). Ayrıca arıtılan suyun geri kazanımı önemlidir. Tesiste depolanan atık su geçirimsiz zemine sahip barajlarda depolanmaktadır ve bununla birlikte kolemanit cevherinin çıkarıldığı maden sahasında borlu topraklar, kil mineralleri ve bor içeren zemin taban suyu oluşabilmektedir (Duman, 2012).

Literatürde borun, sülfatın ve arseniğin borik asit fabrikası atık suyundan kalsiyum hidroksit, magnezyum hidroksit ve demir hidroksit ile arıtılabilirliğini gösteren çalışmalara rastlanılmamıştır. Emet Borik Asit Fabrikası atık suyunda en önemli kirleticilerden birisi bordur ve bu kirleticinin arıtılması gerekmektedir. Yapılan bu tez çalışmasında öncelikli olarak bor arıtmaya çalışılmış ve optimum bor arıtım şartlarında borun yanı sıra sülfat ve arseniğin (As(III) + As(V)) arıtımında optimizasyonla incelenmiştir. Bor arıtımında kesikli reaktör tercih edilmiş, magnezyum hidroksit (Mg(OH)<sub>2</sub>), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)<sub>2</sub>) ve demir hidroksit (Fe(OH)<sub>3</sub>) ile bor giderim yüzdeleri zamana karşı incelenmiştir. Önce borun bu metal hidroksitlerle kesikli reaktörde arıtımı klasik tek parametre yöntemi ile çalışılmış ve elde edilen optimum koşullarda sülfat ve arsenik giderimi merkezi kompozit tasarımıyla optimize edilmiştir. Kesikli reaktörde bor içeren arıtılmış atık su numuneleri alındıktan sonra sülfat ve arsenik ölçümleri çok fazla analiz maliyeti oluşturacağından yapılmamış ve bunun yerine hem sistemi optimize etmek ve deneysel parametrelerin ikili etkilerini görebilmek için sülfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ve arseniğin (As(III) ve As(V)) bahsedilen metal hidroksitlerle arıtımı Minitab 16.0 programında bulunan merkezi kompozit tasarım metodu kullanılarak optimize edilmiştir. Merkezi kompozit tasarım metodu, hem daha geniş deneysel matriks ile çalışması hemde araştırmacıya regrasyon modeli sunması sebebiyle tercih edilmiştir, ayrıca bu istatistik analiz metodu parametrelerin ikili etkileşimlerinin yanıt üzerindeki etkilerinin analiz edilmesine imkân sağlamaktadır. Merkezi kompozit tasarımıyla elde edilen regrasyon modelleri ile deneysel veriler tahmin edilmeye çalışılmıştır. Bu tez çalışmasının çalışma planı Şekil 1.1'deki gibi öngörülmüştür.



Şekil 1.1: Tezde izlenen çalışma planı.

Magnezyum hidroksit ( $Mg(OH)_2$ ), kalsiyum hidroksit ( $Ca(OH)_2$ ) ve demir hidroksit ( $Fe(OH)_3$ ) ile inorganik adsorpsiyon metodu uygulanarak bor arıtımında kesikli reaktör çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kesikli reaktörler optimum işletme zamanları belirlendikten sonra sürekli bir sistem olarak işletilebilirler. Merkezi kompozit tasarımla borik asit fabrikası atık suyundan bor, sülfat ve arsenik arıtımı kesikli reaktörlerde yapılmıştır. Ancak, kalsiyum hidroksitin, magnezyum hidroksitin ve demir hidroksitin suyla temas etmesi sonrasında çamur formuna dönüşmesi sebebi ile sürekli kolon reaktörde arıtım yapmak tercih edilmemiştir çünkü oluşan çamurlar reaktörde atık su geçişine izin vermeyecek ve tıkanıklık oluşturacak kıvamdadır. Bu durum, oluşan çamurları filtrelerken karşılaşılan zorlukla doğrulanmıştır. Kesikli sistemde bor arıtımının kinetik modellerle analiz edilmesi ve reaksiyonun derecesinin belirlenmesi kesikli reaktörü modellememize imkân sağlar (Boncukcuoğlu, Yılmaz, Kocakerim, & Çopur, 2004; Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016). Difüzyon modelleri ile bor arıtım verimleri analiz edilerek, adsorbentın kirletici ile arıtımı aşamasında hangi mekanizmanın adsorpsiyon prosesini kontrol ettiği anlaşılmaya çalışılmıştır ((Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016; Aydın, Özmetin, Korkmaz, & Fil, 2017). Bu mekanizmalar kirleticinin adsorpsiyonuna direnç gösteren aşamalar olarak adsorbent yüzeyindeki sıvı filmi direnci, adsorbent por çapının direnci ve yüzeydeki adsorpsiyon ürün tabakasının direnci olabilir. Bu nedenle bu dirençler için geliştirilmiş modellerle bor kinetik verileri analiz edilmiştir. Magnezyum hidroksit ( $Mg(OH)_2$ ), kalsiyum hidroksit ( $Ca(OH)_2$ ) ve demir hidroksit ( $Fe(OH)_3$ ) ile bor, sülfat ve arseniğin inorganik adsorpsiyon yöntemi ile arıtımından önce ve sonra bu metal hidroksitlerin SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ve XRD (X-ray Difraksiyonu) analizleri yapılarak yeni bir kimyasal oluşumun meydana gelip gelmediği irdelenmiştir.

Bu tez çalışmasının son aşamasında kalsiyum hidroksitle arıtılmış atık su ortamında kalan bor ve sülfatın sırasıyla Purolite S 108 bor reçinesi ve Selion SB 2000 kuvvetli bazik reçinesi ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Demir hidroksit ile tam bir arıtım sağlanabilmesi için ise sıralı kesikli reaktör şartları araştırılmıştır. Emet Borik Asit Fabrikasından bor, sülfat ve arseniğin magnezyum hidroksit ( $Mg(OH)_2$ ), kalsiyum hidroksit ( $Ca(OH)_2$ ) ve demir hidroksit ( $Fe(OH)_3$ ) ile gideriminin seçiminin sebeplerinden birisi bu adsorbentlerin ucuz oluşu ve diğeride arıtımdan sonra doğada, baryum hidroksit, stronsiyum hidroksit, çinko hidroksit gibi toksisite yaratmamalarıdır.

## 2. BOR, BOR MİNERALLERİ, ARITIM ve OPTİMİZASYON

### 2.1 Borun Tarihçesi ve Doğada Oluşumu

İnsanlar tarafından yeryüzündeki bor varlığı dört bin yıl öncesinden beri bilinmektedir ve değişik toplumlarda farklı isimlerle anılmıştır (baurach veya burah gibi) (Şimşek, 2006). Babilliler, Çinliler, Mısırlılar, Tibetliler ve Araplar bor mineralini kullanmışlardır. Bor geçmişte yaygın olarak seramik sırrı yapımında, hastalık tedavisinde ve mumyalamada kullanılmıştır (Korkmaz, 2011). Boraks ilk olarak, 13. yüzyılda Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmiştir (Bayar, 2001). Bor, element olarak ilk defa 1808'de Fransa'da Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur (Korkmaz, 2011). 1892 yılında ise H. Moissan bor trioksiti magnezyum ile indirgeyerek %96–98 saflıkta bor elde etmiştir (Korkmaz, 2011; Büyükyıldız, 2007). 1909'da Weintraub  $BCl_3$ 'ü elektrik arkında bozundurarak %99 saflıkta bor elde etmiştir (Korkmaz, 2011). Borik asit ilk olarak İtalya'nın Tuscany yakınlarında bulunan sıcak su kaynaklarında bulunmuştur. Endüstriyel bor işletmeciliği ilk olarak 1852'de Şili'de, 1864'de Kaliforniya'da ve 1865'de Türkiye'de yapılmıştır (Beşiktaş, 2006; Korkmaz, 2011). Bor yatakları yanardağ püskürükleri ile dolmuş göllerde ve sığ iç deniz bölgelerinde oluşmuştur. Boratların en büyük rezerve sahip olanları kimyasal çökelmeyle meydana gelmiştir. Bor bu su havzalarına (göllere vb.), civardaki volkanların püskürmesi sonucunda girmiş ve boratları oluşturmuştur (Özpeker 1968; İnan, 1972; Helvacı, 1976; Özpeker, 2002; Korkmaz, 2011). Bu sucul ortamlara bor volkanik küllerle beslenmiş, göl suyu sıcaklığının  $\sim 55$  °C sıcaklık değerine yükselterek alkalın göl suyunun etkisiyle de küller kil minerallerine dönüşmüştür. Ülkemizde borat yataklarında görülen kil minerali genellikle montmorillonit kilidir. Bu sucul ortamlarda su pH'sının 8,5–11 ve sıcaklığın  $\sim 55$  °C değerlere yükseldiği durumlarda, polimerizasyon ile bor minerallerinin sedimentasyonu gerçekleşmiştir (Özpeker 1968; İnan, 1972; Helvacı, 1976; Özpeker, 2002; Korkmaz, 2011). Bu oluşan borat minerallerinin göl tabanında kalınlığı arttıkça mineral içerisinde susuzlaşma meydana gelmiş ve dengede kalamayan boratlar çözünüp başka minerallere dönüşmüştür. Kolemanit ve kernit böyle çökelmeyle oluşmuştur. ABD'de ve Türkiye'de büyük bor rezervleri bu kurala uygun olarak meydana gelmiştir (Korkmaz, 2011). Doğada 230 civarında doğal bor mineralinin olduğu bilinmektedir (Garrett, 1998) ve bu minerallerin birçoğu metal oksitleri formunda bulunmaktadır (Garrett, 1998; Korkmaz, 2011). Doğada bulunan başlıca boratlar kolemanit

( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), üleksit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), pandermit ( $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), kernit ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ve tinkal ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) dir (Boncukcuoglu, 2004).

İlk olarak Anadolu'da Romalılar bor cevherini keşfetmişler ve kullanmışlardır. Anadolu'da ilk olarak Romalıların Eskişehir-Kırka yakınlarındaki kalıntıları bu bölgede bor madeninin çıkarıldığını göstermektedir (Şimşek, 2006; Korkmaz, 2011). Osmanlı Devleti döneminde ilk bor madenciliği, 1865'te Balıkesirin Susurluk İlçesine bağlı ve 9 km güneyinde yer alan Aziziye'de bir kalsiyum borat olan pandermitin ( $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) yabancı bir gezgin olan Henri Groppler ve Fransız mühendis Desmazures tarafından keşfiyle başlamıştır. Bu keşiften sonra bölgedeki bor madeninin çıkarılması için Compaigne Industrielle Desmazures adında Fransız bir şirket kurulmuştur. Batı Anadolu'da bulunan bor yatakları bu tarihten sonra birkaç kez yabancı şirketler tarafından işletildikten sonra 1900'lü yılların başında dünya bor piyasasını da elinde bulunduran bir İngiliz ve Amerikan ortaklığı olan Borax Consolidated Limited adlı şirketin işletmesine geçmiştir (Yegül, 2007; Korkmaz, 2011).

Etibank tarafından 1978 yılını takip eden yıllar rafine ürün fabrikalarının kurulmaya başlandığı dönemlerdir. Bu dönemlerde gerek madencilik ve gerekse rafine ürün tesislerinin kurulması üretimde ve ihracatta önemli kazançlar sağlamıştır. Bor madenlerinin devlet eliyle aranması ve işletilmesi 01.10.1978 tarih ve 2172 sayılı yasa; 13.10.1983 tarih ve 2840 sayılı yasa ve son olarak 05.06.2004 tarih 25483 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan 5177 sayılı yasalar ile düzenlenmiştir. Bu doğrultuda bor rezervleri Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından işletilmeye devam etmektedir (Yegül, 2007; Korkmaz, 2011). Buna göre Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü; Bigadiç Bor İşletmesi Müdürlüğü, Kesteklek Bor İşletmesi Müdürlüğü, Kırka Bor İşletmesi Müdürlüğü, Emet Bor İşletmesi Müdürlüğü ve Bandırma Bor ve Asit Fabrikası İşletmesi Müdürlüğü ile faaliyetine devam etmektedir (Korkmaz, 2011).

## **2.2 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**

Bor kütle numaraları 10 (%19,8) ve 11 (%80,2) olan kararlı izoplardan oluşur ve ortalama kütle numarası 10,811 olan bir elementtir. Bor elementinin amorf ve kristal yapıları vardır. Elmas gibi sert bir elementtir. Elektriksel iletkenliği sıcaklık arttıkça artmaktadır. Bor karbona ve silisyuma benzer, hidrürleri ve oksijen bileşiği olan boratları vardır. Amorf borun reaksiyona girmesi kristal bordan daha hızlıdır. Su ile reaksiyona girer ve asitlerle

reaksiyonu sonucu borik asit oluşur. Bor elementi yüksek sıcaklıklarda oksijen, azotla ve titanyumla reaksiyona girerek  $B_2O_3$ , BN,  $TiB_2$  oluşturur (Bayar, 2001; Büyükyıldız, 2007). Bor elementinin bazı özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir. Bor doğada sodyum, magnezyum, kalsiyum, potasyum, stronsiyum ve silisyum gibi katyonlarla bileşik halinde bulunabilir (Garrett, 1998) ve suya karşı saf bor yüksek affinite duyar. Doğada 230’dan fazla metal borat bileşiği bulunmaktadır ve bunların en çok yatağa sahip olanları kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum boratlardır (Garrett, 1998; Bocukcuoglu, Yılmaz, Kocakerim, &Çopur, 2004).

**Tablo 2.1:** Bor elementinin fizikokimyasal özellikleri (Büyükyıldız, 2007).

Özellik	Değeri
Atom ağırlığı	10,811
Erime noktası	2075 °C
Kaynama noktası	4000 °C
Erime ısısı	50,2 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	480 kJ/mol
Isı kapasitesi	(25 °C) 11,087 J/mol.K
Özgül ağırlık	2,34 gr/cm <sup>3</sup>
Elektronegatiflik	2,04
Oksidasyon sayısı	3
1. iyonlaşma enerjisi	800,6 kJ/mol
2. iyonlaşma enerjisi	2427,1 kJ/mol
3. iyonlaşma enerjisi	3659,7 kJ/mol
Isıl genleşme katsayısı	5 -7 µm/m.K
Mohs sertliği	9,5
Rengi	Kahverengi

### 2.3 Bor, Sülfat ve Arseniğin Çevresel ve Sağlık Etkileri

Bor doğada borat kayaçlarından ve çözümlerinden, jeotermal kaynaklardan, topraktan, okyanus aerosollerinin atmosfere yükselmesinden ve volkanik püskürüklerin yer kabuğuna dağılmasından oluşmaktadır (Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016). Borun antropojenik kaynakları ise borik asit ve boraks üretimi, jeotermal kaynakların deşarjı, bor kimyasalları, borik asit üretiminden arta kalan borlu jips, borat madenciliği ve deterjanlardır. Bor içerikli atıkların toprağa bırakılması yer altına sızabileceğinden yer altı suyunun ve toprağın kirlenmesine yol açabilir. Doğal olarak topraklardaki çözünebilir bor konsantrasyonu 7-80 µg/g olarak ölçülmüştür (Tariq & Mott, 2007). Toprakta bulunan bor türleri pH ve konsantrasyona bağlı olarak genelde borik asit ve mono borat formundadır (Tariq & Mott, 2007). İçme ve kullanma sularındaki bor konsantrasyonu sınırı çok fazla olmayıp 2,4 mg/l'e kadardır (WHO, 2017; Özmetin, Korkmaz, Özmetin, Süzen, & Çalgan, 2019). Deniz suyunda bor konsantrasyonu 5-10 mg/l civarındadır. Jeotermal sularda ise bu değer değişkenlik göstermektedir. Ülkemizde borik asit fabrikası ve kolemanit madenciliği yapılan tesislerde ise sırasıyla bor konsantrasyonu 2500 mg/l ve 620 mg/l civarındadır (Yılmaz, 2009; Duman, 2012). Yine ülkemizde borik asit üretiminde ve kolemanit madenciliğinden kaynaklanan atık sularda sülfat konsantrasyonları sırasıyla 3500 mg/l ve 720 mg/l'dir (Yılmaz, 2009; Duman, 2012). Ülkemizde kolemanit madenciliğinin yapıldığı ocakların atık sularında arsenik konsantrasyonu 1 mg/l olarak ölçülmüştür (Duman, 2012). Borun bitkiler, hayvanlar ve insanlar üzerinde faydalı bir etki göstermesi için dar bir konsantrasyon aralığı vardır. Bitkilerde bor eksikliği görüldüğü zaman bitki büyümesi azalmakta, ürün kaybı olmakta ve bitki ölmektedir (Yılmaz, Boncukcuoğlu, & Kocakerim, 2007a). Fazla bor alımında ise sararma, lekelenme ve yaprakların kurumması görülmektedir (Yılmaz, Boncukcuoğlu, Kocakerim, Yılmaz, & Paluluoğlu, 2008). İnsanlarda yüksek konsantrasyonlarda bor maruziyeti kalp hastalıkları, sinir sistemi, beslenme ve üreme sistemi hastalıklarına sebep olurken, düşük konsantrasyonlardaki maruziyet azalan büyüme, mental bozukluk, çocuk ve yeni doğanlarda hematolojik etkilere yol açmaktadır (Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016). İnsanlar için içme suyu kullanımıyla alınan bor miktarı günlük 0,2-0,6 mg iken yiyeceklerle bu değer 1,2 mg olarak belirlenmiştir (Kutlu, Aydoğan, & Mumcu, 2007). Endüstriyel olarak alıcı ortamlara bor deşarjı, gelişmekte olan ülkelerde 1 mg/l olarak belirlenmiştir (Özmetin, Korkmaz, Özmetin, Süzen, & Çalgan, 2019). İçme suyunda yüksek konsantrasyonlardaki sülfat (>600-1000 mg/l) geçici ishale neden olabilir (Akgiray, 2003). Arsenik konsantrasyonu ne olursa olsun suda tat, koku ve gözle tespit edilemez. En toksik arsenik bileşiği arsin gazıdır ve insanlarda yarım saatlik

ölümcül konsantrasyonu  $250 \text{ mg/m}^3$  'tür (Can, 2010). Arsenik vücuda alındıktan sonra cilt, solunum, kalp ve damar, bağışıklık, genital ve üriner sistemler, üreme, sindirim sistemi ve sinir sistemini de içeren çok farklı organları etkilemektedir (Can, 2010). Arsenik, vücuda en çok içme suyu vasıtasıyla girmektedir ve içme suyundaki arseniğin sağlık üzerine etkisi arsenik bileşiğinin formuna ve maruz kalma süresine çok bağlıdır. Dünya Sağlık Teşkilatı (1993) tarafından tavsiye edilen içme suyu sınır değeri  $10 \text{ } \mu\text{g/l}$  olarak belirlemiştir (WHO, 1993; Can, 2010). Genel olarak inorganik arsenik türlerinin (As (III) ve As (IV)) organik türlere kıyasla daha zehirli olduğu söylenebilir (Can, 2010). İnsan için arseniğin toksisite değerleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

**Tablo 2.2:** İnsanlarda arseniğin toksik ve öldürücü değerleri (Özbolat & Tuli, 2016).

Açıklama	Vücuda Giren Değer (mg)
Toksisite Başlangıcı	1
Toksisite Gösteren Değer	10-50
LD50 (Ortalama Öldürücü Değer)	60-200

İçme ve kullanma sularındaki arsenik sınır konsantrasyonlarını her ülke kendisi belirleyebilmektedir. Dünya Sağlık Teşkilatı (1993) içme suyunda arsenik için sınır değerini  $50 \text{ } \mu\text{g/l}$ 'den  $10 \text{ } \mu\text{g/l}$ 'ye indirmiştir (WHO, 1993). Japonya, Kanada, Avustralya, Ürdün, Laos, Moğolistan, Güney Afrika ve Suriye gibi ülkeler içme suyunda arsenik konsantrasyonunu  $10 \text{ } \mu\text{g/l}$ 'ye indirmiştir. 2001 yılı Ocak ayında, A.B.D. içme suyunda maksimum arsenik konsantrasyonu  $50 \text{ } \mu\text{g/l}$ 'den  $10 \text{ } \mu\text{g/l}$ 'ye indirmiştir. Bangladeş, Bolivya, Mısır, Endonezya, Filipinler, Sir Lanka, Suudi Arabistan, Hindistan ve Şili gibi ülkelerde arsenik için sınır değeri 2010 yılı verilerine göre  $50 \text{ } \mu\text{g/l}$ 'dir. Türkiye'de içme suyu kaynağı arsenikle kirlenmiş olan birkaç şehir dışında  $100 \text{ } \mu\text{g/l}$  konsantrasyonunun üzerinde içme suyu kaynağı olan şehir yoktur. Türkiye'de içme ve kullanma sularında arsenik için izin verilen sınır değeri 2005 yılının Şubat ayına kadar  $50 \text{ } \mu\text{g/l}$  konsantrasyonunda uygulanmıştır (Can, 2010). Bu tarihten itibaren "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" gereği izin verilen sınır değer  $10 \text{ } \mu\text{g/l}$ 'e indirilmiştir (Resmi Gazete 2005; Can, 2010).

Arseniğin kronik zehirlenme belirtileri iştahsızlık, genel zafiyet, kusma, dişetlerinde kanama, dişetlerinde siyah çizgi, egzama, hiperkeratozis, şiddetli deri döküntüsü, kolik,



nefeste sarımsak kokusu, el ve ayak tırnaklarında açık lekeler en belirgin özelliklerdir (Yağmur & Hancı, 2002).

İnsanlarda vücuda alınan bor daha çok kemiklerde birikirken, vücuttan atılımı üre, dışkı, süt ve ter yoluyla olmaktadır. “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği”nde I. sınıf su kalite sınıfına giren suda bor için izin verilen sınır değer 1 mg/l’dir (Resmi Gazete, 2004). “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik” gereği ise; bor için izin verilen sınır değer 1 mg/l’dir (Resmi Gazete, 2005). Bor’un öldürücü dozu çocuklar için 5-6 g, yetişkinler için ise 10-25 g’dır. İnsan üzerinde borik asit ve boraks etkisi, mide bulantısı, şiddetli kusma, karın ağrısı ve ishal, deri döküntüleri ile akut zehirlenmenin belirtilerini gösterir (Uygan & Çetin 2004; Can, 2010 ).

#### **2.4 Bor Moleküllerinin Yapıları ve Bor Faz Kimyası**

Borat minerallerinin ve sentetik boratların kristal yapısı daha ayrıntılı bir şekilde incelenerek yapıları hakkında bazı genel kurallar belirlenmiştir (Garret, 1998). Kristalografya ayrıca mümkün mertebede boratların atomik düzenlemelerini sistematize etmişlerdir ve çok sayıda boratın açıklanmasına yardımcı olmuşlardır. Tüm boratlar, üç-bağ veya dört-bağ yapan B-O yapısının kombinasyonlarını içerir (Garret, 1998). Bor karmaşık bir çözelti kimyasına sahiptir. Çözelti ortamında 0,4 M konsantrasyon için belirlenmiş olan bor iyonu tipleri borik asit ( $B(OH)_3$ ), monoborat  $B(OH)_4^-$ , triborat  $B_3O_3(OH)_4^-$ , tetraborat  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  ve pentaborat  $B_5O_6(OH)_4^-$  bileşenleridir (Anderson, Eyring. & Whittaker, 1964). Poliboratların molar fraksiyonu 0,025 M üzerinde sıcaklık azaldıkça ve konsantrasyon arttıkça artmaktadır (Na & Lee, 1993). Yapısal değişikliklerden dolayı bor faz kimyası değişkendir. Yüksek konsantrasyondaki borik asit çözeltisine sodyum hidroksit ilavesi ile borik asit çözünmeye başlar ve bazikleşen çözelti ile yüksek çözünürlüğe sahip sodyum pentaborat oluşmaktadır. Daha sonra pH 7-10 değerlerine yükseltildiğinde nispeten daha az çözünürlüğe sahip sodyum tetraborat oluşmaktadır ve pH değeri 10 değerinin üzerinde ise sodyum metaborat oluşmaktadır ve bu bileşik en yüksek çözünürlüğe sahiptir (Garret, 1998). Bununla birlikte bu bor tiplerinin bulunması tuz mevcudiyetine ve sıcaklığa bağlıdır. Çözelti fazda hangi borat tiplerinin bulunduğu dair bazı metodlar geliştirilmiştir bunlar, sodyum hidroksit titrasyonu, iletkenlik ölçümü, donma noktası azaltımı, pH ölçümü, iyon değişimi, şelatlayıcı reaksiyonlar, alkol ve diol dağılımı gibi yöntemlerdir (Garret, 1998). Ayrıca belirli bir konsantrasyon için bor iyon tipleri ayrışma sabitleri ile hesaplanabilmektedir. Boratların

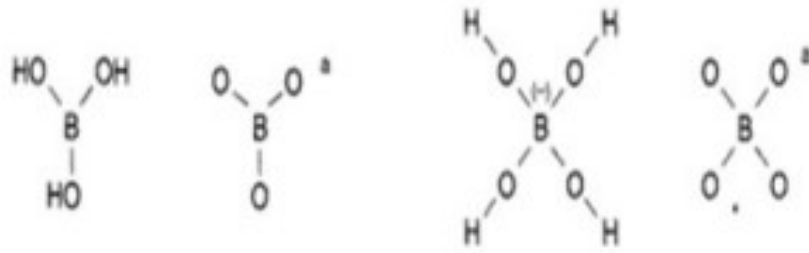
oluşumunda kristalizasyon teorisi çözelti formdaki kümelerin rastgele oluştuğunu ve doygunluğa ulaştıkça molekül kümelerinin birbirine bağlandığını kabul etmektedir. Bahsedilen bu kümeler uygun yüzey oluşturduklarında ve kümeleşme rastgele devam ettiği sürece kristal yapıları oluşturmaktadırlar (Garret, 1998). Ancak, boratların doğadaki oluşumunda, faylarda veya sucul ortamlarda (göl veya sığ deniz) boratların, çekirdeklere bağlandıktan sonra yapıyı değiştirerek karmaşık molekülleri oluşturmaları daha mümkün görülmektedir ve bu nedenle birçok farklı mineral oluşmuştur. Bütün boratlarda hidrojen bağları kuvvetlidir (Garret, 1998).

Bor mineralleri yapılarındaki bor-oksijen bağlarının oluşturduğu üçlü bor-oksijen veya dörtlü bor-oksijen bağlarının oluşturduğu polianyonlarına göre sınıflandırılırlar ve bu bağlar üç yüzlü veya dört yüzlü molekülleri oluştururlar. Bu üç yüzlü veya dört yüzlü moleküller birbirine köşelerinden bağlanırlar. Hidoksilli boratlarda oksijenler bor ile bağlanmadığında bir protonla bağlanan bu oksijen hidroksil grubunu oluşturur. Bu poliboratlar su moleküllerini bırakarak daha farklı bor minerallerini oluştururlar (Yılmaz, 2005).

Yapısal olarak boronik asitler, üç değerlikli bor içeren organik bileşiklerdir ve bir alkilin yapısal hidroksille değişmesi (yani, bir hidroksil çıkarak C-B bağının oluşması) ve bor atomunda kalan değerlikleri doldurmak için iki hidroksil grubunun bağlı kalması ile oluşur. Karbon analogları olan karboksilik asitlerin aksine boronik asitler doğada bulunmaz. Boronik asitler borik asit gibi birincil bor kaynaklarından sentetik olarak üretilir. Ana öncüller olan boronik asit türevleri, borik asidin alkollerle basit dehidrasyonu ile elde edilir. Boronik asidin ilk hazırlanması ve izolasyonu, Frankland tarafından 1860'da yapılmıştır (Hall, 2005).

Bazı metal boratları laboratuvar ortamında sentezlemekte mümkündür. Yaş kimyasal metodla ve katı faz reaksiyonları ile çinko, bakır, kalsiyum, magnezyum, alüminyum, nikel, baryum gibi boratları elde etmek mümkündür (Tuğrul & Acarali, 2011; Zhu, Li, Nai, Zhu, Guo, & Song, 2012). Borat moleküllerinin açık yapıları Şekil 2.1'de verilmiştir.

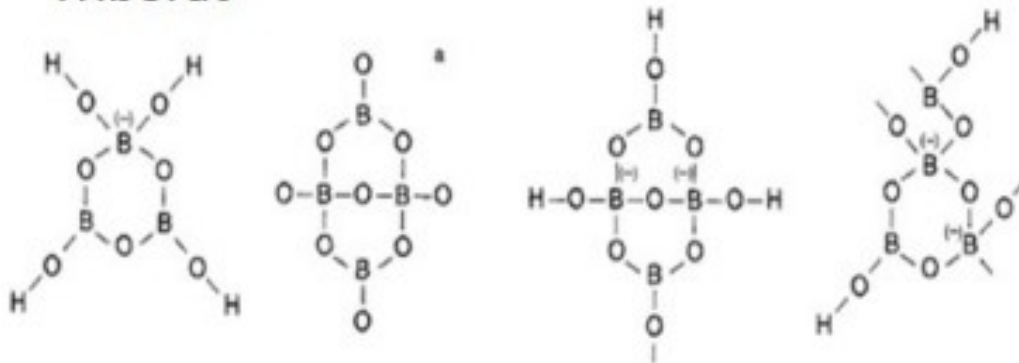
## Monoborat



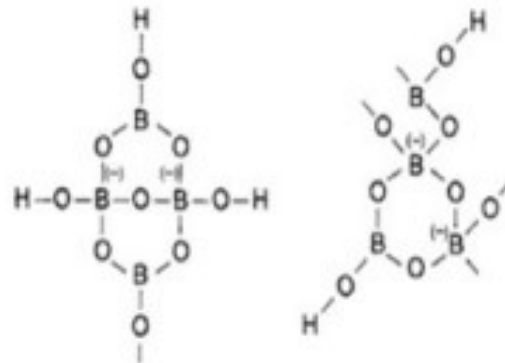
## Diborat



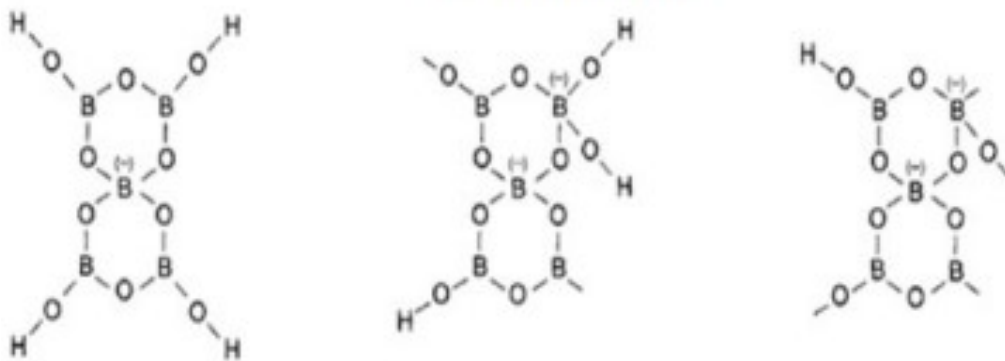
## Triborat



## Tetraborat



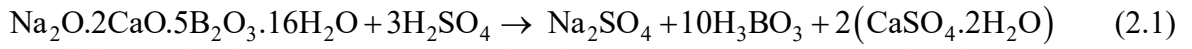
## Pentaborat



Şekil 2.1: Borat moleküllerinin açık formülizasyonları (Garrett, 1998).

## 2.5 Borik Asit Üretimi

Borik asit Türkiye’de ve Dünya’da metal boratların kuvvetli asitlerle liç edilmesinden üretilmektedir (Temur, Yartaşı, Çopur, & Kocakerim, 2000) veya literatürde bunun yanı sıra zayıf asitlerle de metal boratlardan borik asit üretilebileceğini gösteren çalışmalar mevcuttur (Özmetin, Kocakerim, Yapıcı, & Yartaşı, 1996). Ülkemizde borik asit Kırka, Bandırma ve Emet bölgelerinde kurulmuş olan tesislerde kolemanitin sülfürik asitle reaksiyonundan üretilmektedir. Kolemanitle birlikte safsızlık olarak bulunan üleksitten de borik asit üretimi yapılmaktadır. Üleksitten borik asit elde edilme reaksiyonu denklem (2.1)’de verilmiştir.

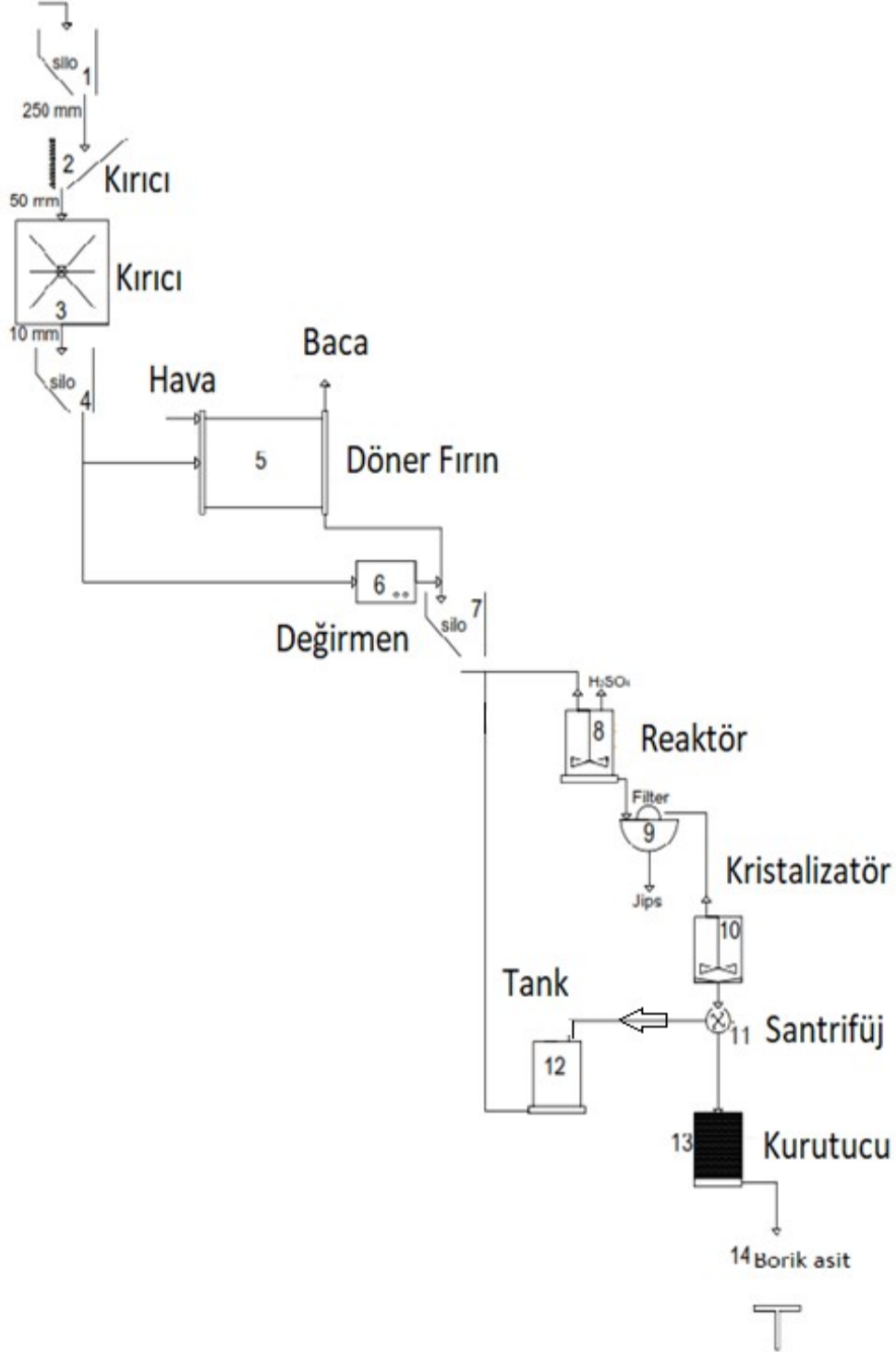


Kolemanitten sülfürik asit kullanarak borik asit üretimi reaksiyonu denklem (2.2)’de verilmiştir.



Kolemanit ve sülfürik asit arasındaki reaksiyon kanatlı karıştırıcıya sahip silindirik bir reaktörde gerçekleştirilmektedir ve bu reaktörde sıcaklık 88-90 °C civarındadır (Kuşkay & Bulutçu, 2011). Bu proste borik asit sıvı fazda kalırken, killer ve kalsiyum sülfat filtrelenerek sıvı fazdan ayrılmaktadır. Borik aside doymuş çözelti kristalizatörde kristallendirilmektedir. Santrifüjle ayrılan kristaller ayırma işlemi sırasında yıkanmaktadır ve döner fırında sıcak hava ile kurutulmaktadır. Elde edilen yıkanmış kristaller kurutucuda kurutulduktan sonra torbalanmaktadır (Özmetin, Aydın, Kocakerim, Korkmaz, & Özmetin, 2009). Kolemanitten borik asit üretimi Şekil 2.2’de verilmektedir. Türkiye’de kolemanitten borik asit üretimi sonrasında bor, kil, arsenik bileşiği ve diğer safsızlıkları içeren jibs oluşmaktadır ve bu jibs proses suyu ile sulandırılarak atık barajlarında depolanmaktadır. Bu sulandırılmış jibs yüksek oranda sülfat, bor ve toksik seviyede arsenik içermektedir. Bu nedenle bu suyun arıtılması gerekmektedir. Arsenik bor madenlerinden elde edilen kolemanitte safsızlık olarak karşımıza çıkmaktadır. Genel olarak Türkiye’deki kolemanit ocaklarında safsızlık olarak karşımıza çıkan arsenik türleri realgar, orpiment ve kalsiyum arsenattır (Arslan, Arslan, & Çelik, 1999; Karagölge, Alkan, & Dönmez, 2002). Emet’te yer alan borik asit fabrikası atık suyu için bu tez çalışmasında yapılan analizlerde arsenik

(III) ve arsenik (V)'in bulunduğu görülmüştür. Filtrasyondan sonra bu katı jips içerisinde bulunan arsenik (III) ve arsenik (V)'in hem jipsin atık suyundan hemde katı formundan ayrılması ve bertaraf edilmesi gerekmektedir.



**Şekil 2.2:** Kolemanitten borik asit üretiminin akım şeması (İpekoğlu & Polat, 1987).

## 2.6 Bazı Uç Bor Ürünleri

Yüksek sıcaklıkta borun karbonla reaksiyonu katalizör eşliğinde ark dirençli fırınlarda bor karbür üretimini sağlamaktadır. Bor karbür 2000 °C sıcaklığın üzerinde homojen bir karıştırma sonrasında elde edilir ve oluşan bor karbür kütleleri önce kaba sonrada ince öğütme ile mikronize edilirler. Saf bor karbür, asit yıkaması ve kurutma ile elde edilir. Borik asit üretim esnasında bor okside dönüştürülür ve karbonla reaksiyona girer. Bor karbür üretiminin yapıldığı proseslerden bir tanesi acheson prosesidir. Bu proste yapılan üretimde ise 2000 °C üzerindeki sıcaklıkta grafit elementinin etrafında borik asit ve karbon karışımı reaksiyona girerek bor karbür oluşturur (Tokmak, 2004).

Bor nitrür (BN) üstün kimyasal, elektriksel ve ısıl özelliklere sahip bir bileşik olup hegzagonal (h-BN), wüstitik (w-BN) ve kübik (c-BN) bor nitrür yapılarına rastlanmaktadır. Bor nitrür'ün kristalin yapısı karbona benzemektedir. Bu nedenle hegzagonal bor nitrür genellikle beyaz grafit veya beyaz karbon olarak isimlendirilir (Niedenzu, 1965; Aydın , 2018).

Genel olarak bor nitrür, çeşitli metotlarla üretilebilmektedir. Literatürde, sıklıkla rastlanan üretim metotları, direk redüksiyon ve azotlama, karbotermal redüksiyon, bor bileşiklerinin amonyak ile reaksiyonu, bor oksit'in moleküler azotla ve hidrojenle reaksiyonu, azot içeren bileşiklerin bor oksit veya oksijen içeren borlu bileşiklerle reaksiyonu, alkali element içeren sistemlerden bor nitrür eldesi ve amonyaklı bileşiklerden bor nitrür eldesi şeklinde verilebilir (Aydın, 2018). Hegzagonal bor nitrür kaplamada, cam ve plastikte, dielektrik oluşturmak için, kozmetikte ve kübik bor nitrür kesme aletlerinin üretiminde kullanılır (Angın, Aydın, & Sapmaz, 2003).

Alev geciktirici özelliği ile bilinen çinko boratın farklı bileşikleri mevcuttur bunlar,  $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ ,  $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ ,  $2ZnO.3B_2O_3$ ,  $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ ,  $ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ ,  $2ZnO.3B_2O_3.9H_2O$ ,  $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ . Çinko boratla birlikte önemli alev geciktirici olan bileşikler alüminyum trihidrat, magnezyum hidroksit, antimon bileşikleri ve bromindir. Antimon trioksit ve antimon trioksit-holojen karışımlarının yanma esnasında zehirli gaz salınımından dolayı kullanımı yasaklanmıştır. Çinko borat diğer yangın geciktiriciler ile de birlikte kullanılmaktadır ve çinko borat, borik asit ve çinko oksidin sıcaklık altında ve bir katalizör varlığında karıştırılarak üretilmektedir. Ürün içerisindeki safsızlık borik asit yıkama ve kurutma işlemi ile giderilmektedir (Tokmak, 2004).

## **2.7 Bor Bileşiklerinin Bazı Kullanım Alanları ve Ticari Öneme Sahip Boratlar**

Borik asit ve bor tuzları cam, porselen, deri, halı, kozmetik, fotoğraf, yanmaz kumaşlar, hava koşullarına dayanıklı ahşap, gübre, dezenfektan, gıda koruyucu, yüksek enerjili yakıtlar, katalizörlerin imalatı ve diğer birçok endüstride kullanım alanı bulmuştur (Şahin, 2002).

Bu kullanım alanları dışında bor bileşikleri; fotoğrafçılıkta, ilaç endüstrisinde, dokumacılıkta, döküm ve kaynakçılıkta, boya ve kâğıt endüstrisinde, alçı ve benzeri maddelerin katılaşmasının geciktirilmesinde, plastik yapımında, dericilikte, sondaj çamurunda katkı malzemesi olarak, lastik ve lâteks endüstrisinde pH kontrolünde ve daha birçok alanda kullanılmaktadır (Ediz & Özdağ, 2001; Büyükyıldız, 2007).

### **2.7.1 Seramikte Bor Kullanımı**

Bor oksit bileşiği %20 oranına kadar emayelerin vizkozitesini ve doyunlaştırılma ısını azaltmak için kullanılır. Bunun yanı sıra borik asit ve boraks da kullanılır. Bazı metaller çelik, alüminyum, bakır, altın, gümüş ve üretimde kullanılan banyolar, su tankları, silahlar seramik emaye ile kaplanarak aşınma ve çizilmeye karşı daha dirençli hale getirilebilirler (Tıraş, 2007; Dursun, 2007).

### **2.7.2 Temizleme ve Beyazlatma Sanayi**

Sabun ve deterjanlara %10 boraks dekahidrat ve toz deterjanlara %0-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Boraks dekahidratın su yumuşatma özelliği vardır (Tıraş, 2007; Dursun, 2007).

### **2.7.3 Yanma Önleyici Maddeler**

Borik asit ve boratlar yanma esnasında su moleküllerini selilozdan uzaklaştırarak erken kömürleşmeye yol açtıklarından bu kömürle reaksiyona girerek yanmayı engeller. Yanmaya dayanıklı maddeler olarak borik asit ve boratların selilozik ve plastik malzemelerde kullanımını artmaktadır (Traş, 2007; Dursun, 2007).

### **2.7.4 Tarım**

Bor çeşitli bitkiler için gerekli elementlerden bir tanesidir ve gübre olarak kullanılmaktadır. Bunla birlikte sodyum klorat ve bromosol ( $C_{21}H_{14}Br_4O_5S$ ) tarım sahasında yabancı

bitkilerin temizlenmesi ve toprağın sterilleşmesi için kullanılır (Groenewald, 1976; Demirtaş, 2006).

### **2.7.5 Metalürji**

Çelik üretiminde 50 mg/l bor ilavesi sertlik sağlamaktadır. Çelik üretiminde flor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olduğu bildirilmiştir. Bazı ülkelerde flor yerine çelik üretiminde kolemanit kullanılmaktadır (Traş, 2007; Dursun, 2007).

### **2.7.6 Nükleer**

Bor yüksek nötron emme özelliğine sahiptir ve borik asit veya bor ferrobora formunda nükleer santralin kontrol çubuklarının imalatında kullanılmaktadır. Bu kontrol çubukları %2 bor ihtiva eden çelik-alüminyum alaşımıdır (Traş, 2007; Dursun, 2007).

### **2.7.7 Cam Sanayi**

Dünyada üretilen borun %40'ı cam ve fiberglas ürünlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Borosilikat camlarda bor bileşiklerinin kullanımı genleşme katsayısını düşürerek ısıya dayanıklı hale getirmektedir buda cam endüstrisinde borun kullanımını yaygın hale getirmiştir. Cam üretiminde bor kullanılması halinde camın ergime ısısını düşürür, vizkoziteyi azaltarak camlaşmayı artırır, saydamlığı ve parlaklığı artırır, çizilmeye karşı dayanımını artırır, kırılma indeksini artırır. Bu tip camlar fırınlarda, masa kaplamalarında, laboratuvar ve endüstriyel cam ürünleri üretiminde kullanılmaktadır. Bor ayrıca kristalleşme eğilimini düşürmesi ve liflerin dayanıklılığını ve neme karşı direncini artırması nedeniyle cam elyafı üretiminde kullanılır. Cam elyafı her türlü yalıtımdan bilişim sektörüne kadar çok çeşitli alanlarda, farklı amaçlar için kullanılmaktadır (Acarkan, 2002; Büyükyıldız, 2007).

### **2.7.8 Tekstil Endüstrisi**

Bor katkılı nano malzeme ile birleştirilen %100 pamuklu kumaşın, anti-bakteriyel, geç tutuşurluk, artırılmış mukavemet, üstün su emicilik gibi birçok teknik özelliği kazandığı rapor edilmiştir (Dal & Aktepe Dal, 2021).

### **2.7.9 Ticari Öneme Sahip Boratlar**

Borik asit ve boraks temel olarak iki ana bor ürünüdür ve bu bileşiklerden organik ve inorganik bor bileşikleri üretilmektedir. Bor ve bileşikleri sanayinin birçok kolunda



yardımcı veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır bunun yanı sıra elementel kullanımı çok sınırlıdır. Borlu ürünlerin üretimi için kullanılan başlıca ticari öneme sahip bor mineralleri Tablo 2.3'te verilmiştir (Yılmaz, 2009). Dünyada önemli bir pazara sahip Türkiye'nin Dünya piyasasındaki yerini arttırmak için yurt içinde ham bor ve işlenmiş bor ürünlerinin ve teknolojilerinin araştırılması için üniversitelerde, sanayi kuruluşlarında AR-GE birimlerinin kurulması ve devlet teşvikinin artırılması gerekmektedir.

**Tablo 2.3:** Ticari öneme sahip bazı bor mineralleri (Yılmaz, 2009).

Borat ismi	Borat formülü
Tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Datolit	$\text{CaBSiO}_4\text{OH}$
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Szajbelite (Asharite)	$\text{MgBO}_2\text{OH}$
Meyerhofferit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İnyoit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
İnderit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Pandermit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Aşarit	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Borik asit	$\text{H}_3\text{BO}_3$

## 2.8. Bor, Sülfat ve Arsenik Arıtım Metodları

### 2.8.1 Elektrokoagülasyon Prosesi ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi

Elektrokoagülasyon, su ortamında asılı halde bulunan kirleticileri gidermede elektrik akımı kullanan bir atık su arıtma prosesidir. Elektrokoagülasyon prosesinde kullanılan elektrot türü çözelti ortamındaki askıda katıların, yağların, organiklerin, anyonların ve katyonların koagüle olmasında, sedimentasyonunda ve flote edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu proseste kullanılan en yaygın elektrot tipleri demir, alüminyum ve çeliktir. Demir ve alüminyum plakalar çözünerek  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$  ve  $Fe(OH)_3$  floklarına dönüşür ve bu metal hidroksitler kirleticileri adsorplamaktadır (Akarsu, 2014). Elektrokoagülasyon prosesi sırasında 3 temel işlem gerçekleşir. Bunlar; Plaka yüzeyinde oluşan elektrolitik reaksiyonlar, metal iyonlarının çözeltiliye geçmesi, kirleticilerin adsorpsiyonu, koagülasyon, sedimentasyon veya flotasyon ile giderilmesidir (Mollah, Schennach, Parga, & Cocke, 2001).

Oluşan metal hidroksitler yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir ve kararlı çamur üretilmelerinin yanı sıra kullanılan metal plakalar kolay ulaşılabilirlerdir. Bu nedenle demir ve alüminyum elektrotlar çokça tercih edilmektedir. Elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyonun karşılaştırılması aşağıdaki gibidir.

- Elektrokoagülasyon ve klasik koagülasyon kıyaslandığında kolloidlerin giderilmesinde elektrokoagülasyon daha etkilidir.
- Elektrokoagülasyon prosesinin ekipmanları ulaşılabilir ve işletilmesi basittir.
- Elektrokoagülasyon prosesi ek kimyasala ihtiyaç duymaz.
- Elektrokoagülasyonda oluşan çamurun susuzlaştırılması daha kolaydır.
- Elektrokoagülasyonun ilk yatırım maliyeti oldukça düşüktür (Alinsafi, Khemis, Pons, Leclerc, Yaacoubi, Benhammou, & Nejmeddine, 2005; İlhan, Kurt, Apaydin, Arslankaya, & Gönüllü, 2007).

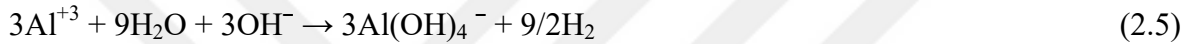
Bu proseste anotta bulunan plakalar elektriksel akım vasıtasıyla çözündürülmek suretiyle sıvı faza katyon iyonları şeklinde geçer. Bu proseste koagülasyon, elektriksel potansiyel sebebiyle harekete geçen anyonların çözündürülmüş katyonla birleşmesi sonucu oluşur. Kolloidlerin koagülasyon işlemi, zeta potansiyeline sahip oluşan metal hidroksitlerin ve kolloidlerin dış yüzeyindeki itici kuvvetlerin aşılmasından sonra elektriksel çekim kuvvetinin hakim olduğu noktada oluşur. Daha sonra arıtım gerçekleşir. Katyonların ve

anyonların gideriminde ise elektriksel akımla oluşan metal hidroksitlerin zeta potansiyeli etkin rol oynar. Elektrokoagülasyon prosesinde yüzeye olan flotasyon işlemini, anotta oluşan oksijen veya katotta oluşan hidrojen gazı yapar. Elektrokoagülasyon prosesiyle bor gideriminde alüminyum plakaların demir plakalardan daha iyi performans gösterdiği rapor edilmiştir (Sayiner, Kandemirli & Dimoğlu, 2008). Elektrokoagülasyon prosesiyle arsenik ve sülfat gideriminde demir elektrodun alüminyuma göre daha iyi performans gösterdiği rapor edilmiştir (Mamelkina, Tuunila, Sillanpaa, & Hakkinen, 2019; Nyangi, 2021). Elektrokoagülasyon prosesinde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

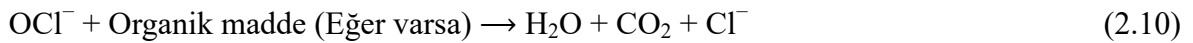
**Alüminyum plaka için oluşan reaksiyonlar** (Yıldız, Koparal, & Keskinler, 2008);



Reaktör bünyesinde genel reaksiyon:



**Elektrolit olarak klorlu tuz kullanımında demir ve alüminyum elektrotlar için klorlu oksidantın (hipokloröz asitin) oluşum mekanizması** (Ateş, 2018)



**Demir plaka için oluşan reaksiyonlar** (Bağcı, 2019)

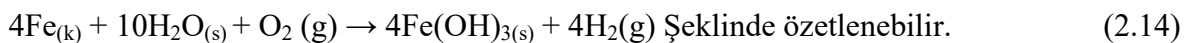
**Mekanizma 1:**



ve çözültideki çözülmüş oksijen ile;



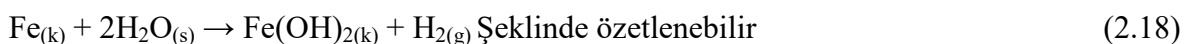
Nihai olarak toplam reaksiyon ise;



**Mekanizma 2:**



Nihai olarak toplam reaksiyon ise;



**Elektrokoagülasyon (EK) Prosesinin İşletilmesi:** EK prosesleri ya kesikli reaktör şeklinde ya da sürekli akımlı reaktör şeklinde işletilebilir. Bu proseste arıtılmak istenen kirleticinin kimyasal ve arıtılabilirlik özelliğine göre demir veya alüminyum elektrot kullanılabilir. Bor arıtımında alüminyum elektrot tercih edilirken (Sayiner, Kandemirli & Dimoğlu, 2008), sülfat ve arsenik arıtımında demir elektrot kullanılmaktadır (Mamelkina, Tuunila, Sillanpaa, & Hakkinen, 2019; Nyangi, 2021). Sistemde alüminyum veya demir plakaların dizaynının birbirine çok yakın olması elektrik akımına olan direnci azaltacağından atık suyun ısınmasını engelleyecektir (Mohan, Sharath, Nagabhushana, Chikkahanumantharayappa & Shivakumara, 2022). Çözelti pH değerleri sistemde uygulanan parametrelere bağlı olarak artmakta ve plakalardan çözünme sonrasında ortaya çıkan alüminyum veya demir katyonlarının ara ürün polibileşiklerini ve en sonunda bu metallerin hidroksitlerini oluşturmaktadır (Yılmaz, 2009). Sisteme elektrik direk akım sağlayıcı vasıtası ile verilmektedir. Elektrik akımla çözünen anottan demir veya alüminyum katyonları suya geçmekte ve artan pH ile de oluşan floklar, anyonik, katyonik veya organik kirleticileri bağlayarak arıtmaktadır (Yıldız, Koparal, & Keskinler, 2008; Bağcı, 2019). Bu arıtımın gerçekleştiği reaktörden çıkan su ya çöktürülmekte ya da filtrelenerek arıtılmış su elde edilmektedir. Flotasyonla reaktör yüzeyine çıkan floklar bir uygun sıyırıcı ile yüzeyden alınmaktadır. EK prosesinin arıtım verimini plakalar arası mesafe, başlangıç pH, kirletici konsantrasyonu, ortamdaki elektrolitik tuz konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızı etkilemektedir (Yılmaz, 2009; Can, Boncukcuoglu, Yılmaz, & Fil, 2014). Bu parametrelerin kontrolü ideal şartları sağlayarak maksimum arıtma verime ulaşılmasına imkân verecektir.

EK prosesi ile bor, sülfat ve arsenik arıtımı için yapılmış bazı çalışmaların özetleri aşağıda verilmiştir.

Sayiner vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada sudan EK ile borun giderilmesinin fizibilitesi incelenmiştir. Reaktörde katot ve anot malzemesi olarak sırasıyla alüminyum ve demir elektrot kullanılmıştır. Sonuçlara göre bor giderimi için EK işleminin büyük ölçüde akım yoğunluğuna, başlangıç konsantrasyonuna ve zamanına bağlı olduğu saptanmıştır. EK uygulamasının hiçbir kimyasal reaktif gerektirmediği, bor içeren atık su arıtımını işletme ve otomasyon için kolaylaştırdığı rapor edilmiştir (Sayiner, Kandemirli, & Dimoğlu, 2008).

İsa vd. (2014) tarafından yapılan başka bir çalışmada, EK ile borun atık sudan giderimi çalışılmış ve kalsiyum hidroksit kullanılarak yapılan hidrotermal mineralizasyon ile borun geri kazanımı araştırılmıştır. Deneysel tasarım Box-Behnken modeli kullanılarak geliştirilmiştir. Ön çalışmalar sentetik çözeltiler kullanılarak seçilmiş dört değişken (pH, akım yoğunluğu, konsantrasyon ve zaman) ile yapılmıştır. Optimum koşullar pH 6,3, akım yoğunluğu 17,4 mA/cm<sup>2</sup> ve süre 89 dakika olarak belirlenmiştir. Uygulanan optimum koşullarda, 10,4 mg/l'lik bir başlangıç konsantrasyonundan %99,7 oranında bor giderimi sağlanmıştır. Sonuçlar bor giderme veriminin akım yoğunluğundaki artışla ve arıtım süresi ile arttığını göstermiştir. Giderim verimliliği, başlangıç pH'sı 4'ten 7'ye yükseltildiğinde artmış ve daha sonra pH 10'da azalmıştır. Adsorpsiyon kinetiği çalışması sonuçları yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ile açıklanmıştır. Termodinamik analizi ile bor adsorpsiyon mekanizmasının kemisorpsiyon ve endotermik olduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon sürecinin, negatif adsorpsiyon serbest enerjisinin bir sonucu olarak kendiliğinden oluşabileceği görülmüştür. EK gerçek bir atık suya uygulanmış ve %98 oranında bor giderimi sağlanmıştır. Hidrotermal mineralizasyon çalışması borat minerallerinin (İnyoit, Takadait ve Nifontovite), EK çamurundan geri dönüştürülebilir çökeltiler olduğunu göstermiştir (İsa, Ezechi, Ahmed, Magram, & Kutty, 2014).

Yılmaz vd. (2008) tarafından yürütülen çalışmada, jeotermal sulardan borun giderilmesi için bir arıtma prosesi olarak EK seçilmiştir (İlca-Erzurum-Türkiye jeotermal suyu). Akım yoğunluğu, çözelti pH'ı ve çözelti sıcaklığı operasyonel parametreler olarak seçilmiştir. Sonuçlar bor giderme veriminin pH'ın 4'ten 8'e artmasıyla yükseldiğini ve pH 10'a yükselmesi ile düştüğünü göstermiştir. Bor uzaklaştırma verimi en yüksek olmasına rağmen, pH 8,0'da enerji tüketiminin yüksek olduğunu göstermişlerdir. Akım yoğunluğu 1,5'ten 6,0 mA/cm<sup>2</sup>'ye yükseltildiğinde enerji tüketimi artmıştır. Daha yüksek çözelti sıcaklıklarında, 313 ve 333 K gibi, bor giderme verimi artmıştır. Jeotermal sudan bor arıtım verimi maksimum %95 olarak rapor edilmiştir (Yılmaz, Boncukcuoğlu, Kocakerim, Yılmaz, & Paluluoğlu, 2008).

Xua vd. (2009) tarafından bor içeren atık suları arıtmak için yeni bir yöntem olarak EK çalışılmıştır. Kombine adsorpsiyon ve çökeltme mekanizmaları ile EK, bor gideriminde etkili olarak bulunmuştur. Model sulardan gelen borun (250–500 mg/l) %82'si 62,1 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğunda giderilmiştir (Al:B molar oranı 3.3'e eşdeğer olarak hesaplanmıştır). Endüstriyel atık suların arıtılmasında, EK, bor ve arseniği aynı anda etkili bir şekilde

giderebilmiş ve arsenik bu çalışmada 15 mg/l'den <0.1 mg/l değerine düşürülmüştür. Çok aşamalı bir EK prosesi daha etkili olarak bulunmuş ve bor giderimi yüzde >%99,9 oranında gerçekleşmiş, yani beşinci aşama EK işleminden sonra bor konsantrasyonu 500 mg/l'den 0,5 mg/l'nin altına azaltılmıştır. Yeni oluşturulmuş Al(OH)<sub>3</sub> flokları ile kimyasal adsorpsiyon atık suların uzaklaştırılmasında baskın rol oynamıştır. pH'ı düşük atık suların EK arıtılmasında pH ayarı gerekliken, diğer tüm teknolojiler nötr durumda çözelti pH'sının ayarlanması gerektirmektedir (Xua, Jianga, Quill, Simon, & Shettle, 2009).

Mamelkina vd. (2019) tarafından sülfat giderimi üzerine bir çalışmanın sonuçları 3<sup>3</sup> tam faktöriyel tasarım ile demir elektrotun kullanıldığı EK prosesi ile arıtılması araştırılmıştır. Sonuçlar uygulanan akımın, sülfat giderimindeki rolünün yüksek olduğunu göstermiştir. EK uygulamasında demir elektrot kullanımı alüminyum elektrota göre sülfat giderimi açısından daha etkili olduğunu göstermiştir. Sülfatın giderimi demir ve alüminyum elektrotlar için sırasıyla %54 ve %10 oranında belirlenmiştir. İncelenen deneysel koşullar altında, partikül yükü nötralizasyonu nedeniyle sülfatın arıtılması demir oksitler ve hidroksitlerde gerçekleştiği düşünülmüştür (Mamelkina, Tuunila, Sillanpaa, & Hakkinen, 2019).

Yamba vd. (2020) tarafından oluklu demir elektrodun SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> gidermek için kullanımı araştırılmıştır. Elektrotlar SEM ve EDS kullanılarak karakterize edilmiştir. 3000 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> içeren atık su için optimum parametreler pH 2, 15 V ve 120 dk olarak bulunmuştur ve %99 oranında SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> giderimi sağlanmıştır. Sülfat fiziksel olarak Fe hidroksitler (Fe(OH)<sub>3</sub> ve Fe(OH)<sub>2</sub>) üzerinde adsorbe edilmiş ve giderim verileri birinci dereceden kinetiğe uymuştur. Oluklu demir elektrodun yeniden kullanılabilir olduğu ve düşük enerji tükettiği rapor edilmiştir (0,1725 kWh/m<sup>3</sup>) (Yamba, Moutloali, & Mabuba, 2020).

Can vd. (2014) tarafından EK, sulu çözeltilerden arseniğin uzaklaştırılması için bir arıtma teknolojisi olarak değerlendirilmiştir. Başlangıç pH, akım yoğunluğu, başlangıç konsantrasyonu, destekleyici elektrolit tipi ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. En yüksek arıtım verimi, pH = 4'te gözlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar, arsenik giderim veriminin artan akım yoğunluğu ile arttığını göstermiştir. Aynı çalışmada karıştırma hızının uzaklaştırma verimine etkisi incelenmiş ve en iyi arıtım 150 rpm'de olmuştur. Başlangıç pH'sının 4, akımın 0,54 mA/cm<sup>2</sup>, karıştırma hızının 150 rpm ve elektroliz süresinin 30 dakika olduğu koşullarda, verim %99,50 olmuştur. Yukarıdaki

koşullarda enerji tüketimi  $0,33 \text{ kWh/m}^3$  olarak hesaplanmıştır. Demir elektrotlarla uygulanan EK prosesi ile artım sonunda  $50 \text{ mg/l}$  arsenik konsantrasyonunu  $10 \text{ µg/l}$ 'nin altına düşürülmüştür (Can, Boncukcuoğlu, Yılmaz, & Fil, 2014).

### 2.8.2 İyon Değişimi ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi

İyon değişimi; tam karışımli bir kesikli reaktörde veya sürekli akıma maruz bırakılan kolon reaktörde sabit durumdaki iyon değiştirici partiküllerin içindeki iyonlar ile sıvı ortamdaki iyonların yer değiştirmesidir. Sentetik iyon değiştirici reçineler asidik ( $\text{H}^+$ ) veya bazik ( $\text{Cl}^-$  veya  $\text{OH}^-$ ) formlarda olabilirler. Toprak, içeriğindeki asidik organikler sayesinde iyon değiştirme özelliğine sahiptir. Bazen toprağımsı (humus, vb.) materyallere basit kimyasal işlemler uygulanmak suretiyle bu özellik onlara kazandırılabilir. Bu materyallerin rejenerasyonu olanaksız olduğundan ve suya renk verdiklerinden iyon değiştirici olarak kullanılmaları olanaksızdır. İçme suyu ve endüstriyel atık suların arıtımı ve geri kazanımı için iyon değişimi prosesinde inorganik (kil ve zeolit) ve organik reçineler uygulanmaktadır. Ancak genelde organik iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır (Korkmaz, 2011).

Organik iyon değiştirici reçinelerin seri üretilebilir olması ve rejenerasyonlarının mümkün olması iyon değiştirici sentetik reçineler üzerine yapılan çalışmaları arttırmıştır. İyon değişim kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biri fonksiyonel grup yoğunluğu veya aktif site çokluğudur. Bu nedenle reçinelerin kimyasal yapıları, fonksiyonel grupları, minerolojik içerikleri iyi bilinmelidir (Korkmaz, 2011). Bir iyon değişimi reaksiyonunda aşağıdaki basamakların tamamı veya bir kısmı önemli rol oynamaktadır.

- İyonların reçineyi çevreleyen sıvı filminden reçine yüzeyine difüzyonu,
- Yüzey reaksiyonu ve porlara difüzyon,
- Porlardan geçerek merkezi sitelere bağlanması,
- Değişim gösteren iyonların porları geçerek reçine yüzeyine ulaşması,
- Tekrar sıvı filmi geçerek çözelti ortamına ulaşması.

İyon değişimi ile bor giderimi için spesifik reçineler imal edilmektedir ve bu reçineler çok karmaşık atık su ortamlarından bile boru ekstrakte edebilmektedir. Ancak kapasiteleri ( $10-15 \text{ mg/g}$  reçine) miktarını geçememektedir (Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016) ve bu nedenle iyon değişimi prosesi ile çok yüksek konsantrasyonları ucuz bir şekilde gidermek mümkün olmamaktadır. Çünkü bu özel bor reçineleri pahalı materyallerdir. Yine piyasada arsenik içinde selektif ve bazik reçineler bulunmaktadır ve yine bu reçinelerde pahalı

materyallerdir (Lesan, Bapat, Fries, Coman, & Florea, 2004). Sülfatında kuvvetli bazik reçinelerle arıtımı mümkün olabilmektedir (Akın, Kıyısın, & Kocakerim, 2022).

**İyon Değişimi Proseslerinin İşletilmesi:** İyon değişim işlemi tam karışimli kesikli reaktörlerde, sürekli akımlı tam karışimli dikdörtgen veya dairesel reaktörlerde veya sürekli akımlı kolon reaktörlerde gerçekleştirilmektedir. Tam karışimli kesikli reaktörler doldur boşalt işlemi ile çalışırken, sürekli akımlı tam karışimli dairesel veya dikdörtgen reaktörlere reçine ve atık su eş zamanlı verilmektedir. Kolon reaktörlerde ise reçine kolon içerisinde sabit yatak halinde bulundurulmakta ve üzerinden atık su geçirilmektedir. Kolon reaktörler reçinelerin defalarca kullanımı için reçine rejenerasyonuna imkan sağlamaktadırlar. Bor reçineleri hidroklorik asit veya sülfürik asitle muamele edilip rejenere edildikten sonra sodyum hidroksitle nötralize edilebilirler (Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016). Sülfat reçineleri direkt olarak bir baz çözeltisi ile rejenere edilebilirken (Öztürk & Ekmekçi, 2020), arsenik rejenerasyonu asidik çözeltilerle yapılabilmektedir (Alguacil & Escudero, 2022). İyon değişim reaksiyonlarını başlangıç pH, sıcaklık, karıştırma hızı ve konsantrasyon gibi parametreler etkilemektedir. İçme suyu veya endüstriyel atık su arıtmaları için reçine seçimi yapılırken reçine özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Reçinelerin çalışma pH aralığı, çalışma sıcaklıkları, reçine kapasitesi, nem içeriği, iyonik formu, ve por çapı gibi özellikleri en etkili hususlardır. Reçinelerin por çapları büyüdükçe dengeye gelme süreleri kısalmış ve buda işletme kolaylığı sağlar. Makro gözenekli reçineler için gözenek çapı > 50 nm iken mezo gözenekli reçineler için gözenek çapı (50 nm > gözenek çapı > 2 nm) aralığındadır (Tanaydın, Tanaydın, İnce, & Demirkıran, 2022).

İyon değişimi ile ilgili bor, sülfat ve arsenik giderimi için yapılmış bazı çalışmaların özetleri aşağıda verilmiştir.

Kabay vd. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada Diaion CRB 02 sipesifik bor reçinesi ile jeotermal kaynak suyundan bor giderimi 10 ardışıklı reçine kullanımı ile çalışılmıştır. 20 mg/l başlangıç konsantrasyonu için kapasitenin 2,91-1,86 mg/g seviyesinde olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte reçine kullanım veriminin (kapasite kullanım veriminin) %63,1-64,3 seviyelerinde olduğu belirlenmiştir (Kabay, Yılmaz, Yamaç, Yüksel, Yıldırım, Aydoğdu, Iwanaga, & Hirowatari, 2004).



Şahin (1990) tarafından Amberlite XE 243 reçinesi ile bor gideriminin modellenmesi çalışılmış ve parametrelerin modeldeki etkisinin üstel olduğu saptanmıştır (Şahin, 1990).

Köse ve Öztürk (2008) Dowex 2×8 reçinesinin bor giderme kapasitesini yaklaşık olarak 13,94 mg/g olarak saptamışlardır. Kolonda reçine kullanım verimini %88–93 aralığında ve reçineden bor sıyırma verimini ise %71-97 oranında olduğunu hesaplamışlardır (Köse & Öztürk, 2008).

Yılmaz vd. (2008) mikrofiltrasyon ve iyon değişimi hibrit prosesini kullanmışlar ve sistemin kinetiğini modellemişlerdir (Yılmaz, Holdich, Kabay, Bryjak, & Yüksel, 2007).

Özdemir ve Kıpçak (2007) boraks atığından bor giderimini bor reçinesi ile kesikli ve sürekli sistemde çalışmışlardır. Ayrıca bor geri kazanımını amaçlamışlardır. Kolon reaktör kinetiğini Thomas ve Yoon-Nelson kolon kinetik modelleri ile modellemişlerdir (Özdemir & Kıpçak, 2007).

Parschova vd. (2007) iyon değiştirici reçine ve sentetik olarak üretilmiş lifimsi adsorbent kullanmışlardır. Lifimsi adsorbentin reçineye kıyasla daha hızlı adsorplama sağladığı tespit edilmiş olup kapasitelerin DS-247pp, DS-248pp ve DS-248v isimli lifimsi adsorplayıcılar için sırasıyla 1, 1,2, 1,2 mol/kg olarak verilmiştir (Parschova, Mistova, Matejka, Jelinek, Kabay, & Kauppinen, 2007).

Badruk vd. (1998) Diaion CRB 02 ve Purolite S 108 isimli reçinelerle kalsiyum klorür ve sodyum klorürün bor giderimine etkisini araştırmışlar, ilk reçinenin kapasitesi kalsiyum klorürle azalırken ikinci reçinenin arttığını ve sodyum klorürle her iki reçine performansının azaldığını belirlemişlerdir. Ortalama optimum giderim zamanını bu iki reçine için de 6 saat olarak bulmuşlardır (Badruk, Kabay, Demircioğlu, Mordoğan, & İpekoğlu, 1998).

Kabay vd. (2004) Diaion CRB 01-02 ve Purolite S 108 1-2 ticari bor reçineleri ile jeotermal sudan bor giderim performanslarını 3,43, 3,23, 2,32, 2,44 mg/ml olarak hesaplamışlardır (Kabay, Yılmaz, Yamac, Samatya, Yüksel, Yüksel, Arda, Sağlam, Iwanaga, & Hirowatari, 2004).

Baek vd. (2007) Amberlite IR 743 ticari reçinenin veriminin artan konsantrasyon ile azaldığını ve artan sıcaklık ile arttığını saptamışlardır. Çalışılan pH'lardan (4,0, 7,0, 8,5, 11,0) optimum pH değeri olan 8,5'te en yüksek verimi sağlamıştır (Baek, Song, Kang, Rhee, Lee, Lee, Hudson, & Hwang, 2007).

Mahdy vd. (2004) Mısır'da bulunan borlu gölden borik asit ekstrakte etmek için özel bor reçenesi olan Amberlite IR 743 kullanmışlar ve bu amaçla reçineden bor sıyırmak için %5'lik HCl kullanmışlardır. Bor geri kazanımının 2,1 g/l olduğunu saptamışlardır ve bu çözeltiyi kristallendirerek saf borik asit elde etmişlerdir (Mahdy, El-Hussaini, & Wahab, 2004).

Boncukcuoğlu vd. (2004) iyon değişimi ile bor gideriminde Amberlite IR 743 reçenesi ile yapılan çalışmada bazı parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Artan reçine miktarı ile bor giderim verimi artarken artan bor konsantrasyonu ile bor giderim verimi azalmıştır ayrıca karıştırma hızı ve sıcaklığın önemli bir etkisi olmamıştır (Boncukcuoglu, Yılmaz, Kocakerim, & Copur, 2004).

Jacob (2007) iyon değişimi ve ters osmoz sistemini birleştirmiş ve bu hibrit prosesin maliyeti düşürdüğünü saptamışlardır (Jacob, 2007).

Pavlikova vd. (2018) sülfat giderimi için statik ve dinamik koşullar altında iyon değişim sürecini incelemişlerdir. Bu çalışmada, statik ve dinamik koşullar altında iki tür deney gerçekleştirmişlerdir. AMBERLITE MB 20'nin verimliliği  $SO_4^{2-}$  için model sülfürik asit solüsyonundan statik koşullar altında 100 mg/l konsantrasyon için arıtım %86,6 iken 1000 mg/l konsantrasyon için %66,9'a kadar azalmıştır. Sülfatın iyon değişimi ile gideriminde verimin artan rejenerasyon sayısı ile azaldığı görülmüştür (Pavlikova, Balintova, & Holub, 2018).

Garcia vd. (2012) anyonik reçinelerin sudaki arsenik giderme kapasitesini incelenmiştir. Meksika'daki bir kuyunun suyu bu çalışmada kullanılmıştır, çünkü bu suyun ortalama arsenik konsantrasyonu  $480 \pm 11$  ppb arsenik olup, içme suyu olarak kullanılmaktadır. Çalışmada (IRA-400), (IRA-900), (IRA-96) reçineleri kullanılmıştır. Bu reçinelerle yapılan deneyler IRA 900'ün yüksek bir arıtma kapasitesi gösterdiği ve sırasıyla bunu IRA-400 ve IRA-96 takip ettiği görülmüştür. Arıtılmış sudaki ortalama arsenik kalıntısı

konsantrasyonu 24 ppb'dir ve Meksika resmi içme suyu normuna göre izin verilen maksimum seviyenin altında bulunmuştur (García, Moreno, & Santillán, 2012).

### 2.8.3 Adsorpsiyon ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi

Adsorpsiyon adsorbent yüzeyindeki kirletici konsantrasyonunun fiziksel veya kimyasal bir bağlanma sonrasında artmasıdır. Adsorpsiyon izotermi ise belirli bir konsantrasyon aralığındaki çözeltilerde adsorplanma sonrasında kalan kirletici miktarının kapasiteye karşı çizilmiş olan eğrisidir (Özmetin, 2007). Adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon (zayıf van der Waals kuvveti ile) veya kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır, bundan başka değişim reaksiyonu şeklinde sorpsiyon türü de vardır. Örneğin ligant değişimi gibi. Genellikle kirletici veya arıtılmak istenen madde konsantrasyonu arttıkça adsorbent kapasitesi artmaktadır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun farkları aşağıda verilmiştir (Özmetin, 2007).

- Fiziksel adsorpsiyonda kimyasal bir bağlanma yani elektron alış verişi yoktur. Bağlanma tersinirdir. Kimyasal adsorpsiyonda ise elektron alış verişi ile bir bağ oluşur ve bu bağ kuvvetli ve tersinmezdir.

- Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon yüzey enerjisi gösteren özel sitelere bağlı değildir, tamamiyle rastgele ve yüzey genelinde meydana gelmektedir.

- Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon ısıları sırasıyla <88 kJ/mol ve 88-400 kJ/mol aralığındadır (Özmetin, 2007).

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli ve sürekli karıştırmalı, ve kolon reaktör sistemlerinde yapılmaktadır. Adsorpsiyon izoterm verilerini açıklamak için çeşitli izoterm modelleri kullanılmaktadır fakat bunların en yaygınları Langmuir, Freundlich, Sips, Khan, Dubinin-Radushkevich, ve Elovich izotermidir (Günay, 2007; Fil, Özmetin, & Korkmaz, 2012). Adsorpsiyon prosesinin avantajları ve dezavantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

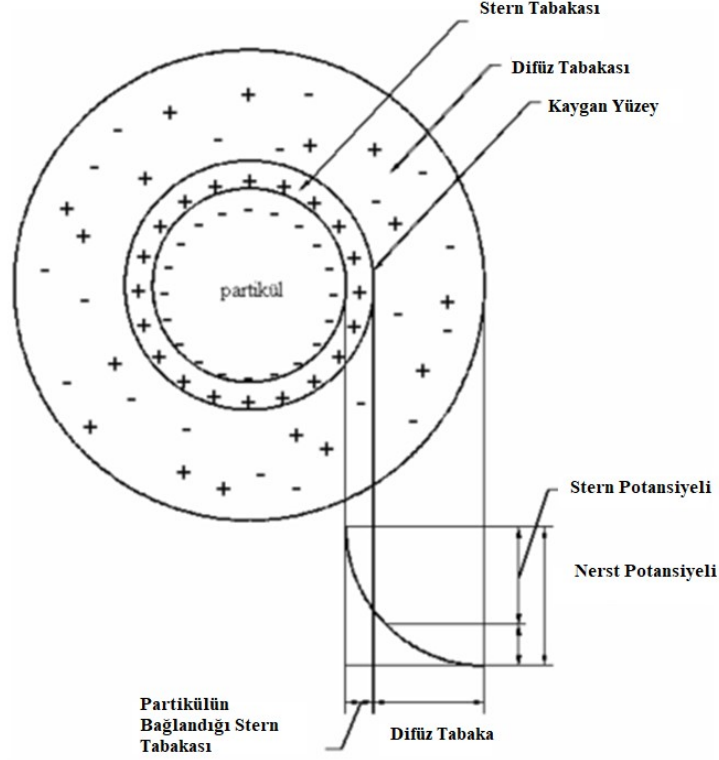
- Adsorbent madde ucuz olduğunda arıtım maliyeti düşük olacaktır.
- Uygulama kolaylığı ve proses işletme maliyeti düşüktür.
- Kirletici ile yüklenmiş adsorbent madde başka endüstrilerde kullanılabilir örneğin borla yüklü killer çimento, seramik vb. endüstrilerde kullanılabilir.
- Adsorbent rejenere edilemiyorsa arıtım sonrasında atık çamur oluşur ve bu ise artı çevresel kirlilik demektir.

**Zeta Potansiyeli:** Zeta potansiyeli partiküllerin yüzeyinde itme veya çekmeye sebep olan artı veya eksi değerlikli iyonların sebep olduğu elektriksel potansiyeldir ve ölçümleri zeta

metrelerle yapılmaktadır (Bhardwaj, Duong, & Nguyen, 2003; Dizer, 2010). Genel olarak negatif yüklü partiküllerin etrafında birincisi Stern Tabakası olarak bilinen ve partiküle en yakın olan bu tabaka zıt pozitif yük bulutu ile çevrelenmektedir (Dizer, 2010).

İletkenliği olan bir çözeltilen adsorbent veya partikül yüzeyine iyon adsorpsiyonu meydana gelir veya partikül yüzeyi iyonlaşarak yüzeyde bir elektriksel bulut oluşturur. Bu yolla sıvı ve katı faz arasında bir elektriksel potansiyel yani zeta potansiyeli oluşur. Zeta potansiyeli ( $\zeta$ ), partikül ve onu çevreleyen ortam arasındaki etkin sınırdaki ortaya çıkar ve katı partikül yüzey yükünün bir ölçüsüdür. Bu oluşan elektriksel potansiyel sebebi ile sıvı ortamında partiküller arasında itme, çekme veya zayıf van der Waals kuvvetleri sebebi ile etkileşim meydana gelir. Zeta potansiyeli ve yüzey yük yoğunluğunun belirlenmesi yüzeyin yapısı hakkında bilgi vermesinin yanında elektrostatik etkileşim kuvvetlerinin kantitatif olarak belirlenmesi için gereklidir. Doğada genellikle su ortamındaki partiküller negatif yüklüdür ve su ortamındaki pozitif yükleri kendine çekerek yüzeyde güçlü bir pozitif tabaka oluşur. Bu tabaka stern tabakası olarak adlandırılır, bu pozitif tabakanın nötralleşmesi için bir negatif iyon bulutu partikülü sarar ve bu tabakaya yayılım tabakası ya da difüz tabakası adı verilir (Çanayaz, 2016).

Stern tabakası ve difüz tabakasının ikisine birden çift tabaka adı verilir. Zeta potansiyeli katı yüzeyinde maksimumdur ve yüzeyden difüz tabakanın sonuna doğru azalmaktadır. Elektrostatik itme ve van der Waals çekme kuvvetleri arasındaki denge, bazı kolloidal sistemlerdeki parçacıkların niçin birleştiğini açıklamaktadır. Benzer yüklü tanecikler sıvı ortamında elektrostatik itme kuvvetleri sebebi ile birbirlerini iterler ve bu itmeyi sağlayan güç aşılabılırsa birbirlerini van der Waals kuvvetleri ile çekerler. Ancak, koagülant ve polimer ilavesi, tipik olarak tanecikler arasında küçük enerji bariyerlerini azaltmak veya bu taneciklerin birbirleri ile bir zincir şeklinde bağlanmalarını sağlamak amacıyla kullanılır (Asiltürk, 2007). Stern ve difüz tabakaların görünüşü aşağıdaki Şekil 2.3’de verilmiştir



Şekil 2.3: Stern ve difüz tabakaların görünüşü (Asiltürk, 2007).

**Adsorpsiyon Proseslerinin İşletilmesi:** Adsorpsiyon proseslerinin uygulanabilmesi için önce adsorbent maddelerin ucuz, bol bulunabilir ve rejenere edilebilir olması gerekmektedir. Adsorpsiyon prosesleri kesikli reaktörlerde doldur boşalt olarak, sürekli akımlı dairesel veya dikdörtgen reaktörlerde veya kolon reaktörlerde uygulanabilir. Kesikli reaktörlerde adsorbent madde etkin yüzey alanını artırmak için adsorbent madde mikronize boyuta öğütülüp kullanılırken, kolon reaktörde birkaç milimetrelik boyuttaki partikül maddeler kullanılmaktadır. Bunun sebebi kolon reaktörden atık su akışının sağlanması ve herhangi bir tıkanıklılığın oluşmasını engellemektir. Kesikli reaktörler işletilmeye alındığında atık su ile doldurulur ve üzerine adsorbent madde ilavesi yapılır ve akabinde karıştırılmaya başlanır. Bundan önce başlangıç pH'sı ve sıcaklık ayarlanmaktadır. Reaksiyon bittiğinde atık su ya santrifüjlenir ya da filtrelenir ve tekrar reaktör doldurulup aynı işlemler uygulanır. Sürekli akımlı dairesel veya dikdörtgen reaktörlerde işletmeye alınmadan önce reaktör kesikli bir reaktör gibi işletmeye alınır ve reaksiyon sonunda atık su çalışan reaktöre adsorbent madde ile birlikte verilir. Bu proseste sürekli bir çöktürme, santrifüjleme veya filtrasyon uygulanır. Bu sürekli akımlı proses sürekli karıştırma modundadır. Kolon reaktör ise adsorbent madde ile doldurulduktan sonra uygun pH'daki

çözelti yukarı veya aşağı akışlı olarak yatağa verilir ve %10 konsantrasyon değerinin çıktığı koşulda arıtım kesilir (Korkmaz, Özmetin, Özmetin, & Süzen, 2020) ve yatak rejenere edilir ancak bazı durumlarda örneğin sıralı kolon reaktörlerde yatağın tamamen doymasıda istenilebilir. Yatak malzemesi ömrünü tamamladığında ve artık kapasitesi çok düşük hale geldiğinde yatak malzemesi yenilenir. Çünkü rejenerasyon malzemenin ömrünü tüketir ya da malzeme kaybına neden olur (Badruk, Kabay, Demircioğlu, Mordoğan & İpekoğlu, 1999).

Adsorsiyonla bor, sülfat ve arsenik giderimine yönelik yapılmış bazı çalışmaların özetleri aşağıda verilmiştir.

Öztürk ve Kavak (2004) tarafından sulu çözülden kesikli adsorpsiyon ile borun giderilmesi incelenmiş ve deneysel tasarım uygulanmıştır. Aktifleştirilmemiş atık sepiyolit ve HCl aktifleştirilmiş atık sepiyolit adsorbent olarak kullanılmıştır. 2<sup>3</sup> metodu kullanılarak gerçekleştirilen deneysel bir tam faktöriyel tasarım uygulanmıştır. Parametreler üzerinde yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlardan, pH arttıkça ve sıcaklık azaldıkça adsorpsiyonla bor arıtımının arttığı rapor edilmiştir. Aktifleştirilmiş adsorbente adsorbe edilen bor miktarı aktifleştirilmemiş'den daha yüksek olarak bildirilmiştir. Her iki adsorbent için pH 10 ve 20 °C'de maksimum bor giderimi elde edilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verileri her iki adsorbent için Langmuir denkleminde uyum göstermiştir (Öztürk & Kavak, 2004).

Xu vd. (2012) tarafından sulu çözülden borun arıtılması için yeni bir adsorbent olarak, silika destekli N-metil-D-glukamin adsorbenti (Si-MG) sentezlenmiştir. Adsorbentin yüzeyi FT-IR, XPS, SEM ile karakterize edilmiş ve silika yüzey modifikasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi özellikleri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak analiz edilmiş ve Si-MG'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 1,54 mmol/g olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon dengesi 30 dakika içinde elde edilebilmiş ve deneysel veriler yalancı ikinci mertebe kinetik model ile tanımlanabilmiştir. Bu nedenle, Si-MG'nin adsorbentinin tuz gölü salamurasından bor giderimi için umut vaat ettiği saptanmıştır (Xu, Liu, Hu, Wu, & Chen, 2012).

Zelmanov ve Semiat (2014) tarafından yapılan başka bir çalışma, Fe(III) oksit/hidroksit nanopartikülleri (NanoFe) sentezi için elde edilen bilgileri sunmaktadır ve çözümlerden

borun arıtılması için adsorbent olarak NanoFe ile birleştirilmiş granüler aktif karbon (GAC) çalışmasının sonuçlarını rapor etmiştir. NanoFe ve NanoFe emdirilmiş GAC için bor konsantrasyonunun ve pH seviyesinin bor uzaklaştırma verimliliği üzerindeki belirgin etkisi gösterilmiştir. En az %95–98 bor geri kazanımı sağlanmıştır. NanoFe emdirilmiş GAC adsorbenti üzerine bor adsorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği ve Langmuir izoterm modeli ile açıklanabilmektedir. Demir (III) oksit nanopartikülleri üzerindeki bor adsorpsiyon kapasitesi  $0,3 \text{ mg/dm}^3$  olarak hesaplanmıştır. Fe emdirilmiş GAC literatürde bildirilen benzer adsorbentlerden daha fazla bor adsorplamıştır (Zelmanov, & Semiat, 2014).

Sadik vd. (2015) tarafından magnezyum oksit ve alüminyum oksit karışımı kullanılarak sülfatın atık sudan uzaklaştırılması araştırılmıştır. Bu arıtımın parametre kontrolü gerektirdiği saptanmış ve temas süresi, pH, adsorbent dozu ve sülfat başlangıç konsantrasyonu etkisi gibi çeşitli parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. atık sudan sülfatın uzaklaştırılması hızlı bir işlem olarak saptanmıştır. Ortam sıcaklığı  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  olduğunda, adsorpsiyon dengesine 60 dakika sonra ulaşılmıştır. Sülfat adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi  $25^\circ\text{C}$ 'de  $840 \text{ mg/g}$  olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin en iyi yalancı ikinci mertebe model ile tanımlandığı bulunmuştur. Sülfatın adsorpsiyon izoterm verileri, Freundlich izoterm denklemi ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. Elde edilen adsorbentin etkili bir adsorbent olduğu ortaya konmuştur (Sadik, Lahkale, Hssaine, ElHatimi, Diouri & Sabbar, 2015).

Sumathi ve Alagumuthu (2014) tarafından sulu çözeltilerden arsenik giderimi için yeni bir düşük maliyetli adsorbent olan aktifleştirilmiş Moringa (*Moringa Oleifera*) kullanılmıştır. Deneyle, aktif *Moringa oleifera* kullanarak As gideriminin %71,3'e kadar ulaştığını ortaya koymuştur. Langmuir izoterminden Freundlich izoterminden daha iyi bir korelasyon izlediği saptanmıştır.  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta G$  gibi termodinamik parametreler, deneysel verilerden hesaplanmıştır. Bu değerler, adsorpsiyonun endotermik ve doğası gereği kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermiştir. Böylece bu geliştirilen uygun maliyetli yeni biyosorbentin (aktif *Moringa oleifera*) arseniği arıtmak için kullanılabilir bir adsorbent olduğu ortaya konmuştur (Sumathi and Alagumuthu, 2014).

## 2.8.4 Koagülasyon ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi

Koagülasyon sıvı ortamındaki kolloidlerin, yağların, yüklü anyon ve katyonların nötralizasyonu, koagülasyonu ve çökelmelerinden oluşmaktadır. Alüminyum sülfat, demir sülfat, kireç, demir klorür ve demir kloro-sülfat, yaygın olarak kullanılan koagülantlardır (Uykan, 2022). Koagülasyonda partiküllerin net yüzey yükleri azaltılmakta ve elektrostatik kuvvetle sıkışması sağlanmaktadır. Daha sonra van der Waals kuvvetiyle kolloidlerin bir araya toplanıp çökmesi sağlanmaktadır. Partikül yüzeyindeki nötralizasyon koagülant katyonunun bağlanması ile sağlanır (Özmetin, Özmetin, Korkmaz, & Ziyanak, 2014). Bu aşamayı, kararsızlaştırılmış partiküllerin daha iyi çökebilmesi için birleşerek flok olarak temas ettirilmeleri aşaması olan flokülasyon takip etmektedir (Cheng, Liang, Wang, & Beuhler, 1994). Koagülasyon askıdaki katıların ve kolloidlerin giderimde kullanılır çünkü bu parçacıklar fiziksel arıtımla arıtılmadıkları gibi kendiliğinden çökelemezler. Bu nötralizasyon işlemi birkaç adımda gerçekleşir. Bu adımlar şu şekildedir:

- Suya ilave edilen elektrolitler (alüm veya demir klorür) elektriksel çift tabakada sıkışma sağlayarak tanecikler arasındaki itme kuvvetini azaltır.
- Çözelti pH değerine bağlı olarak katyon ilavesi sonucu oluşan metal hidroksitler beraberinde kolloidleride çökeltirler.
- Organik polimerler kolloid yüzeyine adsorplandıktan sonra diğer kolloidlerle köprü oluştururlar.
- Yüzey sularında ve endüstriyel atık sularda kolloidlerin çoğu negatif yüklü olduklarından stabilitenin bozulması ve koagülasyonun sağlanması için yüksek değerlikli katyonların ilavesi yapılmaktadır (Özmetin, Özmetin, Korkmaz, & Ziyanak, 2014).

Su ve atık suların, koagülasyon ve flokülasyon prosesleri ile arıtımında ortaya çıkan en büyük dezavantajlar:

- Yüksek oranda çamur oluşumu,
- Kimyasal madde sarfiyatı,
- Suyun elektriksel iletkenliğinin ve toplam çözünmüş madde miktarının artma riski vardır (Karaca, 2022).

Bu sebeple yeni arıtma yöntemlerinin araştırılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Alüminyum sülfat (alüm), demir (II) sülfat, demir (III) klorür ve demir klorosülfat ( $FeClSO_4$ ), en yaygın olarak tercih edilen koagülant seçenekleridir (Amokrane, Comel, & Veron, 1997;



Karaca, 2022). Her koagülant, sadece belirli bir pH aralığında maksimum kirletici giderimi gerçekleştirmektedir. pH aralığının büyüklüğü; koagülantın tipine, atık su karakteristiğine ve koagülant dozuna bağlı olarak değişmektedir (Karaca, 2022).

**Koagülasyon Prosesinin İşletilmesi:** Koagülasyon-flokülasyon prosesi üç temel bölümden oluşmaktadır. Birincisi koagülant madde ilavesinden sonra hızlı karıştırma, ikincisi koagülant iyice karıştıktan sonra yavaş karıştırma ve sonrasında çöktürme işleminden oluşmaktadır. Hızlı karıştırma öncelikli olarak koagülantın su ortamında homojen karışması ve kirletici ile homojen temasını sağlar. Bu işlem çok kısa bir süre ile gerçekleşir ve  $15 \text{ sn}^{-1}$  5 dk aralığındadır. Karıştırma hızı 200-300 rpm aralığında olduğundan oluşan flokların tekrar parçalanmaması için karıştırma süresi kısa tutulmaktadır. Yavaş karıştırmadaki amaç oluşan flokları daha büyük floklara dönüştürmek olduğundan karıştırma süresi 15-45 dk ve karıştırma hızı 20-120 rpm aralığında olmalıdır. Daha sonra oluşan floklar ya çöktürülerek ya da filtrelenerek arıtılmış su ortamından ayrılmaktadır (Davis, 2010).

Literatürde koagülasyon metodu ile bor, sülfat ve arsenik giderimini amaçlayan bazı çalışmaların özetleri aşağıda verilmiştir.

Şahin (1993) bor endüstrisi atık sularından borun alüminyum sülfat ve demir klorür ile arıtımını araştırmış ve kullanılan koagülant maddelerin bor gideriminde etkisini rapor etmiştir. Kullanılan atık su 1600 mg/l bor içeriğine sahiptir. Demir klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ve alüminyum sülfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) ile arıtımda optimum pH 8 olarak belirlenmiştir. Her iki koagülant madde için %5 civarında bor giderimi sağlanmıştır. Demir klorür ve alüminyum sülfat için optimum dozajlar sırasıyla atık su için 40 mg/l ve 50 mg/l olarak belirlenmiştir (Şahin, 1993).

Badruk ve Mordoğan (2005) kızıldere geotermal suyundan borun alüminyum sülfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve alünit ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{OH}$ ) ile giderimini çalışmışlardır. Jeotermal atık suyun bor konsantrasyonu 30,2 mg/l olarak belirlenmiştir. Bor giderim veriminin artan alüminyum sülfat konsantrasyonu ile, artan pH ile ve azalan sıcaklık ile arttığı rapor edilmiştir. Buna karşın 1g/l  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  dozu ve  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ilavesi ile pH 10–12 aralığında bor giderimi olmamıştır. Bu nedenle sonraki deneyler

( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ) ile sürdürülmüştür ve alüminyum sülfatla yapılan deneylerde optimum şartlarda %99,9'un üzerinde bor giderimi sağlanmıştır (Badruk & Mordoğan, 2005).

Hassan vd. (2009) çitosanın kullanıldığı kimyasal koagülasyon ve çöktürme metodu ile atık sudan borun giderimini çalışmışlardır. Çitosan çitinin deasetilasyonu ile elde edilen yüksek molekül ağırlığına ve yük yoğunluğuna sahip organik bir polielektrolittir. 15,26 mg/l bor, 24,40 NTU bulanıklılık ve 0,045 mg/l askıda katı madde içeren bir atık suyun çitosanla arıtımı incelenmiş ve optimum şartlar pH=5, 0,8 g/l çitosan dozajı ve 60 °C sıcaklık olarak bulunmuştur. 30 °C, pH 6 ve 0,8 g/l çitosan dozajında bor giderim yüzdesi %79,7 olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte bulanıklılık ve askıda katı madde giderimi verimleri sırasıyla %91 ve %94,2 olarak ölçülmüştür. pH optimizasyon deneyleri pH 4-9 aralığında gerçekleştirilmiş ve pH 5'te bor, bulanıklılık ve askıda katı madde giderim yüzdeleri sırasıyla %87,5, %93,4 ve %97,8 olarak ölçülmüştür. Optimum sıcaklığın belirlenmesi için yapılan deneyler 30–80 °C aralığında, 0,8 g/l çitosan dozajı ve pH=5 'te yapılmıştır ve verilen şartlarda bor, bulanıklılık ve askıda katı madde giderimi sırasıyla %91, %95,3 ve %99 olarak ölçülmüştür (Hassan, Hui, & Noor, 2009).

Halim vd. (2012) atık sudan bor giderimi için çözelti pH'sı, alüminyum sülfat dozajı ve türmerik extractantı desteğinin etkisini çalışmışlardır. Türmerik baharat olarak ve tıpta yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışmada çözeltilerin bor konsantrasyonu 50 mg/l'de sabit tutulmuştur. Optimum pH deneyleri, pH 6–11 aralığında gerçekleştirilmiştir. Turmerik ekstraktantının olmadığı alüm koagülasyonu deneylerinde optimum pH 10 olarak belirlenirken türmerik ekstraktantının olduğu deneylerde optimum pH 7 olarak belirlenmiştir. Türmerik ekstraktantının olduğu ve olmadığı koşullarda sırasıyla bor giderimi %90 ve %60'dır. Optimum alüminyum sülfat dozajı türmerik ekstraktantının olduğu ve olmadığı koşullar için yaklaşık olarak 19000 mg/l olarak bulunmuştur. 50 mg/l bor konsantrasyonu için optimum şartlar pH 7, alum dozajı 18367 mg/l ve türmerik ekstraktant dozajı 82 mg/l olarak bulunmuştur (Halim, Thaldiri, Avang, & Latif, 2012).

Yılmaz vd. (2007) elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon metotlarının bor çözeltilerine eşit alüminyum girdisi durumundaki giderim performanslarını kantitatif olarak karşılaştırmışlardır ve elektrokoagülasyon prosesinin daha etkili olduğunu saptamışlardır. Alüminyum klorürün kullanıldığı kimyasal koagülasyon prosesi için

optimum şartlar pH=8 civarı, yüksek sıcaklık ve artan alüminyum konsantrasyonu olarak bulunmuştur (Yılmaz, Boncukcuoğlu, & Kocakerim, 2007b).

Hesami vd. (2012) sentetik çözeltilerden arsenit ve arsenat gideriminin etkisini demir klorür ( $FeCl_3$ ) kullanılarak pıhtılaşma yoluyla ve çitosan yardımıyla araştırmışlardır. Farklı pH koşullarının etkileri (5,5-9), pıhtılaştırıcı  $FeCl_3$  dozları (0–60 mg/l), arsenik türleri (As (V) ve As (III)), pıhtılaştırıcı yardımcısı olarak çitosan ve başlangıç arsenik konsantrasyonları (0,2-2 mg/l) olarak araştırılmıştır.  $FeCl_3$  için optimum pH pıhtılaşmada As (V) ve As (III) için 7 olarak bulunmuştur.  $FeCl_3$  doz aralığı (15-30 mg/l) ve başlangıç As (V) konsantrasyonu için (0,2-2 mg/l) olduğu koşullarda %90'nın üzerinde verim elde edilmiştir. As (III) 'ün yaklaşık %60'ı aynı şartlarda giderilmiştir. Optimal çitosan dozu, 0,5 mg/L olarak belirlenmiştir. Pıhtılaştırıcı yardımcısı olarak çitosan (0,5 mg/l) kullanıldığında As (V) ve As (III) için  $FeCl_3$  ile giderim sırasıyla yaklaşık %100 ve %80'e yükseltilmiştir. Çitosan, doğal koagülant yardımcısı olarak arsenik giderimini desteklemiştir (Hesami, Bina, Ebrahimi, & Amin, 2012).

### **2.8.5 Ters Osmoz ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi**

Ters osmoz (TO) membranları da nanofiltrasyon membranları gibi kirletici gidermek, su yumuşatmak ve iyonları gidermek için kullanılmaktadır (Çelebi, 2021). TO mekanizma olarak osmotik basıncın aksine bir pompa yoluyla basınç oluşturularak yüksek konsantrasyonlu bölgeden (membrandan) düşük konsantrasyonlu bölgeye suyun aktarılmasıdır. Bunun aksine osmozda ise sıvı düşük konsantrasyonlu bölgeden yüksek konsantrasyonlu bölgeye aradaki membrandan geçiş yapmaktadır. Bir TO membranı bazı türlerin geçişine izin verip bazılarını geçirmiyorsa seçici membran adını alır. TO prosesi düşük, yüksek basınçlı ve nanofiltrasyon olmak üzere üç farklı sınıfa ayrılmaktadır, bu proseslerden yüksek ve düşük basınçla çalışanlarının anyon ve katyonlar için verimi çok yüksek olup, (%99 - %99,9) mertebesindedir. Ayrıca bu prosesler hafif molekül ağırlığına sahip kirleticilerin arıtılmasında kullanılır. Organik bileşiklerin arıtılması membran ile organik yapının arasındaki etkileşime bağlıdır. Bir TO prosesinin verimini biyotıkanıklık, sıcaklık, pH, konsantrasyon, membran yüzey alanı gibi parametreler etkileyebilmektedir. Membrandan geçen kısım (süzüntü) ve membrandan geçmeyen kısım konsantre olarak adlandırılır (Kocak, 2007; Çelebi, 2021).

Bir TO membran arıtım sisteminin verimliliği artırılmak istenilen atık suyun veya yüzey suyunun kimyasal ve fiziksel özelliklerine ve bir ön arıtım uygulanıp uygulanmadığına bağlıdır. Uygulanan fiziksel veya kimyasal ön arıtımın başarısı membran ömrünü, verimliliğini, tuz giderim oranını ve maliyeti etkilemektedir. Artılmak istenilen bir suda inorganikler (kil, silika, veya demir ve mangan oksitler) ve organikler (polimerler veya mikroorganizmalar) bulunabilir. Bu ham su bileşenleri membran yüzeyine çökelerek veya membranı tıkararak verimliliği ve işletme süresini etkilemektedir. Membran yüzeyindeki taş oluşumu, kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), kalsiyum sülfat ( $\text{CaSO}_4$ ) ve baryum sülfat ( $\text{BaSO}_4$ ) gibi az miktarda çözünür tuzların ters osmoz sistemi içindeki membran yüzeyinde çökeltmesi ve birikmesi ile oluşmaktadır. Yüzey suyu için ön arıtma prosesinde koagülant madde ilavesi ile filtrasyon kaçınılmaz bir işlemdir (Yılmaz, 2019).

Polimerik membranlar, şişme veya çözünme eğilimleri nedeniyle genellikle organik çözücülerde fiziksel bütünlüklerini koruyamazlar. Günümüzde polimerik membranlar kadar yaygın olmamasına rağmen seramik membranların kullanımı da yaygındır. Seramik membranlar mikro gözeneklidir ve üstün ısı, kimyasal kararlılıkları ve sağlam tasarımları nedeniyle polimerik membranlar için uygun bir alternatif olarak hizmet eder. Seramik membranlar, parçacıkların boyutuna ve hızına bağlı olarak mikro gözenekli elekler gibi kullanılır. Seramik membranların, polimerik membranlar üzerinde üstünlüğe sahip olmasına rağmen, polimerik membranlar, nispeten ucuzdur, üretimi kolaydır, çok çeşitli gözenek boyutları mevcuttur ve çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kolay işletilebilmeleri, düşük maliyetleri nedeniyle deniz suyunun tuzdan arındırma teknolojisinde en çok kullanılan malzemelerdir. Bununla birlikte, polimerik membranların çoğunun daha geniş alanda işletilebilmesini etkileyen parametreler pH, sıcaklık ve basınç veya klor toleransı gibi parametrelerdir (Gurbanlı, 2022).

**Ters Osmoz Sistem Tasarımı:** Bazı durumlarda atık suya direkt olarak TO sisteminin uygulanması doğru olmaz ve bir ön arıtım (filtrasyon, koagülasyon gibi), dezenfeksiyon ve son arıtım uygulanmalıdır (Qasim, Badrelzaman, Darwish, Darwish, & Hilal, 2019). Genellikle, Toplam çözünmüş katı madde (TÇK), iletkenlik, bulanıklık, Silt yoğunluk endeksi, toplam sertlik, pH ve sıcaklık gibi birçok su kalitesi göstergesi vardır, bu değerler tesis tasarımı için önemlidir (Gurbanlı, 2022). Etkili bir TO arıtımından önce eğer gerekliyse aşağıdaki işlemler uygulanmalıdır.

- Kaba filtrasyon

- İnce filtrasyon
- Koagülasyon
- Dezenfeksiyon

TO sistemlerinde önce varsa atık sudaki kaba parçacıkların membran sistemine zarar vermemesi için kaba filtrasyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir, bunu takiben membranın tıkanmaması için büyük partiküllerin ve askıda katıların ince filtrasyondan geçirilmesi gerekmektedir. İnce filtrasyon boyutu 1 µm boyutuna kadar olabilir. Daha sonra atık sudaki askıda katıların, çözülmüş organiklerin gideriminde klasik koagülasyon işlemi uygulanmaktadır. Koagülasyondan sonra membran yüzeyinde oluşabilecek inorganik bileşiklerin önlenmesi için atık suyu sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) veya hidroklorik asit (HCl) ile asitlendirmek gerekebilir. En sonunda ise ters osmoza girecek atık suda bulunan ve biyo tıkanıklılığa sebep olabilecek mikroorganizmaların dezenfeksiyonu gerekebilir. Dezenfeksiyon için klorlama, ozonlama veya ultraviyole ışık yöntemleri uygulanabilir. Mikroorganizmalar zamanla membran yüzeyinde çoğalabilmektedir. Son olarak, su uygun basınçtaki pompalar vasıtası ile çapraz akışlı bir şekilde ters osmoz memrana gönderilerek iyon giderimi sağlanmaktadır(Gurbanlı, 2022).

TO ile bor, sülfat ve arsenik arıtımını amaçlayan bazı çalışmaların özetleri aşağıda verilmiştir.

Oo ve Song (2009) tarafından pH ve iyonik kuvvet arasındaki etkileşimin, TO membranları tarafından borun uzaklaştırılmasını anlamının anahtarı olduğu rapor edilmiştir. Düşük konsantrasyonda sudaki pKa değeri 9,25 olan bor, normalde nötr pH'da borik asit formundadır ve negatif yüklü monoborat yüksek pH'da oluşur. Buna uygun olarak TO membranlar ile %99'dan fazla bor uzaklaştırması, yüksek pH'da elde edilebilir. Ancak, genellikle nötr pH'da bu değer %40-80'e düşer. Literatürde daha yüksek iyonik şiddetin teorik olarak düşük pKa'ya neden olduğu öne sürülmüştür. Bu, daha yüksek iyonik şiddet (tuzluluk) ile daha düşük pH'da daha iyi bor giderimi bekleyebileceğimiz anlamına gelir. Ancak, bu çalışmadaki sonuç, yüksek tuzlulukta bor gideriminin düşük tuzlulukta olduğundan daha düşük olduğunu göstermiştir. CPA2 membran için pH 10'da bor giderimi, 500 mg/l ve 15000 mg/l NaCl'de sırasıyla %81 ve %71 olarak bulunmuştur. pH 9'da bor uzaklaştırmaları, 500 mg/l ve 15000 mg/l NaCl'de sırasıyla %61 ve %45 olarak rapor edilmiştir (Oo & Song, 2009).

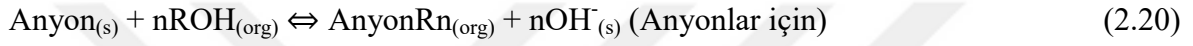
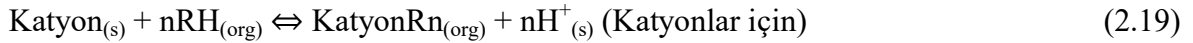
Güler vd. (2009) tarafından deniz suyundan içme suyu elde etmek için kullanılan en yaygın tuzdan arındırma yönteminin TO olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada, Urla Körfezi sahilinde (İzmir, Türkiye) tuzdan arındırma testleri yapılmıştır. Testler, tek bir TO modülü kullanılarak farklı basınçlarda (55-62 bar) gerçekleştirilmiştir. pH, iletkenlik, AKM, tuzluluk gibi değişkenler, bulanıklık, bazı iyonların göreceli reddi (sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, bikarbonat) ve sızıntıda B seviyeleri toplanmış ve ölçülmüştür (Güler, Piekacz, Özakdag, Kujawski, Arda, Yuksel, & Kabay, 2009).

Abejon vd. (2015) tarafından arseniği (V) sudan arıtmanın teknik ve ekonomik uygulanabilirliği çalışılmıştır. Optimize edilmiş bir TO işlemi kullanarak, toplam maliyeti en aza indirmeye çalışmışlardır. Optimizasyon sonuçları, 20000 kişilik bir nüfus için içme suyundan arseniğin (V) arıtılması için kullanılan iki aşamalı bir membran kademesinin toplam maliyetinin 1041 \$/gün ve 0,52 \$/m<sup>3</sup> olduğu hesaplanmıştır. Enerji tüketimi, toplam maliyetin %35'ine tekabül eden en önemli kısım olarak hesaplanmıştır. Toplam maliyetlerin belirlenmesi için duyarlılık analizi yapılmıştır. İçme suyu üretimi açısından farklı senaryolar için kurulum maliyeti takip eden belirlenmiş şartlar için: (i) elektrik için 0,44–0,56 \$/m<sup>3</sup> ve 0,05–0,10 \$/KW saatlik fiyatlar; (ii) 5000 ila 50000 kişi arasında değişen nüfuslar için 0,88–0,45 \$/m<sup>3</sup>; ve (iii) membran ömrü 3'ten 1.5 yıla düştüğünde 0,52–0,61 \$/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. Kalite ve maliyet hedefleri arasında en iyi tavizleri göz önünde bulunduran çok amaçlı optimizasyon çözümleri, ters osmoz memrandan geçirilen sudaki As (V) konsantrasyonunun, uygun sıcaklıkta 0,5 µg/l'ye düşürülebileceğini göstermiştir (Abejón, Garea, & Irabien, 2015).

### **2.8.6 Solvent Ekstraksiyonu ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi**

Ekstraksiyon terimi, iki birbirleriyle temas halindeki karışmayan sıvı fazları tanımlamaktadır. Bilim adamları ve mühendisler kapsam ve dinamiklerle ilgilenerak farklı çözünen maddelerin organik veya inorganik dağılımının ve çözünen karışımların ayrılması için bilimsel ve endüstriyel kullanımını çalışmışlardır. Bir ayırma hunisi iki katman sıvı içermektedir, biri genellikle su ve diğeri genellikle organik bir çözücüdür. Organik çözücü sudan daha hafiftir (yani yoğunluğu daha düşüktür) ve suyun üst tarafında kalmaktadır ancak tam tersi durum da mümkündür. Bu sayede bu sıvıların ayrılması yoğunluk farkından yararlanılarak mümkündür (Rydberg, Cox, Musikas, & Choppin, 2004).

Bu ekstraktantın yükleme adımına (ekstraksiyon) adı verilir. Yükleme adımında sıvı fazda bulunan anyonlar veya katyonlar organik faza geçerek kompleks oluştururlar. İkinci adım olan sıyırma adımı ise bunun tam tersidir. Yine birbirleri içinde çözünmeyen yüklü organik faz ile  $H^+$  iyonları içeren sulu faz karıştırılır. Bu kez organik fazda kompleks halde bulunan iyonlar sulu fazda bulunan  $H^+$  iyonuyla yer değiştirerek sulu faza geçer. Aynı şekilde anyon gideriminde ise organik fazın bir sodyum hidroksit çözeltisi ile sıyırılması mümkündür. Aşağıda bu işlemi açıklayan solvent ekstraksiyon genel denklemi verilmiştir (Esenboğa, 2014).



Endüstriyel bazı uygulamalarda yükleme adımı ile sıyırma adımı arasında yüklü organiğe yıkama işlemi uygulanır. Bu işlemin amacı ise yükleme sırasında organik faza geçen safsızlıkları sıyırma çözeltisine geçmesini engellemektir. Yıkama işleminde kullanılan çözelti daha sonra sistem içindeki başka bir adıma geri beslenebilir (Esenboğa, 2014).

**Solvent Ekstraksiyonu Prosesinin İşletilmesi:** Endüstriyel solvent ekstraksiyonu prosesi işletilmesinde kirlilik yüklemesi ve sıyırılması işlemi için birkaç farklı uygulanma vardır. Bunlar; eş yönlü akım, çapraz akım ve ters akımdır. Eş yönlü akımda ekstraksiyon çözeltisi ile arıtılmak istenen su aynı yönde hareket eder ve zamanla dengeye gelirler. Zamanla dengeye geldikleri için kapasite düşük kalır ve tek seferde yapılan (kesikli sistem düşünülebilir) ekstraksiyon avantajlı değildir. Çapraz akışlı sistemde atık su daima taze ekstraktant ile karşılaşacağı için verim yüksektir ama son ürün olan yüklenmiş solventin toplanıp bir araya getirilme problemi ve büyük hacimde ekstraksiyon işletme reaktörü gerektirmektedir ve maliyet artmaktadır. Üçüncü yöntem olan ters akım ise endüstriyel anlamda kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde faz hacimleri sabit kalmakta, yükleme adımının itici gücü olan konsantrasyon farkı maksimuma ulaştırılmaktadır (Rydberg, Cox, Musikas, & Choppin, 2004; Esenboğa, 2014 ). Solvent ekstraksiyon prosesinde dağılım dengeye ulaştığında, çözünen sulu katmanda  $[A]_{sıvı}$  konsantrasyonunda ve organik katmanda  $[A]_{organik}$  konsantrasyonundadır. Dağıtım oranı aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmaktadır (Rydberg, Cox, Musikas, & Choppin, 2004). İkinci bir çözünen B varsa, dağılım çeşitli çözünen maddeler için oran DA, DB, vb. ile gösterilir. D aynı zamanda

dağıtım katsayısı veya dağıtım faktörü olarak da adlandırılır. Burada ifade olarak dağılım oranını tercih edilebilir. Pratik amaçlar için, endüstriyel uygulamalarda olduğu gibi, genellikle aşağıdaki şekilde verilen yüzde ekstraksiyon % E'yi (bazen ekstraksiyon faktörü olarak adlandırılır) kullanmak daha uygundur (Rydberg, Cox, Musikas, & Choppin, 2004).

$$D=[A]_{\text{organik}}/[A]_{\text{sıvı}} \text{ ve } \%E=100D/(1+D) \quad (2.21)$$

Solvent ekstraksiyonu, çeşitli kimya endüstrilerinde saf kimyasal bileşikler elde etmek için, analitik kimyada ve çevresel atıklarda ağır organikler ve metaller gibi ağırlıklı olarak özel atık bileşenlerini arıtmada kullanılır.

Solvent ekstraksiyonuyla bor, sülfat ve arsenik giderimi için yapılmış bazı çalışmaların özetleri aşağıda verilmiştir.

Zhang vd. (2016) tarafından ekstraktant olarak 2-etilheksanol kullanılarak tuz gölü suyundan borun ekstraksiyonu üzerine bir araştırma yapılmıştır. Ekstraksiyon parametreleri, ekstraksiyon süresi, ekstraktantın hacim yüzdesi, faz oranı ve magnezyum konsantrasyonu açısından optimize edilmiştir. Logaritmik doğrusal regresyon, 2-etilheksanol ve borik asit için ortalama 0.7'lik bir ilişki sabiti ortaya çıkarmıştır. Termodinamik modelleme sonuçları ilişkinin ekzotermik bir süreç olduğunu göstermiştir. Üç aşamalı karşı akım ekstraksiyonu ve proses fizibilitesini değerlendirmek için sıyırma işlemi tasarlanmıştır. Sonuçlar %95,5 saflıkta %99,5 verimlilikte bor ekstraksiyonunun gerçekleştirilebileceğini göstermiştir. Ayrıca ürün saflığının iyileştirilmesi için de çalışmalar yapılmıştır. Bu sonuçlar, mevcut ekstraksiyon işleminin uygulama potansiyelini göstermektedir (Zhang, Xie, Song, Xing, Kong, Mei Li, He, 2016).

Karakaplan vd. (2007) tarafından çeşitli alifatik 1,3-diyollerden sentezlenmiş ekstraktantlarla bor arıtımı çalışılmıştır. Birincil-ikincil ve birincil-üçüncül alkol izopropil, izobutil ve izopentil ile ikame edilmiş 1,3-diollerin yapıları grupların çözücü için çok verimli olduğu gösterilmiştir. Ekstraksiyon yeteneği 2,2,5-trimetil-1,3-heksandiolün (5b) bir fonksiyonu olarak araştırılmış ve deneysel şartlar olarak, 5b konsantrasyonu, çözelti pH'ı, çözücü özellikleri uygunlanmıştır. Ekstraksiyon verimi artan 5b konsantrasyonu ile artmış ve en iyi bor ekstraksiyonu (% 96,8) 0,5 M 5b ile denge pH'ı 2 şartlarında sağlanmıştır. Kloroform, toluen, klorobenzen, 2-oktanol ve n-amil alkolün uygun diol



taşıyıcıları olduğu bulunmuştur. Bor geri kazanımı organik fazdan sulu bir sodyum hidroksit çözeltisi ile işleme tabi tutularak sağlanmıştır. En yüksek bor oranı (%96,7) 0,1 M sodyum hidroksit ile geri kazanılmıştır (Karakaplan, Tural, Tural, Turgut, and Hoşgören, 2007).

Mpinga (2009) tarafından yapılan başka bir çalışmada sonuçlar, kerosen içinde seyreltilmiş Aliquat 336'nın alüminyum ve sülfat için etkili bir reaktif olduğunu gösterilmiştir. Yapılan çalışmada ekstraksiyon ile alüminyumun %65,12 çıkartılmış, sülfatın ise %85,95 oranında ekstrakte edildiği optimum çalışma koşullarında belirlenmiştir. Alüminyum için belirlenen optimum çalışma koşulları şu şekilde rapor edilmiştir: pH 11, alüminyum besleme konsantrasyonu 19,84 mg/l, Aliquat 336 konsantrasyonu %25 (hacim/hacim), 25 °C sıcaklık ve ara yüzey alanı 19,64 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Sülfat için optimum koşullar ise şu şekilde bulunmuştur: pH 11, başlangıç 121 mg/l sülfat konsantrasyonu, 40 °C sıcaklık, 19,64 m<sup>2</sup> arayüz alanı m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> ve Aliquat 336 konsantrasyonu %25 (hacim/hacim) (Mpinga, 2009).

Iberhan ve Wisniewski (2003) tarafından yapılan çalışmada sülfürik asit solüsyonundan arsenik (III) ve arsenik (V) ekstraksiyonu incelenmiştir. Cyanex® 923, Cyanex® 925, Cyanex® 301, hidrofobik glikol (2-etilheksan-1,3-diol), ve hidroksamik asitler ekstraksiyon maddesi olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyonun etkinliği ekstraktant, taşıyıcı faz, arsenik değeri ve sülfürik asit konsantrasyonuna bağlı olarak bulunmuştur. As (III) As (V)'ten daha iyi ekstrakte edilmiş. Aromatik bir seyreltici olarak toluen tercih edilmiştir. Toluenin Exxsol D 220/230 ve oktandan daha iyi bir taşıyıcı faz olduğu tespit edilmiştir. Neo-dekanohidroksamik asitler söz konusu olduğunda, seyreltici türünün arsenik ekstraksiyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı rapor edilmiştir. Hem As (III) hem de As (V) 'nin artırılması sülfürik asit konsantrasyonu arttığında artmıştır. Sülfürik asitte ekstraksiyonla beraber giderilmiştir. Hidroksamik asitlerle ekstraksiyon, diğer ekstraktantlara kıyasla önemli ölçüde daha yavaş olarak bulunmuştur. Ekstraktant: arsenik türleri: sülfürik asit molar oranları belirlenmiş ve çıkarılan türlerin bileşimini doğrulamışlardır (Iberhan, & Wisniewski, 2003)

### **2.8.7 Kimyasal Çökeltme Metodu ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi**

Çöktürme, bir metalin çözelti pH'sının çökelti oluşturduğu değere getirilmesi sonucu veya iki zıt yüklü iyon ya da molekülün reaksiyona girerek yeni bir bileşik oluşturması sonucu çözelti ortamında çökelek halinde çözüldüden ayrılmasına denir. Çökelti oluşturacak iki

farklı çözeltileri bir birine üzerine yavaş yavaş ilave edilir ve sürekli uygun bir devirde karıştırılmalıdır. Bu karıştırma işlemi ile reaksiyonun homojen olması ve çökelek miktarının fazla olması sağlanır. Yüksek sıcaklıklarda çökelek kristalleri daha büyük olur. Kristal yapısı ve morfolojisi reaksiyon difüzyonu, aşırı doygunluk derecesi, yüzey ve ara yüzey enerjileri ve kristalin yapısı gibi iç ve dış faktörlerden etkilenmektedir. Kristal yapısı ve şekline etki eden faktörlerin yüzey aktif madde katkısı, pH ve sıcaklık olduğu bildirilmiştir (İnan, 2012).

Çökeltmeden sonra, oluşan katı formun daha konsantre edilmesi için bir santrifüjleme veya filtrasyon uygulanır bunada peletleştirme denir. Katının üzerinde kalan çökeltisiz sıvıya duru kısım denir. Katı, kimyasal işlemde geçmiş selüloz lifleri biçiminde görüldüğünde, işlem genellikle rejenerasyon olarak adlandırılır.

Çöktürme genelde metallerin arıtımı için kullanılır. Bu metodla metal tuzlarının, metal hidroksitlerin ya da metal sülfürlerin arıtılması veya geri kazanılabilirliği, çöktürme işleminin endüstride çok fazla tercih edilmesine sebep olmuştur. Çöktürme işleminin kolay uygulanabilmesi ve maliyetinin ucuz olması endüstride ve su arıtımında ayrıca tercih edilme sebebidir (Şen, 2015).

Atık su arıtımında çöktürme yoluyla arıtımın sağlanması genellikle ağır metallere uygulanmakta ve işlemde ağır metallerin çökeltme pH'larının aralığında pH ayarlaması ile çöktürülmeleri sağlanmaktadır. Genellikle pH değerleri bazik koşullardır ve su ortamına CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> ya da NaOH eklenmesiyle çökeltme gerçekleşir. Metal hidroksitlerin düşük çözünürlüğe sahip olması ve kolay pH kontrolü çöktürme ile arıtımı kolaylaştırmaktadır. Ancak oluşan hidroksit çamurlarının aşırı hacimde olması ve bu atıkların uzun vadede çevreye olumsuz etkilerinden dolayı bertaraf edilme ihtiyacı, kireçle uygulamanın getirdiği ekstra maliyetler, 1980'li yıllardan sonra gelişmiş ülkelerde uygulamanın özellikle büyük işletmeler tarafından terk edilmesinin temel nedenleridir (Lewis, 2010). Elektrokimyasal yöntemler, adsorbentler, membran teknolojisi veya solvent ekstraksiyon gibi daha bütünsel sistemlerle kıyaslandığında kimyasal çöktürmenin bir enerji maliyeti ya da ekstra bir kimyasal ihtiyacı olmamaktadır. Bu nedenle operasyon maliyetleri nispeten düşüktür. Uygulamalar için geniş alan ihtiyacı daha azdır. Fakat kullanılan kimyasalların hacmi ve oluşan atıkların değerlendirilmesi gerekliliği, kimyasal çöktürmede uygulama

kolaylığının yanı sıra daha az atık oluşturan bir prosesi geliştirmeye yönlendirmektedir (Şen, 2015).

**Kimyasal Çöktürme Prosesinin İşletilmesi:** Kimyasal çöktürmeyle arıtım eğer ağır metallere uygulanacaksa o metalin bulunduğu atık su pH'sı metalin net bir şekilde hidroksitlerini vererek çökeldiği değere ayarlanır ve bu şekilde oluşan çökelekler filtrasyon yoluyla ayrılır. Eğer bu ağır metallerin ( $Zn^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ , veya  $Hg^{2+}$ ) sülfürleri şeklinde çöktürülmesi gerekiyorsa ortamdan hidrojen sülfür ( $H_2S$ ) gazı geçirmek veya sodyum sülfür ile muamele etmek gerekir. Ancak çöktürme işlemi adsorpsiyona benzer şekilde birlikte çökme şeklinde olacaksa, örneğin kalsiyum hidroksit, magnezyum hidroksit ve demir hidroksit gibi hidroksitler ile bor, sülfat ve arseniğin birlikte çökmesi gibi, önemli olan işletme parametrelerinin doğru ayarlanması gerekmektedir. Bu tür çökelmelerde sıcaklık, karıştırma hızı, başlangıç pH, çökeltici miktarı önemlidir. Bu hidroksitler direkt olarak ilave edilebileceği gibi tuzlarının uygun pH'larda hidroksitlerine dönüştürülüp kirletici iyonları adsorplamalarında diğer bir uygulama şeklidir. Çöktürme yoluyla arıtım kesikli ve sürekli akımlı dairesel veya dikdörtgen reaktörlerde uygulanabilir. Reaksiyon sonunda ya santrifüjleme ya da filtrasyon ile çökelekler ayrılıp kurutularak susuzlaştırılabilirler. Bazı durumlarda elde edilen çökelek metal hidroksitler veya ikili çöktürme ürünlerinin ticari değeri olabilir.

Kimyasal çökeltme yöntemi ile sudan arsenik, bor ve sülfat giderimi için bazı çalışmaların özeti aşağıdaki gibidir.

Korkmaz vd. (2020) tarafından sentetik çözeltilerden ve bor madeni atık suyundan bor giderimi  $AlCl_3$  tuzundan yerinde oluşturulmuş  $Al(OH)_3$  kullanılarak pıhtılaşma yöntemi ile araştırılmıştır. Optimum koşul sentetik bor çözeltileri için pH (8) olarak belirlenmiştir. Sentetik çözeltilerden elde edilen ideal pH değeri bor madeni atık suyuna uygulanmıştır (373,19 mg/l bor konsantrasyonu). Yapılan çalışmada  $2^1 \times 2^1$  tam faktöriyel deneysel tasarım uygulanmıştır. Tasarımdaki parametreler alüminyum klorür (5 ve 10 g/500 ml) dozajı ve seyreltme (1,10 kat) olarak seçilmiştir. Alüminyum hidroksit, sudan maksimum %99,9'un üzerinde bor giderimi sağlamıştır. Ayrıca elde edilen veriler analiz edilerek Pareto grafiği ve yüzey grafiği yorumlanmıştır. Tüm parametreler için p değerleri %95 güven sınırı değerinin üzerinde ( $p < 0,05$ ) bulunmuştur. (Korkmaz, Özmetin, Özmetin, & Ziyanak, 2020).

Özmetin ve Korkmaz (2019) tarafından jar testinde demir klorürden yerinde üretilen demir hidroksit ile hem sentetik çözeltilerden hem de kolemanit madeni atık suyundan bor giderimi çalışılmıştır. Denge için 32,5 dakikalık bir zaman yeterli olarak bulunmuştur. Sentetik bor çözeltilerinde bor adsorpsiyonunun varyasyonları olarak seçilen deneysel parametrelerle demir hidroksitin kapasitesi araştırılmıştır. pH (7-10), konsantrasyon (50-250 mg/l), demir klorür miktarı (2,5-10 g) ve sıcaklık (22,5-40 °C) olarak seçilmiştir. Bor giderimi için optimum pH değeri 7 olarak belirlenmiştir. Daha yüksek bor konsantrasyonları, demir hidroksitin bor adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır. Optimum bor konsantrasyonu 250 mg/l olarak saptanmıştır. Bor alım kapasitesi demir klorür dozu azaldıkça artmıştır. Borun demir hidroksit üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik bir reaksiyon olduğu saptanmıştır. Optimum sentetik çözelti deneylerinden elde edilen koşullar, kolemanit madeni atık suyuna uygulanmış ve 2<sup>2</sup> faktörlerin tam faktöriyel deneysel tasarımı seyreltme (1 ve 10 kat) ve demir klorür miktarı (5 ve 10 g) parametreleri seçilerek uygulanmıştır. Maksimum kapasite 23,80 mg/g olarak hesaplanmıştır (Özmetin, & Korkmaz, 2019).

Yu ve Lu (2018) tarafından başka bir çalışmada ıslak baca gazının yıkandığı atık sudan sülfatı arıtmak için kimyasal çökeltme yöntemi uygulanmış ve çökeltici olarak Ca(OH)<sub>2</sub> ve NaAlO<sub>2</sub> karışımları kullanılmıştır. Sülfat giderme mekanizmaları deneysel ve simüle edilmiş sonuçlara göre araştırılmıştır. Bunlar, sudaki sülfatın Ca(OH)<sub>2</sub> ve NaAlO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmesiyle alçıtaşı, etrenjit ve alüminyum hidroksitler üzerine birlikte çökme olmak üzere üç çeşit çökmenin oluştuğunu göstermiştir. Sülfatın uzaklaştırılması için optimum çalışma koşulu, Ca(OH)<sub>2</sub> / NaAlO<sub>2</sub>'nin molar oranının 2, başlangıç pH değerinin 5, çökeltici dozajının 15 g/l, reaksiyon süresinin 20 dakika ve reaksiyon sıcaklığının 55 °C olarak belirlenmiştir. Sülfat, optimize edilmiş koşul altında 4881 mg/l'den 784 mg/l'ye düşürülmüştür. Ek olarak, ağır metaller ve florür de çoğunlukla uzaklaştırılmıştır. Ca(OH)<sub>2</sub> ve NaAlO<sub>2</sub> ile birlikte kullanımı çökeltme yoluyla baca gazı geçirilen atık sudan sülfatın gideriminde daha iyi bir seçim olduğunu göstermiştir (Yu, & Lu, 2018).

Zia vd. (2007) tarafından diğer bir çalışmada arseniğin içme suyundan kimyasal pıhtılaşma-çökeltme ile uzaklaştırılması için dinamik bir matematiksel model geliştirilmiş ve laboratuvar ölçeğinde deneysel olarak doğrulanmıştır. Koagülant olarak demir klorür kullanılmıştır. Programın farklı çalışma koşulları altında arsenik giderme etkinliği incelenirken, pıhtılaştırıcı dozu, pH ve oksidasyon derecesinin belirgin bir etkiye sahip

olduğu bulunmuştur. Optimum pH ve pıhtılaştırıcı dozunda 1 mg/l arsenik eklenmiş ve potasyum permanganat ile önceden oksitlenmiş sentetik besleme suyunda %91-92'lik bir arıtma verimliliği elde edilmiştir. Model tahminleri, modelin farklı çalışma koşulları altında böyle bir arıtma tesisinin performansını tahmin etme kapasitesini gösteren deneysel bulgularla (toplam korelasyon katsayısı 0,989'tir) iyi bir şekilde desteklenmiştir. Çalışmada geliştirilen menü yönlendirmeli, kullanıcı dostu Visual Basic yazılımı, hızlı performans analizinde oldukça kullanışlı olmuştur. Simülasyonun, arseniğin içme suyundan uzaklaştırılmasına yönelik arıtma tesislerinin tam ölçekli tasarımında ve işletilmesinde çok faydalı olması beklenmektedir (Zia, Pattanayak, & Bhattacharya, 2007).

## **2.9 Optimizasyon Yöntemleri**

Optimizasyon analizi endüstrinin ve bilimin çeşitli dallarında kullanılmaktadır. Bu amaçla çeşitli yazılımlar geliştirilmiştir. Optimizasyon, üretim, tüketim ve su arıtımında hedeflenen sonucun hangi koşullar altında elde edilebileceği veya deneysel matriksin hangi noktasında maksimum verime ulaşılabilceği hususunda elverişli bir yaklaşımdır.

### **2.9.1 Tam Faktöriyel Tasarım**

Tam faktöriyel tasarım iki veya daha fazla faktörlü deney setinde yine mantıklı olarak en fazla üç seviyenin uygulanması ile avantajlı olan bir yöntemdir. Bununla birlikte eğer deney sınırları belirli değilse maksimum sonucu veren deney setinin belirlenmesi için çokça deney yapılması gerekmektedir. Bu durum diğer optimizasyon yöntemleri içinde geçerli olduğunda zaruri bir durum olarak deney şartlarının önceden belirlenmesi gerekir bunun için en uygun yol tek parametre deneyleridir. Ancak diğer optimizasyon deneylerinde (Yanıt yüzey ve Taguchi) daha geniş bir deney kafesi olduğundan daha geniş bir kafes aralığında optimum şartlar aranabilmektedir. Genelde atık su arıtım şartlarının optimizasyonunda uygulanacak deneysel parametre aralıkları araştırmacı tarafından bilinmektedir ve bu durum optimizasyonun uygulanmasında kolaylık sağlamaktadır (Kavak, 2011; Korkmaz, Özmetin, Süzen, Çalgan, & Özmetin, 2022).

### **2.9.2 Taguchi Tasarım**

Klasik tek parametre deneyleri bir parametreyi araştırırken diğer parametreleri sabit tutmaktadır ve bu yaklaşım oldukça fazla sayıda deneyin yapılmasına sebep olmaktadır. Deneysel tasarım metotları oluşturulan deneysel matriksle kolay bir şekilde parametrelerin optimizasyonuna imkan sağlar. En çok tercih edilen optimizasyon metodları yanıt yüzey

metodu ve Taguchi metodudur. Taguchi metodunda bütün deneysel tasarım matrislerinin uygulanmasının yerine ortogonal diziler kullanılarak bir bölüm kombinasyon denenmektedir. Ortogonal dizinler parametre seviyelerini ayrı ayrı denemektense beraber değiştirerek deneme sayısını azaltmayı amaçlamaktadır. Ortogonal dizinler yardımıyla ve uygulanmasıyla çok sayıda parametrenin etkisi aynı anda görülebilmektedir. Ortogonal dizi seviyeleri 2 den 5'e kadardır. Bu amaçla genel olarak 2 veya 3 seviyeli dizinler tercih edilmektedir. Bazen 2 ve 3 seviyenin beraber kullanıldığı karışık seviyelerde kullanılmaktadır (Yaprak, 2019).

### **2.9.3 Yanıt Yüzey Metodu**

Yanıt yüzey metodu maliyeti minimum seviyede tutarak sistem performansının en yüksek seviyede olmasını optimizasyon yoluyla sağlamayı amaçlamaktadır. Bu optimizasyon yönteminde bir deneysel matris vardır ve bu matris içerisinde parametrelerin sınırları belirlidir ve yanıt üzerindeki etkileri ile birlikte parametrelerin birbiri arasındaki etkileşimleri belirlenmektedir. Bu analizde çeşitli yazılımlar kullanılabilirken bunlardan bir tanesi Minitab programıdır. Klasik tek parametre deneylerinde bir tek parametrenin etkisi incelenirken diğer parametreler sabit tutulmaktadır. Tek parametre deneylerinde hem zaman hemde maliyet artarken deney sayısı da artmaktadır ve çokça çaba gerektirmektedir. Klasik tek parametre testleri parametrelerin birbiri üzerindeki etkilerini yansıtmaması ve proses çıktısına etkileşimlerin yansıtılmamasından dolayı verimli değildir. Bu sorun yanıt yüzey yöntemi kullanarak çözümlenebilmektedir (Gürbüz, 2015).

İlk olarak Box ve Wilson yanıt yüzey metodunu tanımlamışlardır (Turan & Altundağ, 2011). Yanıt yüzey metodunda en az sayıda deneysel değerle maksimum çıktının alındığı deney düzeni ortaya konur. Yanıt yüzeyinde elde edilen model regresyon analiz yardımı ile elde edilmektedir ve modeldeki ana faktörlerin veya bunların etkileşimlerinin ne derecede önemli olduğuna regresyon katsayıları ile karar verilmektedir. Yanıt yüzey yöntemi bilimin ve endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır. Yanıt yüzey yöntemi ile iki veya daha fazla faktörün ve bu faktörlerin verim üzerindeki etkileri belirlenebilir. Elde edilen sonuçlar üç boyutlu veya sayaç grafiği ile sunulabilir. Yanıt yüzey metodunun amacı belirlenmiş faktör değerlerinin oluşturduğu matris alanı içerisinde optimum veya maksimum çıktıyı veren kombinasyonu belirlemektir. Burada elde edilen modelin maksimum seviyede verilere uyumu yani regresyon sabiti R'nin 1'e çok yakın olması istenir (Turan & Altundağ, 2011; Özmetin, Mutlu, Korkmaz, & Süzen, 2016).

Model bağıntısı;  $Y=f(X_1,X_2,X_3,\dots,X_n) + \epsilon$  şeklindedir. Burada Y bağıntısı yanıt değişkeni, f bağımsız değişkenler olarak bilinen kantitatif değişkenler olan  $X_1, X_2, \dots, X_n$ 'in fonksiyonu ve  $\epsilon$  ise tesadüfi hata terimi olmaktadır (Turan & Altundağ, 2011; Özmetin, Mutlu, Korkmaz, & Süzen, 2016).

Yanıt yüzey metodunda ilk olarak bazı ön denemeler yapılarak yanıt üzerinde etkili parametreler ve etki dereceleri belirlenir. İkinci aşamada ise birinci aşamada belirlenen matriks koşullarında parametrelerin optimum değeri içine alıp almadığı kontrol edilir. Eğer optimum nokta bu matriks bölgesi içerisinde değilse optimum nokta bulununcaya kadar matriks değiştirilir ve buna tarama denir. Optimum noktaya yaklaşıldıkça lineer olarak giden doğru grafiği eğrilik gösterir ve bu eğrilik ikinci derece polynomial bir fonksiyonla temsil edilir. Sonuç üçüncü aşamanın sonunda ise yüzey grafikleri ve ANOVA analizleri ile optimum nokta ve model sabitleri belirlenir (Gürbüz, 2015). Bu tez çalışmasında yanıt yüzey metodu içerisinde bulunan merkezi kompozit deneysel tasarım kullanılmıştır.

#### **2.9.4 Yanıt Yüzey Yöntemi ile Bor, Sülfat ve Arsenik Giderimi Çalışmaları**

Guesmi vd. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada, elektrodializ kullanılarak 5 mg/l bor içeren sudan bor uzaklaştırılması için, akış hızları, başlangıç pH'ı, bir arada bulunan anyonlar ve elektrodializ süresi gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Elektrodializ ile üç katyon değişim membranı (fumasep FKB) ve iki anyon değiştirici membran ile donatılmış hücre membranlar (fumasep FAB) uygulanmıştır. Standart tasarım olan merkezi kompozit tasarım, parametrelerin etkilerini ve etkileşimlerini değerlendirmek için kullanılmıştır. Elektrodializ ile bor giderimi, elektrodializ süresinden bağımsız olarak, akış hızının yanı sıra besleme çözeltisinin pH'ı ve ayrıca atık su solüsyonunda bir arada bulunan anyonlar, giderme etkinliği üzerinde önemli bir rol oynamıştır. Bor için maksimum yanıt %43,5 olarak tahmin edilmiştir (Guesmi, Louati, Hannachi & Hamrouni, 2020).

Aygun vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada, sülfatın giderilmesi için merkezi kompozit tasarımın (MKT) çöp sızıntı suyuna uygulanmıştır. MKT sonuçları, uygun ikinci dereceden regresyon modelinin sülfatın giderimini tahmin etmek için uygun olabileceğini göstermiştir. pH, sülfat giderimini etkileyen en baskın parametre olarak belirlenmiştir. 1,87 Ca/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve 0,51 Al/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> molar oranları için pH 11,06'da maksimum %61,6 sülfat giderme verimi elde edilmiştir. Optimize edilmiş koşullarda etrenjit kristalizasyonu için

işletme maliyeti 0,52 \$/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. Bağımsız değişkenlerin önemi ve etkileşimleri varyans analizi ile test edilmiştir. Elektronik tarama mikroskop (SEM) ve enerji dağıtıcı X-Ray spektroskopisi sonuçları ile birleşen SEM, oluşumu doğrulamış ve etrinjit kristali ve morfolojik özelliklerini tanımlamak için kullanılmıştır (Aygün, Dogan, Argun, & Ates, 2018).

Kartıcı vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada pigment endüstrisi atık sularından sülfatın uzaklaştırılması için kimyasal yöntem uygulanmıştır. Bu amaçla baryum klorürle çöktürme uygulanmıştır. Sülfat giderme verimi %99,9'un üzerinde hesaplanmıştır. Parametrelerin optimizasyonu yanıt yüzey metodu (YYM) ile yapılmıştır. Bu çalışma YYM ve yapay sinir ağı (YSA) ile optimize edilmiştir. Her iki modelin öngörüsü değerlendirilmiş ve her ikisi de iyi bir performans sergilemiştir. YYM ile yapılan tahminin ( $R^2$  değeri 0.9986) daha yakın olduğu görülmüştür. YSA tahmininde deneysel sonuçlar için korelasyon sabiti ( $R^2$  değeri 0.9955) olarak elde edilmiştir. Baryum sülfat oluşumu çöktürmenin karakterizasyonu ile teyit edilmiştir. Bu nedenle, atık sudan arıtılan sülfat, ticari olarak değerli bir çöktürme dönüşümü (Kartıcı, Narayana, & Arivazhagan, 2018).

Tajernia vd. (2014) tarafından yapılan çalışma şeker küspesinin endüstriyel bir yan ürün olarak kullanılmasının fizibilitesini değerlendirmek için yapılan toplu test bulgularını açıklamaktadır. Arseniği (As) sudan uzaklaştırmak için şeker küspesi kullanılmıştır. pH, adsorbent dozajı ve adsorpsiyondaki ilk arsenik konsantrasyonu ( $C_0$ ) etkileri, yanıt yüzey metodu (YYM) kullanılarak değerlendirilmiştir. Aktif karbon da test edilmiştir. Aktif karbon ve küspe sırasıyla %89 ve %98 arseniği gidermiştir. Toplu deneyden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri aktif karbon için pH ~ 7,4 ve 11,9 mg/g ve küspe için pH ~ 9'da yaklaşık 31,25 mg/g olarak hesaplanmıştır. Elde edilen denge süreleri küspe ve aktif karbon için sırasıyla 120 ve 150 dakika olarak belirlenmiştir. Bu çalışma, küspe kullanımının verimli ve düşük maliyetli bir sudan arsenik giderim metodu olduğunu göstermiştir (Tajernia, Ebadi, Nasernejad, & Ghafari, 2014).

García-Lara vd. (2013) tarafından Kuzey Orta Meksika kuyularının yeraltı sularından elektrokoagülasyon (EK) tekniği ile As giderimi araştırılmıştır. Laboratuvar ölçeği 0,25 ile 1,00 l/dk arasındaki sürekli akış hızlarında arsenik için elektro-giderme deneyleri gerçekleştirilmiştir. 5, 10 ve 20 A/m<sup>2</sup> akım yoğunlukları çalışılmıştır. Deneyler sabit sıcaklık ve pH'da 5 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Yanıt yüzey metodolojisi (YYM),



işletme değişkenlerinin (akış hızı ve akım yoğunluğu) optimizasyonu için kullanılmıştır. Yeraltı suyundan en yüksek arsenik giderme verimliliği (%99) olarak elde edilmiştir. Geliştirilen yanıt modeli, As giderimini %93,7 oranında açıklamıştır (García-Lara, Montero-Ocampo, Equihua-Guillen, Camporredondo-Saucedo, Servin-Castaneda, & Muñiz-Valdes, 2013).

Al-Afya ve Sereshtia (2019) tarafından yapılan çalışmada, su örneklerinden borun uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olarak manyetik grafen oksit nanokompozit (GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) sentezlenmiş ve kullanılmıştır. Giderim verimliliği ICP-OES cihazı kullanılarak kontrol edilmiştir. Adsorbent alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM), X-ışını kırınımı (XRD), Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve titreşimli numune manyetometrisi (VSM) ile analiz edilmiştir. pH, adsorbent dozu ve temas süresi dahil olmak üzere adsorpsiyon işleminin etkili parametreleri merkezi bir kompozit tasarım kullanılarak optimize edilmiştir. Optimal koşullar altında (pH 9,2, adsorbent dozu 82 mg ve temas süresi 14,8 dakika olarak belirlenmiş, bağıl standart sapma %1,87 ve (C=100 mg/l, n=9) belirleme katsayısı (R<sup>2</sup>=0,9980) olarak bulunmuştur. GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 35,7 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermi, Langmuir modeli ile uyumlu olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, yöntem musluk, mineral ve yeraltı suyu örneklerinde borun uzaklaştırılması için uygulanmış ve tatmin edici giderme verimleri (%95-97) elde edilmiştir (Al-Afya, & Sereshtia, 2019).

## 2.10 Akışkan Tanecik Reaksiyonları

Akışkan tanecik reaksiyonlarında akışkan sıvı veya gaz olabilir ve bir katı ile reaksiyon vererek ürüne dönüşür. Bu reaksiyon sonunda katı tanecik etrafında bir kül oluşur veya oluşan ürün tanecik etrafından ayrılır. Eğer tanecik etrafında kül oluşuyor ise, tanecik boyut olarak değişmeden kalır. Ancak bu oluşan külün sürekli tanecik etrafından sıyrılarak ayrılması durumunda tanecik küçülmeye devam eder. Akışkan tanecik reaksiyonları endüstriyel üretimde önemli bir yere sahiptir. Katı taneciğin reaksiyon süresinde boyutunun değişmediği kabul edilen bazı reaksiyonlar şu şekildedir (Dursun, 2007; Traş, 2007; Kandilcik, 2013).;

- Metal sülfürlerin metal oksitler vermek üzere oksitlenmesi,
- İndirgen atmosferde indirgenme ile oksitlerinden metallerin elde edilmesi,

- Kalsiyum karbürün kalsiyum siyanata nitrojenasyonu,
- Koruyucu bir yüzey oluşturmak üzere metallerin kaplanması şeklinde sıralanabilir.

Bununla birlikte reaksiyon süresinde katı taneciğin boyutunun küçüldüğü reaksiyonlardan bazıları şu şekildedir; kömür briketleri, tahta gibi düşük kül muhteviyatlı karbonlu maddelerin yanmasıdır ve reaksiyon esnasında ısı elde edilir. Akışkan tanecik modelleri iki kabul yapılarak elde edilir ve bunların birisi ilerleyen dönüşüm modeli, diğeri ise reaksiyona girmemiş çekirdek modelidir. Reaksiyona girmemiş tanecik modeli kabülünde ise birincisi boyutu değişmeyen tanecik ve ikincisi büzülen tanecik kabulleri vardır (Dursun, 2007; Traş, 2007; Kandilcik, 2013).

Reaksiyon sistemleri homojen ve heterojen olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Durak, 2012).

- **Homojen Reaksiyonlar:** Homojen reaksiyonlarda reaktantların hepsi tek bir fazdan oluşur. Örneğin, iki reaktant reaksiyona giriyorsa bunların ikisinde sıvı, ikisinde gaz veya ikisinde katı olmak zorundadır. Bu reaksiyonlar katalitik veya katalitik olmayan reaksiyonlar şeklinde incelenirler.
- **Heterojen Reaksiyonlar:** Heterojen reaksiyonlar sıvı-katı, sıvı-gaz, katı-gaz, sıvı-katı-gaz sistemleri gibi en az iki farklı veya daha fazla fazdan oluşan katalitik veya katalitik olmayan reaksiyon türleridir. Fazların temas şekilleri, ara yüzey alanları, sıcaklık ve basınç, reaksiyon kabının şekli, akışkan fazın difüzyon karakteristikleri gibi reaksiyon hızını etkileyen parametreler bulunmaktadır.

### **2.10.1 Boyutu Değişmeyen Küresel Taneciklerde Reaksiyona Girmemiş Çekirdek için Difüzyon Modelleri**

Bu tip reaksiyonlarda reaksiyon genelde heterojendir ve reaksiyon esnasında oluşan kül tabakası sebebi ile katı taneciğin boyutunun değişmediği kabul edilir. Reaksiyon aşağıdaki beş basamaktan meydana gelir (Dursun, 2007; Traş, 2007; Kandilcik, 2013).

- Akışkan reaktantın, akışkan ana kütesinden kül filminin yüzeyine gelinceye kadar, akışkan filminden difüzyonu,
- Kül filmi yüzeyine gelen akışkanın, bu reaksiyon yüzeyinden geçmesi,
- Çekirdek yüzeyine gelen akışkanın, bu reaksiyon yüzeyinde katı ile reaksiyona girmesi,

- Reaksiyon yüzeyinde meydana gelen gaz ve sıvı ürünlerin, kül filminden geçerek akışkan filmine difüzyonu,
- Akışkan filmine gelen bu ürünlerin akışkan kütesine geri dönebilmesi için akışkan filminden akışkan ana kütesine difüzyonu.

Bazı durumlarda, reaksiyona direnç gösteren basamaklardan hepsi aynı reaksiyonlarda bulunmaz. Örneğin, reaksiyon sonrasında sıvı veya gaz bir ürün oluşmuyorsa son iki basamak reaksiyon hızı üzerinde etkili değildir. Bu reaksiyona etki gösteren dirençlerin hepsi aynı büyüklükte değildir ve yüksek dirence sahip basamağın reaksiyonu kontrol ettiği kabul edilir. Genel olarak, boyutu sabit kalan tanecikler için reaksiyon hızının sadece bir dirençle kontrol edildiği kabul edilir (Dursun, 2007; Traş, 2007; Kandilcik, 2013).

Bu modelde 3 tip kontrol mümkündür (Dursun, 2007; Traş, 2007; Kandilcik, 2013).

- **Akışkan filminden difüzyon kontrollü:** Eğer akışkan filmi direnci büyük ise, bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder (Temur, Yartaşı, Çopur, & Kocakerim, 2000).

$$t = \frac{\rho_B \times r}{3bk_g C_{Ag}} (X_B) \quad (2.22)$$

- **Kül filminden difüzyon kontrollü:** Eğer kül filmi direnci büyük ise, bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder (Temur, Yartaşı, Çopur, & Kocakerim, 2000).

$$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) = \frac{\rho_B \times r^2}{De \times C_{Ag} \times 6b} t \quad (2.23)$$

- **Kimyasal reaksiyon kontrollü:** Eğer akışkan doğrudan taneciğin reaksiyon yüzeyiyle temas ederse bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder (Temur, Yartaşı, Çopur, & Kocakerim, 2000).

$$(1 - (1 - X_B)^{1/3}) = \frac{\rho_B \times r}{b \times k_s \times C_{Ag}} \times t \quad (2.24)$$

Bu denklemlerde,  $\rho_B$ : Katı parçacığın ortalama yoğunluğu,  $C_{Ag}$ : Akışkanın konsantrasyonu,  $r$ : Katı parçacığın yarıçapı,  $X_B$ : Katı reaktantın dönüşüm kesri,  $b$ : 1 mol A ile reaksiyona giren katının mol sayısı,  $De$ : Difüzyon katsayısı,  $k_s$ : reaksiyon hız sabiti,

t: zaman, kg: kütle iletim katsayısıdır. Yapılan lineer regresyon analizlerinde analiz sınırı olarak giderimin stabilleştiği noktaya kadar olan veriler işleme alınmış ve  $X_B$  terimleri için belirli bir zamandaki giderim fraksiyonu değerleri dikkate alınmıştır (Alguacil, Alonso, & Lozano, 2004; Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016).

$$(X_B = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e}) \quad (2.25)$$

Burada,  $C_0$  başlangıç konsantrasyonu (mg/l),  $C_t$  belirli bir zamandaki konsantrasyon (mg/l),  $C_e$  denge anındaki konsantrasyon (mg/l).

### 2.10.2 Sonsuz Çözelti Hacmi Şartları Geçerli ise Film ve Partikül Difüzyon Modelleri

Hız yasaları, difüzyon denklemlerini iyona uygulayarak elde edilebilir. Genel durumda, diferansiyel denklemler ve difüzyondan kaynaklanan komplikasyonlar nedeniyle sınır koşulları doğrusal değildir (seçicilik, spesifik etkileşimler ve şişmeden kaynaklanan elektrik kuvvetleri nedeniyle). Aşağıdaki difüzyon kinetik modelleri kararlı (ad)sorpsiyon için doğrudur. Aynı zamanda tüm adsorbent partiküllerinin küresel ve düzgün boyutta olduğu varsayılmıştır. Yapılacak olan bu difüzyon analizinde kalsiyum hidroksit, magnezyum hidroksit partiküllerinin küresel olduğu kabul edilmiştir. Demir hidroksit floklarının ise zincir şeklinde olduğu kabul edilmiştir. Bu nedenle yukarda ve bundan sonra geliştirilecek difüzyon modelleri sadece kalsiyum hidroksit ve magnezyum hidroksite uygulanabilir. Difüzyon süreçleri Fick'in birinci yasası ile tanımlanır (Luque, 1982).

$$J_A = -D \text{ grad } C_A \quad (2.26)$$

#### a-) Film Difüzyon Kontrolü ise;

İyi karıştırılmış bir (ad)sorpsiyon sisteminde, herhangi bir konsantrasyon farkı, karıştırma ile sürekli olarak dengelenir, böylece gerekli transfer gerçekleştirilmiş olur. Nernst` J, difüzyon tabakası kavramını geliştirmişti ve bu teoremin basitleştirilmiş hali, katı arayüzlerde difüzyon olaylarını tanımlar. Katman, yüzeyi çevreleyen durgun bir sıvı filmidir, partikül ise keskin bir sınır ile toplu çözelti fazından ayrılır. İyonların bu katman boyunca aktarımı bu nedenle önemli bir orandır. Filmdeki interdifüzyon yarı-durağan bir

süreç olarak ele alınır. Bu durumda anlık akı sabittir. Film boyunca denklem şu şekilde verilir (Luque, 1982):

$$J_A = D \frac{\Delta C}{\delta} \quad (2.27)$$

Yukardaki difüzyon denkleminde aşağıdaki genel denklem türetilmiştir (Luque, 1982).

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{3DC_1 t}{r_0 \delta C_2}\right) \quad (2.28)$$

Denklemin lineerleştirmek için düzenlenmiş hali;

$$\ln(1 - X_B) = -kt \quad (2.29)$$

şeklindedir.

**(b) Partikül Difüzyon Kontrolü ise;**

Film varsa adsorpsiyon partikülleri üzerinde konsantrasyon gradyanları olacaktır. Nicel partikül difüzyonunun analizi, iç katı fazdan dolayı daha karmaşıktır. Bu durum katı fazlar içinde daha yavaş difüzyon kinetiği için yarı homojen bir modelin hız yasalarını türettiği varsayılır. Konsantrasyonun zamana bağımlılığı, akı ile şu şekilde ilişkilidir (Luque, 1982).

$$[m] \overline{C_A} + [n] \overline{C_B} = \overline{C} \quad (2.30)$$

$$m \overline{J_A} + n \overline{J_B} = 0 \quad (2.31)$$

Kütleli denge (Fick'in ikinci yasası, süreklilik koşulu olarak adlandırılır) ve bu yasadaki yola çıkılarak aşağıdaki partikül difüzyon denkleminin türetilmiştir (Luque, 1982).

$$X = \left(1 - \exp\left(-\frac{\overline{D} \pi^2 t}{r_0^2}\right)\right)^{1/2} \quad (2.32)$$

Lineerleştirilmiş hali;

$$\ln(1 - X_B^2) = -kt \quad (2.33)$$

Şeklindedir.

Yapılan lineer regrasyon analizlerinde analiz sınırı olarak giderimin stabilize ettiği noktaya kadar olan veriler işleme alınmış ve  $X_B$  terimleri için belirli bir zamandaki giderim fraksiyonu değerleri dikkate alınmıştır (Alguacil, Alonso, & Lozano, 2004; Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016).

$$(X_B = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e}) \quad (2.34)$$

Burada,  $C_0$  başlangıç konsantrasyonu (mg/l),  $C_t$  belirli bir zamandaki konsantrasyon (mg/l),  $C_e$  denge anındaki konsantrasyon (mg/l).

## 2.11. Kinetik Modeller

Sıfırıncı mertebede gerçekleşen bir reaksiyonun hız ifadesi çözelti ortamındaki iyonların konsantrasyonlarından bağımsızdır ve bu nedenle hız sabittir (Yılmaz, 2009).

$$A = -kt + A_0 \quad (2.35)$$

olarak türetilmiştir.

Birinci dereceden bir reaksiyon ele alındığında reaksiyon hız ifadesi giren veya çıkan ürünün konsantrasyonuna birinci dereceden bağlıdır (Yılmaz, 2009);

$$\ln A = -kt + \ln(A_0) \quad (2.36)$$

olarak türetilmiştir.

İkinci mertebeden bir tek basamaklı bir reaksiyonda hız giren reaktantın konsantrasyonuna ikinci dereceden bağlıdır (Yılmaz, 2009).

$$1/A = kt + 1/A_0 \quad (2.37)$$

olarak türetilmiştir.

Burada, A reaktantın konsantrasyonu (mg/l), k reaksiyon hız sabiti, ve t zamandır.

Lagergren'in yalancı birinci merteye hız denklemi aşağıdaki gibidir (Lagergren, 1898).

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.38)$$

Ho'nun yalancı ikinci merteye kinetik hız bağıntısı aşağıdaki gibidir (Ho & McKay, 1998).

$$\frac{t}{qt} = \left( \frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \left( \frac{t}{q_e} \right) \quad (2.39)$$

Burada,  $k_1$  yalancı birinci merteye hız sabiti (dakika<sup>-1</sup>).  $k_2$  yalancı ikinci merteye hız ifadesi (g/mg dakika).  $q_e$  dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).  $qt$  belirli bir zamandaki kapasite (mg/g). Modelin uyumu 1'e yakın korelasyon katsayısından belli olur.

### **3. MATERYAL ve METOD**

#### **3.1 Emet Borik Asit Fabrikası Atık Suyunun Özellikleri**

Emet Borik Asit Fabrikası atık suyu öncelikle iki prosesten kaynaklanmaktadır (Özmetin, Aydın, Kocakerim, Korkmaz, & Özmetin, 2009). Bunlar;

- Prosesteki kirlilik yükünün (kasyonlar ve sülfat gibi) artmasından dolayı kristalize olmuş proses suyunun deşarjı,
- Borik asit kristallerinin yıkanmasından sonra oluşan zayıf yıkama suyu. Bu iki atık su karıştırıldıktan sonra filtrasyon ünitesinden çıkan katı borlu jips ile karıştırılarak atık su barajına gönderilmektedir.

Çalışmada bu jipsli atık su çarşaf filtre kağıdı ile filtrelendirildikten sonra kullanılmıştır. Kullanılan atık suyun karakterizasyonu Tablo 3.1’de verilmiştir. Sudaki kirleticilerin kaynaklarına bakıldığı zaman, asidik olan doygun borlu çözelti kristal yıkama suyu ile seyreltildiğinden pH değeri 2,00’den 5,38’e yükselmektedir. Kasyon içeriği kolemanitteki safsızlıklardan ve çözünen kil minerallerden gelmektedir (Özmetin & Aydın, 2007; Özmetin, Aydın, Kocakerim, Korkmaz, & Özmetin, 2009). Bor ve sülfat ise sırasıyla kristallenemeyen borik asit ve kullanılan sülfürik asitten gelmektedir. Arsenik ise kolemanitte safsızlık olarak bulunmaktadır (Karagölge, Alkan, & Dönmez, 2002). Atık suyun bor, pH ve iletkenlik değerleri filtrelendikten sonra Balıkesir Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, arsenik türlemesi Manisa Celal Bayar Üniversitesi DEFAM Laboratuvarında ve diğer iyonların analizi ise Balıkesir Üniversitesi BÜBTAM Laboratuvarında yaptırılmıştır.

#### **3.2 Kalsiyum Hidroksit, Magnezyum Hidroksit ve Demir Hidroksit ile Atık Sudan Bor Giderimi Deneyleri**

Emet Borik Asit Fabrikasından alınan stok atık su numunesi öncelikle çarşaf filtreden geçirilmiş ve bir balon joje yardımı ile 500 ml numune alınıp daha sonra bor kinetik deneyleri için 1.3 L’lik reaktöre (İldam cam, Türkiye) alınmıştır. Atık su sıcaklığı bir ısıtmalı-soğutmalı su sirkülatörü (Labo SM 3 ürünü) ile çalışılmak istenen değere getirildikten sonra içerisine belirli miktarda kalsiyum hidroksit veya magnezyum hidroksit ilave edilmiş ve bir mekanik karıştırıcı (Janke&Kunkel RW20 DZM) ile karıştırılmıştır. Daha sonra belirli zaman aralıklarında otomatik pipet (Vitlab ürünü) yardımı ile numuneler alınmıştır. Kalsiyum hidroksit veya magnezyum hidroksit ilavesinden önce atık su pH’sı



2,5 M HCl veya 2,5 M KOH ya da konsantre HCl (%37'lik) ile bir pH metre (WTW Multi 340i, Almanya) yardımıyla mağnetik karıştırıcı (MTOPS Hot Stirrer MS-300HS) ile karıştırılırken ayarlanmıştır. Belirli zaman aralıklarında 4 ml numuneler otomatik pipet ile alınmıştır. Whatman filtre kağıdından (Por çapı 2 µm) özel bir süzme aparatı kullanılarak vakum filtrasyonu cihazı (Rocker 300) ile süzölüp, süzölümüş numunelerden alınan atık su örnekleri 2,5 M HCl ile otomatik pipet kullanarak (Vitlab ürünü) 1:1 (v:v) oranında seyreltilmiştir. Bu seyreltmenin amacı çözelti ortamında kalan kalsiyum veya magnezyum bileşiklerinin çözünürleştirilmesidir. Bor analizi potansiyometrik titrasyonla yapılmıştır. Çalışılan parametreler Tablo 3.2 ve Tablo3.3'de verilmiştir. Tablolardaki değerler ön denemelerden sonra belirlenmiştir.

**Tablo 3.1:** Çalışılan atık suyun karakterizasyonu.

Parametre	Ölçüm
pH	5,32-5,68
İletkenlik (mS)	4,67
M.O. Alkalinitesi (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	120
Na <sup>+</sup> , (mg/l)	172,0
K <sup>+</sup> , (mg/l)	31,0
Mg <sup>2+</sup> , (mg/l)	518,0
Ca <sup>2+</sup> , (mg/l)	496,0
Zn <sup>2+</sup> , (mg/l)	1,3
Mn <sup>2+</sup> , (mg/l)	3,7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , (mg/l)	3956,0
Bor, (mg/l)	2541,0
T-As, (mg/l)	36,4
As <sup>+5</sup> , (mg/l)	23,8
As <sup>+3</sup> , (mg/l)	12,6
Al <sup>3+</sup> , (µg/l)	<12,43
Cr <sup>3+</sup> , (µg/l)	<6,50
Co <sup>2+</sup> , (µg/l)	<10,50
Pb <sup>2+</sup> , (µg/l)	<8,29
Cd <sup>2+</sup> , (µg/l)	<6,68
Cu <sup>2+</sup> , (µg/l)	<6,73
Fe <sup>3+</sup> , (µg/l)	<7,15
Ni <sup>2+</sup> , (µg/l)	<6,45

Reaktör ortamında oluşturulan demir hidroksitle bor giderimi deneylerinde ise 500 ml atık su numunesi 1.3 l'lik reaktöre alındıktan sonra sıcaklığı ayarlanmış ve belirli miktarda demir klorür ilevesi yapıldıktan sonra atık su pH'sı ayarlanmıştır (2,5 M HCl ya da 7,8 M NaOH). Zamanla 10 ml'lik numuneler alınmış ve Whatman filtre kağıdı ile filtrelenmiştir. Daha sonra bor analizi yapılmıştır. Çalışılan parametreler ve seviyeleri Tablo 3.4'de verilmiştir. Tablodaki değerler ön denemelerden sonra belirlenmiştir. Kalsiyum hidroksit, magnezyum hidroksit ve demir hidroksitle bor arıtım kinetik deneylerinde kullanılan sistem Şekil 3.1'de verilmiştir. Numunelerin asitlendirilmesi demirin tamamıyla filtrelenebilmesinden dolayı yapılmamıştır. Demir iyonlarının en yüksek konsantrasyonda olmasının beklendiği çözeltilerde (pH 6,5 ve 20 gFeCl<sub>3</sub>/l) kalıp kalmadığı 300 nm dalga boyunda spektrofotometre yardımı ile direk olarak ölçülmüştür. Bu analizden, demirin bor analizine girişim yapmayacak konsantrasyonda (<2 mg/l) olduğu belirlenmiştir. Demir analizi kalibrasyonu eğrisi için stok atık suda 10 g FeCl<sub>3</sub>/500 ml çözülmüş ve pH 1'e ayarlanmıştır, bu atık su numunesinden 10, 20, 30 mg/L olacak şekilde standartlar hazırlanıp 300 nm'de ölçüm spektrofotometre yardımı ile yapılmıştır. Atık sudaki alkalinite girişim yapacak seviyede değildi.

**Tablo 3.2:** Kalsiyum hidroksitle bor giderim deneylerinde çalışılan parametreler.

Parametre	Aralık
pH	1; 2,5; 4; 5,32-5,68; 7; 8,5
Sıcaklık (°C)	20; 30; 40; 50
Kalsiyum Hidroksit Miktarı (g/l)	10; 12; 15; 20; 25
Karıştırma Hızı (rpm)	150; 225; 300; 375
Atık su Hacmi (ml)	500
Bor (mg/l)	2541
Sülfat (mg/l)	3956
Toplam arsenik (III+V) (mg/l)	36,4
pH Ayarı için kullanılan asit (M, HCl)	2,5 veya konsantre
pH Ayarı için kullanılan baz (M, KOH)	2,5

**Tablo 3.3:** Magnezyum hidroksitle bor giderim deneylerinde çalışılan parametreler.

Parametre	Aralık
pH	9,5; 10; 10,5; 11
Sıcaklık (°C)	15; 30; 45
Magnezyum Hidroksit Miktarı (g/l)	20; 50; 80
Karıştırma Hızı (rpm)	150; 225; 300; 375
Atık su Hacmi (ml)	500
Bor (mg/l)	2541
Sülfat (mg/l)	3956
Toplam arsenik (III+V) (mg/l)	36,4
pH Ayarı için kullanılan asit (M, HCl)	2,5 veya konsantre
pH Ayarı için kullanılan baz (M, KOH)	2,5

**Tablo 3.4:** Demir klorürle bor giderimi deneylerinde çalışılan parametreler.

Parametre	Aralık
pH	6,5; 7,5; 8,5; 9,5; 10,5
Sıcaklık (°C)	10; 20; 30
Demir Klorür Miktarı (g/l)	10; 15; 20
Karıştırma Hızı (rpm)	200
Seyreltme (Hacim:Hacim)	20:500; 100:500; 500:500
Atık su Hacmi (ml)	500
Bor (mg/l)	2541
Sülfat (mg/l)	3956
Toplam arsenik (III+V) (mg/l)	36,4
pH Ayarı için kullanılan asit (M, HCl)	Konsantre
pH Ayarı için kullanılan baz (M, NaOH)	7,8

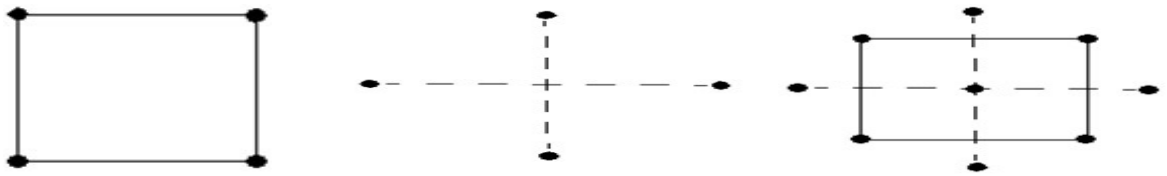


**Şekil 3.1:** Kalsiyum hidroksit, magnezyum hidroksit ve demir hidroksit ile bor arıtımında kullanılan kesikli reaktör deneysel sistemi (1: Isıtma-soğutma kontrollü su sirkülatörü, 2: Kesikli reaktör, 3: Dijital mekanik karıştırıcı).

### 3.3 Merkezi Kompozit Deneysel Tasarım

Literatürde, yanıt yüzeyi metodolojisi, iki veya daha fazla seviyeli tam faktöriyel tasarım, taguchi, yapay sinir ağı ve geleneksel tek parametrelili deneysel optimizasyon tekniği gibi optimizasyon için çeşitli teknikler bulunmaktadır. Borik asit tesisi atık sularından bor, arsenik ve sülfat giderimi için yanıt yüzey metodolojisi uygulanmıştır. Demir klorür için 9, kalsiyum hidroksit ve magnezyum hidroksit için 15 farklı parametrenin optimizasyonları araştırılarak yanıt yüzey metodunun alt bileşeni olan merkezi kompozit tasarım Emet Borik Asit Fabrikası atık suyunun arıtımına uygulanmıştır. Merkezi kompozit tasarım için Minitab 16.0 programı kullanılmıştır. Merkezi kompozit tasarımlar,  $k$ 'nın faktör sayısı olduğu  $2^k$  faktöriyel noktadan (küp noktaları olarak da adlandırılır) oluşur (Ref. Minitab 16.0 yardım aracı). Şekil 3.2'de iki faktörlü bir merkezi kompozit tasarım gösterilmektedir. Diyagramlardaki noktalar, gerçekleştirilen deneysel çalışmaları temsil etmektedir. Sıralı deneyler için tasarım planından bahsedildiğinde genellikle merkezi kompozit tasarımlar önerilir, çünkü bu tasarımlar uygun şekilde planlanmış bir faktöriyel deneyden elde edilen bilgileri içerebilir (Ref. Minitab 16.0 yardım aracı). Faktöriyel ve merkez noktaları, birinci dereceden (doğrusal) bir model yerleştirilebilen merkezi kompozit tasarım için bir ön aşama olarak hizmet eder, ancak yine de ikinci dereceden bir etkileşim varsa bu merkezi

kompozit tasarımla analiz edilebilir (Kasina, Joseph, & John, 2020). Daha sonra, eksen ve merkez noktaları eklenerek ikinci dereceden bir modele uyacak şekilde, faktöriyel tasarım merkezi bir kompozit tasarım haline getirilebilir. Bu ilaveden sonra regresyon modeli ikinci dereceden bir modele uyuyorsa optimum nokta deneysel kafes içerisinde demektir (Gürbüz, 2015). Merkezi kompozit tasarımlar, ikinci dereceden modeldeki ikinci dereceden terimlerin verimli bir şekilde tahmin edilmesini sağlar. Ortogonal olarak bloke edilmiş tasarımlar, model sabitlerinin ve blok etkilerinin bağımsız olarak tahmin edilmesine izin verir ve regresyon katsayılarındaki değişimi en aza indirir (Ref. Minitab 16.0 yardım aracı). Yanıt yüzeyi tasarımlarının bloke edilmesi, homojen koşullar altında büyük heterojen deneysel çalışmaları gerektirir ve aksi takdirde model sabitlerinin yetersiz tahminine yol açacak olan uyumsuz faktörlerin ortadan kaldırılmasına sebep olur (Ukaegbu, & Chigbu, 2017). Ortogonal tasarım, (-1,-1);(1,-1);(-1,1) ve (1,1) gibi parametrelerin seviyelerinin varlığıdır, ancak ortogonal olmayan tasarım deneysel tasarım matrisinde (-1,1);(-1,-1);(1,-1);(1,-1) gibi parametre seviyeleri gibi bazı parametre seviyelerinin yokluğudur (Ref. Minitab 16.0 yardım aracı). Yanıtın doğru tahmini için genel regresyon modelinden istatistiksel olarak önemsiz faktörler çıkarılabilir. Genel modelden bir parametrenin çıkarılması hata verdiğinden dolayı regresyon modeli doğrusal, doğrusal artı kareler, doğrusal artı etkileşim ve tam ikinci dereceden yaklaşımlar olmak üzere denklemlerle düzenlenmelidir. Çünkü regresyon modeli sabitleri ve analiz edilen faktörler birbirine dayalıdır ve R değerleri dikkate alınabilir.



Faktöriyel kısımdaki noktalar -1 ve +1 olarak kodlanmıştır.

Eksenel kısımdaki noktalar şu şekildedir:(+2, 0), (-2, 0), (0, +2), (0, -2)

Merkez nokta ile birlikte faktöriyel ve eksenel noktalar gösterilmektedir. Tasarım merkezi (0,0) konumundadır.

**Şekil 3.2:** Deneysel matriks yüzeyi (Ref. Minitab 16.0 yardım aracı).

### 3.4 Kalsiyum Hidroksit, Magnezyum Hidroksit ve Demir Hidroksit ile Bor, Toplam Arsenik ve Sülfat Gideriminin Merkezi Kompozit Tasarım Deneyleri

Kalsiyum hidroksit ve magnezyum hidroksitle borik asit fabrikası atık suyundan bor, sülfat ve toplam arsenik (III) giderim deneyleri Jar testi (Velp ürünü) cihazında yapılmıştır. Öncelikle ham atık su çarşaf filtrelerde filtrelenmiş ve altı adet 1,3 l'lik ceketli reaktörlere (İldam cam) 500 ml'lik süzölmüş numuneler konulmuştur. Reaktörlerin içeriği çalışılan sıcaklık değerine kadar ısıtmalı-soğutmali su sirkülatörü (Labo SM 3 ürünü) ile ısıtıldıktan sonra içerisine belirli miktarlarda kalsiyum hidroksit veya magnezyum hidroksit konulmuştur ve Jar testi cihazında karıştırılmaya başlanmıştır. Daha sonra bir otomatik pipet (Vitlab ürünü) yardımı ile numune alınarak (4 ml) Whatman filtre kağıdı (Por çapı 2 µm) ile filtrelenmiş ve 2,5 M HCl ile 1:1 (Hacim:Hacim) oranında seyreltilmiştir. Atık suyun başlangıç pH ayarlaması için 2,5 M HCl veya KOH ile pH metre (WTW Multi 340i) kullanılarak yapılmıştır. Çözeltiler reaktörlere pH ayarlamasından sonra konulmuş ve pH ayarlaması yapılırken atık su bir mağnetik karıştırıcıda (MTOPS Hot Stirrer MS-300HS) karıştırılmıştır. Optimizasyon parametreleri ve matriksi sırasıyla kalsiyum hidroksit için Tablo 3.5 ve 3.6'da ve magnezyum hidroksit için Tablo 3.7 ve 3.8'de verilmiştir.

Demir hidroksitle bor, sülfat ve toplam arsenik (III+V) gideriminin optimizasyon deneyleri 6 adet 1,3 l'lik ceketli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörlere 500 ml atık su aktarıldıktan sonra çalışılmak istenen sıcaklığa kadar ısıtmalı-soğutmali su sirkülatörü ile ısıtılmıştır. Daha sonra içerisine demir klorür ilavesi yapıldıktan sonra mağnetik karıştırıcıda çözünmesi sağlanmış ve atık su pH'ları ayarlandıktan sonra jar testi cihazına alınıp karıştırılmıştır. Adsorpsiyon sonunda 10 mL numuneler alınarak Whatman filtre kağıdında filtrelenmiş ve bor, sülfat ve toplam arsenik (III+V) analizleri yapılmıştır. Deneyler deneysel matrikse göre yapılmıştır. Jar testi deney düzeneği Şekil 3.3'de verilmiştir. Optimizasyon parametre seviyeleri ve matriks Tablo 3.9 ve 3.10'da verilmiştir.

**Tablo 3.5:** Kalsiyum hidroksit için optimizasyon deney parametrelerinin düşük ve yüksek seviyeleri.

Parametre ve seviyeleri	-2	-1	0	1	2
pH	1	3	5	7	9
Sıcaklık (°C)	20	30	40	50	60
Kalsiyum Hidroksit Miktarı (g/500 ml)	2,5	5	7,5	10	12,5

**Tablo 3.6:** Kalsiyum hidroksit ile bor, sülfat ve toplam arsenik (III) arıtımı için optimizasyon deneysel matriksi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).

Parametre			
Deney Sırası	pH	Ca(OH) <sub>2</sub> (g/500 ml)	Sıcaklık (°C)
1	3	5,0	30
2	7	5,0	30
3	3	10,0	30
4	7	10,0	30
5	3	5,0	50
6	7	5,0	50
7	3	10,0	50
8	7	10,0	50
9	1	7,5	40
10	9	7,5	40
11	5	2,5	40
12	5	12,5	40
13	5	7,5	20
14	5	7,5	60
15	5	7,5	40

**Tablo 3.7:** Magnezyum hidroksit için optimizasyon deney parametrelerinin düşük ve yüksek seviyeleri.

Parametre and seviyeleri	-2	-1	0	1	2
pH	8	9	10	11	12
Seyreltme (Hacim:Hacim)	0	5	10	15	20
Magnezyum Hidroksit Miktarı (g/500 ml)	10	20	30	40	50

**Tablo 3.8:** Magnezyum hidroksit ile bor, sülfat ve toplam arsenik (III) arıtımı için deneysel matriks ( 500 ml, 30 °C, 300 rpm, 90 dk).

Parametre			
Deney Sırası	pH	Mg(OH) <sub>2</sub> (g/500 ml)	Seyreltme (Hacim:Hacim)
1	9	20	5
2	11	20	5
3	9	40	5
4	11	40	5
5	9	20	15
6	11	20	15
7	9	40	15
8	11	40	15
9	8	30	10
10	12	30	10
11	10	10	10
12	10	50	10
13	10	30	0
14	10	30	20
15	10	30	10

**Tablo 3.9:** Demir hidroksit için optimizasyon deney parametrelerinin düşük ve yüksek seviyeleri.

Parametre and seviyeleri	-2	-1	0	1	2
Demir Klorür Miktarı (g/500 ml)	2	4	6	8	10
Seyreltme Oranı (Hacim:Hacim)	100:500	50:500	33,33:500	25:500	20:500

**Tablo 3.10:** Demir hidroksitle bor, sülfat ve toplam arsenik (III+V) arıtımı için deneysel matriks (pH=8,5, 20 °C, 500 ml, 200 rpm, 30 dk).

Parametre		
Deney Sırası	Fe(Cl) <sub>3</sub> (g/500 ml)	Seyreltme Oranı (Hacim:Hacim)
1	4	10
2	8	10
3	4	20
4	8	20
5	2	15
6	10	15
7	6	5
8	6	25
9	6	15

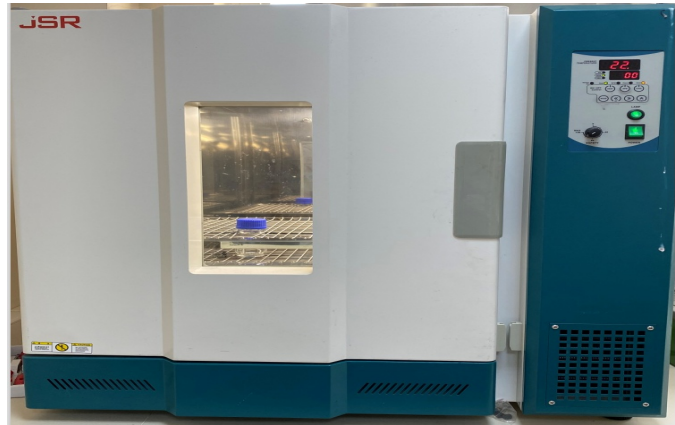




**Şekil 3.3:** Kalsiyum hidroksit, magnezyum hidroksit ve demir hidroksitle bor, sülfat ve arsenik arıtımının optimizasyonunda kullanılan jar testi cihazı (1:Jar testi cihazı, 2: Kesikli reaktör, 3: Isıtımlı-soğutmalı su sirkülatörü).

### 3.5 İyon Değişimi Metodu ile Kalsiyum Hidroksit Kullanarak Atık Suyun Arıtımından Arta Kalan Bor ve Sülfatın Arıtılması

Kalsiyum hidroksitle bor arıtımı için kesikli kinetik deneylerinden elde edilen optimum arıtım koşullarının uygulanması sonrasında atık su ortamında kalan bor ve sülfatın arıtılması için iyon değişimi prosesi uygulanmıştır. Bu amaçla bor için Purolite S 108 (selektif bor reçinesi) ve sülfat için kuvvetli bazik reçine olan Selion SBA 2000 kullanılmıştır. İyon değiştirici reçinelerle bor ve sülfat arıtımı için deneysel parametreler Tablo 3.11 ve 3.12’de verilmiştir. Deneyler çalkalamalı inkübatörde yapılmıştır (JSR ürünü) (Şekil 3.4).



**Şekil 3.4:** Bor ve sülfat iyon değişim deneylerinin gerçekleştirildiği inkübatör çalkalayıcı.

**Tablo 3.11:** Purolite S 108 reçinesi ile kalsiyum hidroksit arıtımından sonra kalıntı borun giderilmesi için deneysel parametreler.

Borun Ca(OH) <sub>2</sub> ile ön arıtım şartları	
Bor, mg/l	2541
Sülfat (mg/l)	3956
Ca(OH) <sub>2</sub> dozu, g/l	15
Atık su hacmi, ml	500
Ca(OH) <sub>2</sub> ilavesi öncesi pH	5,58
Sıcaklık (°C)	15
Karıştırma hızı (rpm)	200
Süre (dk)	150
Ca(OH) <sub>2</sub> ile ön arıtılmış borun Purolite S108 reçinesi ile arıtım şartları	
Bor, mg/l	248
Purolite S 108 miktarı (g/50 ml)	1; 2; 3; 4
Purolite S 108 için sıcaklık, °C	20
Purolite S 108 için hacim (ml)	50
Purolite S108 için pH	8
Purolite S 108 için çalkalama hızı (rpm)	200
Purolite S 108 için temas süresi (dk)	210

**Tablo 3.12:** Selion SBA 2000 reçinesi ile kalsiyum hidroksit arıtımından sonra kalıntı sülfatın giderilmesi için deneysel parametreler.

Sülfatın Ca(OH) <sub>2</sub> ile ön arıtım şartları	
Borun ön arıtımı için uygulanan şartlar uygulanmıştır	
Ca(OH) <sub>2</sub> ile ön arıtılmış sülfatın Selion SBA 2000 reçinesi ile arıtım şartları	
Başlangıç sülfat konsantrasyonu (mg/l)	3956
Selion SBA 2000 miktarı (g/50 ml)	1; 2,5; 5; 7,5; 12,5; 15
Selion SBA 2000 için sıcaklık (°C)	20
Selion SBA 2000 için hacim (ml)	50
Selion SBA 2000 için pH	8
Selion SBA 2000 için çalkalama Hızı (rpm)	200
Purolite S 108 için temas Süresi (dk)	1440

Kalsiyum hidroksitle bor gideriminden sonra uygulanan ikinci kesikli reaktörle atık su ortamında kalan 248 mg/l bor yine kalsiyum hidroksitle arıtılmamıştır. Bu nedenle ortamda kalan borun arıtılması için selektif bor reçinesi tercih edilmiştir. Yine aynı şekilde bor için uygulanan optimum şartlarda sülfatın kalsiyum hidroksitle arıtımı gerçekleştirilememiştir ve ikinci reaktör uygulanmaksızın kuvvetli bazik reçine ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Reçinelerin özellikleri Tablo 3.13-3.14'de verilmiştir. İyon değişiminden önce kalsiyum hidroksitle bor arıtımı şartları seçilirken maksimum verimin elde edildiği koşullar uygulanmış ve bu koşullardan sonra arta kalan bor ve sülfat için iyon değişimi uygulanmıştır. Arsenik gideriminde birinci kesikli reaktör sonrasında %99'un üzerinde bir arıtımın kalsiyum hidroksitle sağlanacağı optimizasyon sonuçlarından anlaşılmıştır. Bu nedenle arsenik için ikinci bir arıtım uygulanmamıştır.

Magnezyum hidroksit ile bor arıtımı çok az olduğundan ve sülfat arıtımı gerçekleşmediğinden magnezyum hidroksit için herhangi bir ilave (ileri) arıtım uygulanmamıştır.

**Tablo 3.13:** Purolite S 108 reçinesinin özellikleri (Korkmaz, 2011).

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

**Tablo 3.14:** Selion SBA 2000 reçinesinin özellikleri.

Özellik	Değeri
Matriks	Polistiren divinilbenzenle çapraz bağlı
Fonksiyonel Grup	Tip 2 Quarternary amonyum
İyonik Form (piyasaya sürüldüğü haliyle)	Klor
Görünüş	Yuvarlak boncuk
Partikül Büyüklüğü (mm)	0,315-1,25
Nem İçeriği (%)	45-51
Yoğunluğu (g/l)	680-750
Tam Boncuk	>=%95
Toplam Değişim Kapasitesi (eq/l)	>=1,3 (min)
Maksimum İşletme Sıcaklığı (°C)	85

### **3.6 Sıralı Kesikli Reaktör Kullanarak Demir Hidroksit ile Bor Arıtımından Arta Kalan Bor ve Sülfatın Arıtılması**

Demir klorürden atık su ortamında elde edilen demir hidroksit ile Emet Borik Asit Fabrikası atık suyundan bor, sülfat ve arsenik yüksek oranda arıtılabilmektedir ancak ortamda kalan bir miktar bor için birinci kesikli reaktörden sonra ikinci kesikli reaktör uygulanmıştır. Uygulanan deneysel prosedür, kinetik deneyleri için uygulanan prosedürün aynıdır. Birinci ve ikinci ardışık kesikli reaktör için deneysel şartlar Tablo 3.15'te verilmiştir.

**Tablo 3.15:** Demir hidroksitle borun ön arıtımından sonra kalıntı bor, sülfat ve toplam arsenik (III+V) arıtımında ardışık kesikli reaktör şartları.

Birinci reaktörle borun ön arıtımı için uygulanan parametreler		İkinci ardışık reaktörle bor, sülfat ve toplam arseniğin arıtımı için parametreler	
Başlangıç bor Konsantrasyonu (mg/l)	259	Başlangıç bor konsantrasyonu (mg/l)	100,91
Ham Atık suyun seyreltme oranı (Hacim:Hacim)	10	Seyreltme oranı (Hacim:Hacim)	Yok
Başlangıç sülfat Konsantrasyonu (mg/l)	426,3	Başlangıç sülfat konsantrasyonu (mg/l)	G
Atık su hacim (ml)	500	Atık su hacim (ml)	~500
Demir klorür (g)	8	Demir klorür (g)	8
Sıcaklık (°C)	20	Sıcaklık (°C)	20
Karıştırma hızı (rpm)	200	Karıştırma hızı (rpm)	200
Başlangıç pH	8,5	Başlangıç pH	8,5
Süre (dk)	30	Süre (dk)	30
Başlangıç toplam arsenik (III+V) (mg/l)	3,64	Başlangıç toplam arsenik (III+V) (mg/l)	G

G:Gözlenmedi (Ölçüm limitlerinin altında değere sahip)

### 3.7 Bor Analizi

Bor analizi için uygulanan potasyometrik metoda öncelikle suda nötr pH'larda hidroksillerini veren bazı katyonlar girişim yapabilmektedir. Girişim yapıcı bu metallerin maskelenmesi gerekmektedir ve bunun için EDTA'nın maskeleyici olduğu rapor edilmiştir (Gülensoy, 1977). Bor analizi yapılmak istenen ve filtrelenmiş örnekten 1-5 ml alınarak 100 ml'lik behere aktarılmıştır ve üzerine 50 ml saf su ilave edilmiş, daha sonra bu numunenin pH'sı 7,6 değerine ayarlandıktan sonra pH düşüşü sabitleninceye kadar mannitol ilave edilmiştir. Bu sabitlenmeden sonra 0,05 M KOH ile pH değeri tekrar 7,6 oluncaya kadar titre edilmiştir (Foote, 1932; Gülesoy, 1977; Korkmaz, Özmetin, Özmetin, & Süzen, 2020). Titrasyonda kullanılan KOH çözeltisi günlük olarak standardize edilmiştir. Yapılan çalışmada kalsiyum hidroksitin, Atık suyun başlangıç pH değeri değişiminden dolayı biraz çözüldüğü ve magnezyum hidroksitin hiç çözünmediği

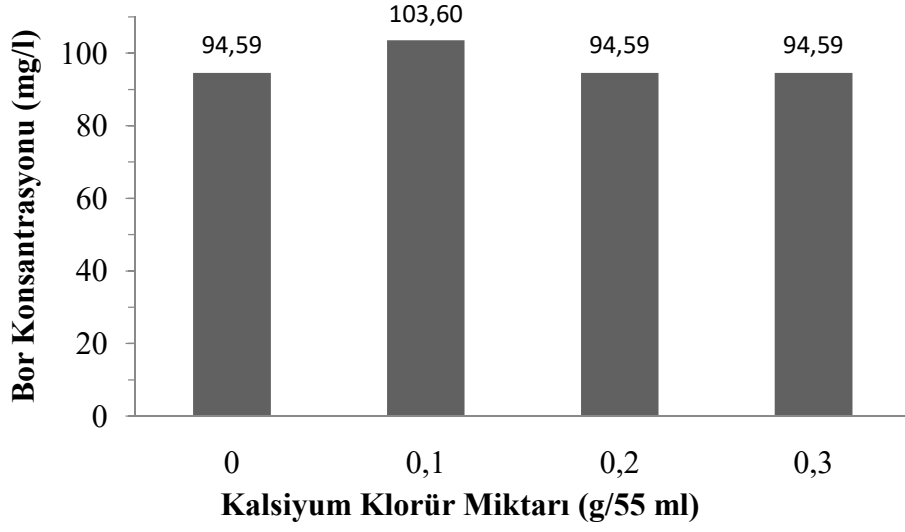
saptanmıştır. Demir katyonunun kalıntısının, 300 nm dalga boyunda yapılan analizinden çözültü ortamında pH=6,5 ve 20 g/l demir klorür miktarında 2 mg/l'nin altında bir konsantrasyonda bulunduğu belirlenmiştir. Demirin hepsi hidroksil formuna dönüşmüştür. Bor analizine kalsiyum etkisi Şekil 3.5a-b'de verilmiştir. Bazı çalışmalarda 8,33 mg/100 ml bor seviyesine kadar 5 g mannitolün yeterli olacağı sonucu rapor edilmiştir (Foote, 1932). Ancak her defasında tartım yapmak zor olduğundan ve daha yüksek bor konsantrasyonlarında çalışabilmek için yöntemi geliştiren yazarlar tarafından genel bir bakış açısı olan borik asidin tamamen iyonize olduğu koşulları sağlamak için pH düşünün sabitlenmesi gerektiği de rapor edilmiştir (Foote, 1932;Korkmaz, Özmetin, Özmetin, & Süzen, 2020). Analizde ilave edilen mannitol miktarları için yapılan kontrol çalışmalarının sonuçları Tablo 3.16'da verilmiştir. Bor tayinine arsenik ve sülfatın girişim yapmadığı saptanmıştır. Bor konsantrasyonu aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$(\text{Bor,mg/L}) = \frac{(V_1 - V_2) \times 0,540675 \times 1000 \times Sf}{V_3} \quad (3.1)$$

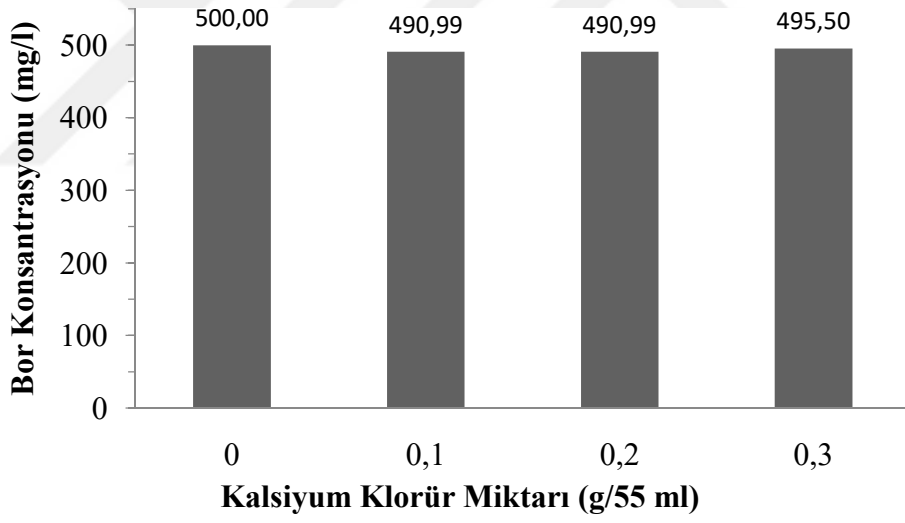
Burada:  $V_1$  potasyum hidroksit sarfiyatı (ml),  $V_2$  saf su için sarfiyat (0,05 ml), Sf standardizasyon sabiti,  $V_3$  behere konulan bor çözültüsü hacmi (ml). Yüzde arıtım verimi hesabı aşağıdaki formülle yapılmıştır.

$$\eta = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Burada,  $\eta$  yüzde arıtım verimi,  $C_0$  başlangıç konsantrasyonu (mg/l),  $C_t$  belirli bir zamandaki konsantrasyon (mg/l).



Şekil 3.5a: Kalsiyum klorürün bor tayinine etkisi (100 mg/l bor için).



Şekil 3.5b: Kalsiyum klorürün bor tayinine etkisi (500 mg/l bor için).

**Tablo 3.16:** Bor analizinde ilave edilen mannitol miktarına göre yapılan analiz sonuçlarının karşılaştırılması (Korkmaz, Özmetin, Özmetin, & Süzen, 2020).

Mannitol ilavesi için sabit pH yaklaşımı			5 g mannitol ilavesi için sonuçlar		
Bor Konsantrasyonu (mg/l)	Denge pH değeri	KOH Sarfiyatı (ml)	Bor Konsantrasyonu (mg/l)	Denge pH değeri	KOH Sarfiyatı (ml)
100	3,65	1,05	100	3,88	1,05
500	3,18	5,35	500	3,60	5,25
1000	3,05	10,75	1000	3,44	10,70

Bor analizi için 5 ml numune alınıp üzerine 50 ml saf su ilave edilmiştir ve yukardaki bor analizi için uygulanan metodun aynısı uygulanmıştır, sadece ilave edilen mannitol miktarı farklıdır.

Zayıf bir asit olan borik asidi direkt olarak bir bazla titre etmek mümkün değildir ve bu zayıf çözünürlüğünden dolayı bir polialkollerle muamele etmek borik asidin KOH gibi bir bazla titre etme imkanını verecektir. Borik asidin asitlik sabiti ( $K_a = 5,81 \times 10^{-10}$ ) değerindedir. Borik asitin mannitolle reaksiyonu sonucunda asitlik sabiti (pKa) değeri yaklaşık 4 olan tek değerli bir asit gibi davranır (Can, 2010). Mannitolle borik asidin reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



### 3.8 Arsenik ve Sülfat Analizi

Arsenik analizleri (Kalsiyum hidroksit ve Magnezyum hidroksit ile artım için) ICP-OES cihazında toplam arsenik (III) olarak yapılmıştır. Arsenik analizi için indirgeyici çözelti: 5 g saf derecedeki askorbik asit, 5 g potasyum iyodür ile karıştırılmış ve bir polietilen kap içinde 100 mL saf su içinde çözülmüştür. Toplam arsenik (III) analiz prosedürü: 15 ml'lik bir santrifüj tüpüne 8 ml numune alınmış, 1 ml konsantre HCl ve 1 ml indirgeyici çözelti, kaba ilave edilmiştir. Çalkalanan çözelti daha sonra 70-90 dakika ön indirgeme için beklemeye bırakılmıştır. Ön indirgemenin sonra çözeltiler uygun dalga boyunda cihazın kalibrasyon eğrisi ile karşılaştırılarak analiz edilmiştir. Demir hidroksit için arsenik analizleri toplam arsenik (As(III)+As(V)) olarak ICP-MS cihazında Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezinde yaptırılmıştır. Sülfat analizi ICP-OES cihazında 0-2 mg/l sülfür kalibrasyon eğrisi konsantrasyonu



aralığında direkt olarak ölçülmüştür ve analizler Balıkesir Üniversitesi BÜBTAM Laboratuvarında yaptırılmıştır.

### 3.11 Kalsiyum Hidroksit ve Magnezyum Hidroksitin Por Çapı

Magnezyum hidroksit ve kalsiyum hidroksitin por çapları civalı por ölçer ile ölçülmüş ve sırası ile 2194,1 ve 1339,6 nm olarak belirlenmiştir. Por analizi Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Laboratuvarında yaptırılmıştır. Demir hidroksit flokları demir klorürden atık su ortamında oluşturulduğu için por ölçümü yapılamamıştır.

### 3.12 Atık sudaki Bileşenlerinin Aktivitesi

Aktivite, su ortamındaki bileşenlerin konsantrasyonu ve bu bileşenlerin zahiri etkisi arasındaki ilişkidir. Tuzlu veya iyon konsantrasyonu fazla olan sularda aktivite ve molar konsantrasyon arasında farklılık vardır. Emet borik asit fabrikası atık suyu 4,67 mS/cm elektriksel iletkenliğe sahip olduğundan bor ve arsenik moleküllerinin türlerinin aktivitesi hesaplanmıştır.

$$\text{İyonik güç } (\mu) = \text{İletkenlik } (\mu\text{S/cm}) \times 1,6 \times 10^{-5} \quad (\text{Stumm \& Morgan, 1970}) \quad (3.4)$$

Bileşenler elektrolit ise;  $\gamma < 1$  olacaktır (Kabdaşlı, 1995).

$$\log \gamma_i = \frac{-A \times z_i^2 \times \mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}}, \mu < 0,1 \text{ ise} \quad (3.5)$$

$$A = 1,82 \times 10^6 \times (\epsilon T)^{-3/2} \quad (3.10)$$

Burada  $\epsilon$  : dielektrik sabiti (su için 78,5), T: Sıcaklık (Kelvin),  $z_i$ : İyonun veya molekülün değerliğidir. 25 °C sıcaklık için  $A \cong 0,509$

Arsenik (III), arsenik (V) ve bor molekül türleri için aktivite değerleri hesaplandıktan sonra aktivite-pH grafikleri Excel yazılımında bulunan iterasyon aracı kullanılarak çizilmiştir. Yapılan hesaplamaların örnekleri EK-1’de verilmiştir.

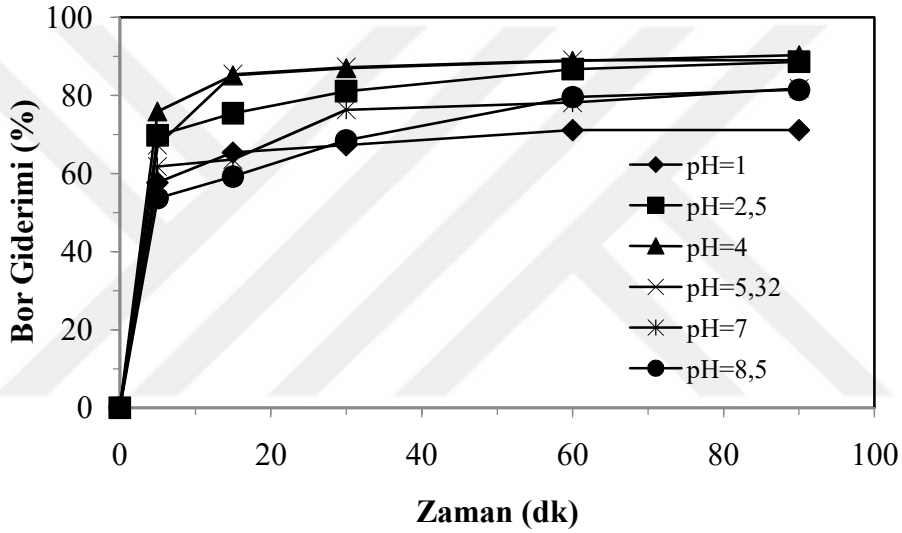
## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1 Kalsiyum Hidroksit ile Kesikli Reaktörde Bor Giderimi Çalışmaları

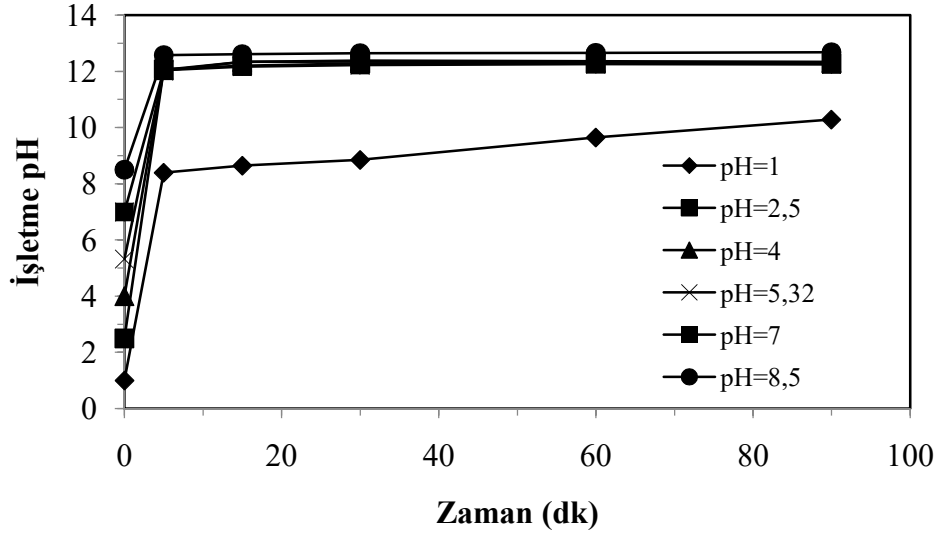
#### 4.1.1 pH Etkisi

Bor iyonlarının su ortamındaki dağılımı sıcaklığa, pH'ya ve konsantrasyona bağlıdır (Na & Lee, 1993; Garrett, 1998). Bu nedenle adsorpsiyon, ters osmoz, elektorkoagülasyon, iyon değişimi gibi arıtım metodlarında bor iyon tipleri, dolayısı ile pH önemli bir rol oynamaktadır. Kalsiyum hidroksitle bor giderimine uygulanan kesikli reaktör çalışmalarında ortam pH değerinin bor giderimine etkisi 1, 2,5, 4, 5,32, 7, 8,5 pH'larda çalışılmıştır. Diğer parametreler ise 30 °C sıcaklık, 300 rpm karıştırma hızı, 15 g/l kalsiyum hidroksit miktarı ve 500 ml atık su hacmi olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada zaman 0-150 dakika aralığında tutulmuş ve yalnızca bor konsantrasyonu değişimi analiz edilmiştir. Giderimde zamanla bor konsantrasyonu değişimleri Şekil 4.1'de görülmektedir ve bunun yanı sıra işletme pH değerleri değişimi Şekil 4.2'de verilmiştir. Sonuçlardan görülebileceği gibi pH'ın 12'den yüksek değerlerinde bor giderimi etkili olmuştur. En yüksek bor giderme verimi başlangıç pH 5,32'de elde edilmiş olup bunun nedeni olarak çözültideki hidroksil iyonlarının borla kalsiyum hidroksit yüzeyine minimum kompetitasyon ilişkisi içerisinde bağlanmalarına veya çözülti ortamında dengeye ulaşmaları gösterilebilir. Çözülti ortamında borik asit  $B(OH)_3$ , monoborat  $B(OH)_4$ , diborat  $B_2O(OH)_5^-$ , triborat  $B_3O_3(OH)_4^-$ , tetraborat  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  ve pentaborat  $B_5O_6(OH)_4^-$  iyonları bulunabilmektedir (Şekil 4.3 ve 4.4). Şekillerden görülebileceği gibi ortam pH değeri artışı ile monoborat artarak verimi arttırmaktadır. Bor giderim yüzeleri 1, 2,5, 4, 5,32, 7, 8,5 pH değerleri için sırasıyla 150 dakika sonunda %71,15, 86,79, 88,88, 89,09, 85,45, ve 81,48 olarak hesaplanmıştır. Bu başlangıç pH değerleri için atık su denge pH'ları 10,32 ve 12,68 aralığında değişmiştir. Monoborat miktarı sürekli olarak artan pH ile artarken, poliborat miktarı pH=7-10,5 aralığında görülmektedir. Sonuç olarak Emet Bor Fabrikası atık suyunun doğal pH değeri olan 5,32 değeri optimum değer olarak belirlenmiş ve bunun arıtımda bir avantaj olacağı görülmüştür. Benzer şekilde yapılan başka bir çalışmada Purolite S 108 reçinesi üzerine bor adsorpsiyonunda optimum pH 8,5 olarak belirlenmiştir ve bu durum monoborat anyonu ile hidroksil iyonu kompetitasyonu ile ilişkilendirilmiştir (Korkmaz, 2011; Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016). Dowex 2×8 reçinesi ile bor arıtımında bu durum, belirlenmiş olan optimum pH 9 değerinde aynı şekilde yorumlanmıştır (Öztürk & Köse, 2008). Klinoptilolit üzerine bor adsorpsiyonunda

optimum pH 7 olarak belirlenmiş ve borik asit için aynı kanyaya varılmıştır (Kavak, 2011). Elektrokoagülasyonla bor gideriminde optimum pH değeri 8 olarak belirlenmiş ve monoboratin hidroksil iyonları ile kompetitasyonu sonucunda bu değer elde edilmiş ve bu elektrokoagülasyon çalışmasında alüminum hidroksit yüzeyi için monoborat, borik asit ve hidroksil iyonları yarışmalı bir şekilde adsorplanmıştır (Yılmaz, 2009). Kalsiyum iyonlarının çözünürlüğünün pH ile değişimi Şekil 4.5'te verilmiştir ve pH 12 değerinde bütün kalsiyum iyonları hidroksili formundadır (Athassiadis, & Walsh, 2017). Kalsiyum hidroksitinin yapılan çalışmada düşük pH değerlerini tamponladığı belirlenmiştir. Veriler Ek-2'de verilmiştir.

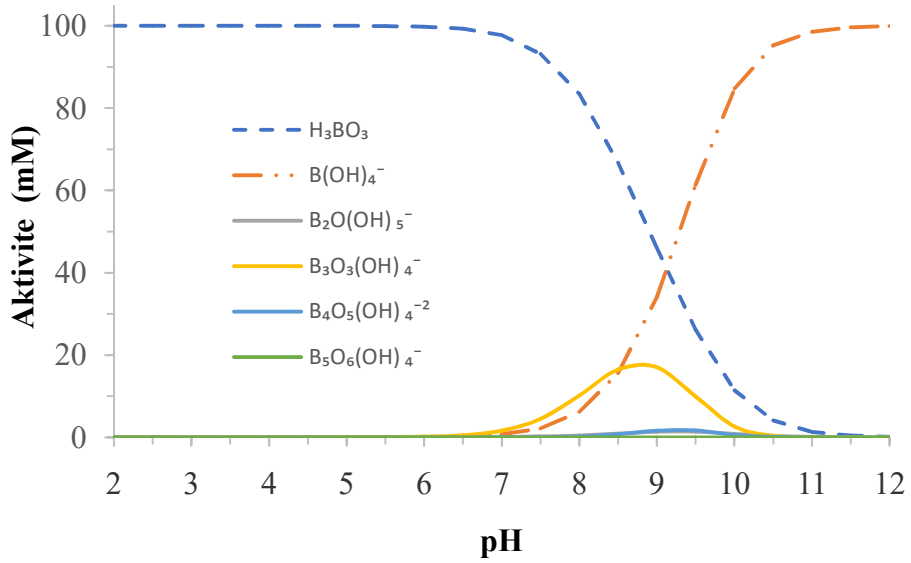


**Şekil 4.1:** Kalsiyum hidroksitle bor gideriminin pH ile değişimi (Kalsiyum hidroksit miktarı (15 g/l), 30 °C, 300 rpm, 500 ml atık su hacmi).

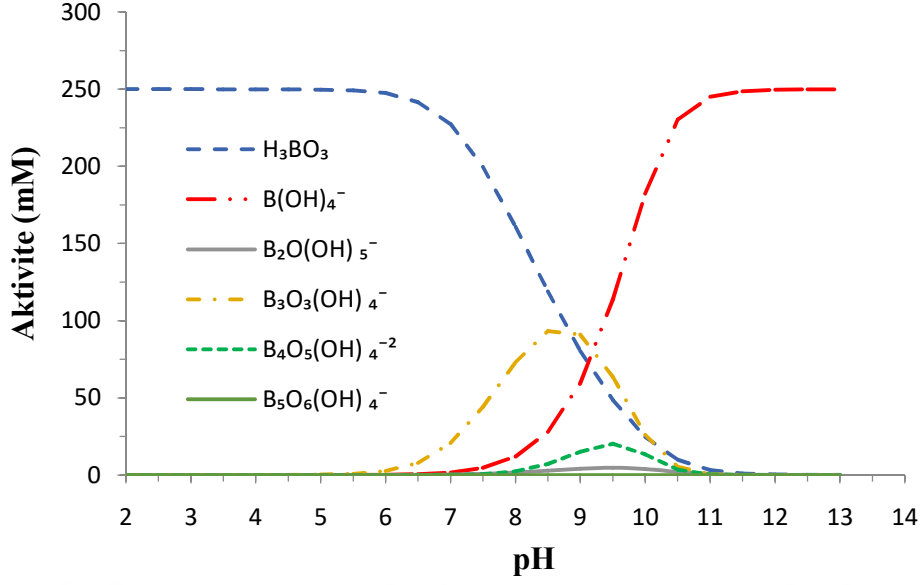


**Şekil 4.2:** Kalsiyum hidroksitle bor gideriminde işletme pH'larının başlangıç pH'ları ile değişimi (Kalsiyum hidroksit miktarı (15 g/l), 30 °C, 300 rpm, 500 ml atık su hacmi).

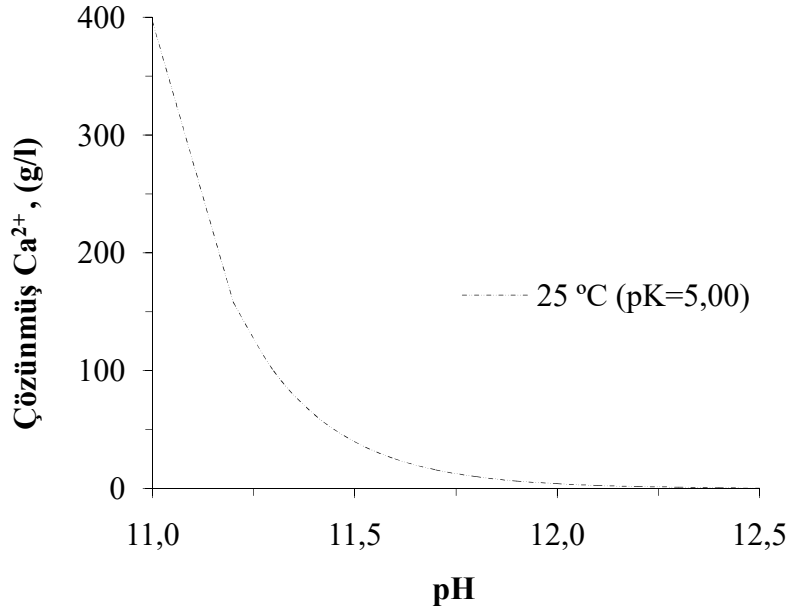
Bor moleküllerinin pH'ya bağlı olarak atık sudaki türlerinin bilinmesi arıtım mekanizmalarının açıklanmasına ışık tutacaktır. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'ün çiziminde Graff vd. (2017) tarafından rapor edilen ayrışma sabiti verileri kullanılmış (Graff, Barrez, Baranek, Bachet, & Benezeth, 2017) ve denklemleri Ek-1'de verilmiştir.



**Şekil 4.3:** Bor moleküllerinin 100 mM (6,183 g/l borik asit) konsantrasyonu için çözelti ortamındaki türlerinin molaritesinin pH ile değişimi (I:4.67 mS, 25 °C).



Şekil 4.4: Bor moleküllerinin 250 mM (15,458 g/l borik asit) konsantrasyonu için çözelti ortamındaki türlerinin molaritesinin pH ile değişimi (I:4.67 mS, 25 °C).



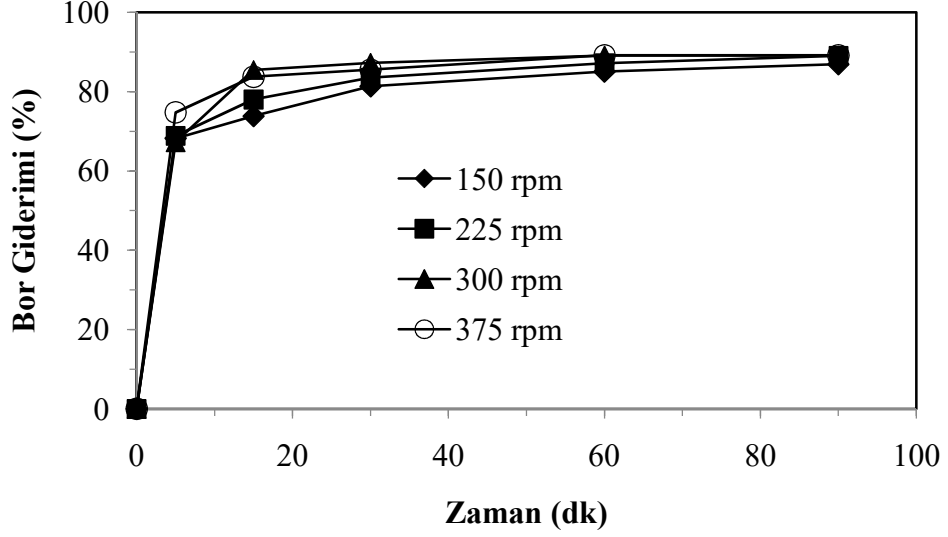
Şekil 4.5: Kalsiyum iyonlarının çözünürlüğünün pH ile değişimi (Sentetik çözelti için).

#### 4.1.2 Karıştırma Hızı Etkisi

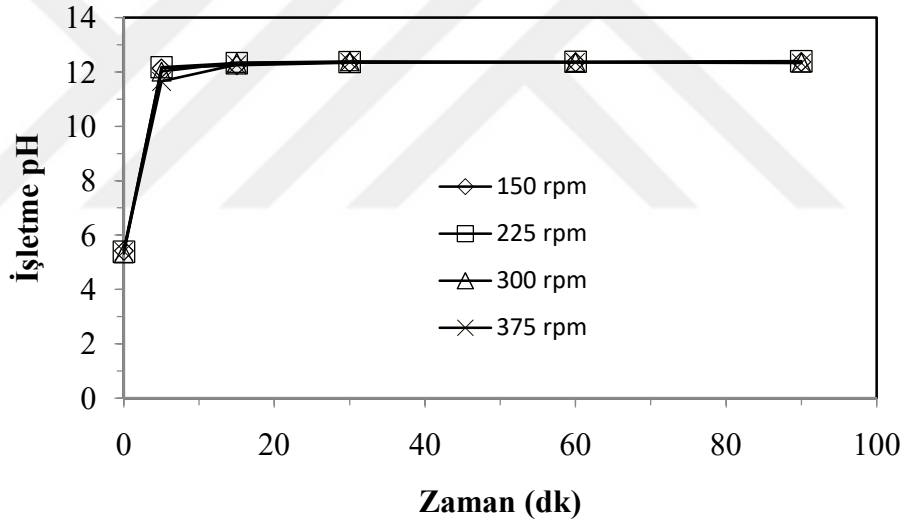
Karıştırma hızı adsorbent maddelerin çözelti fazda homojen dağılmasında, adsorbent madde etrafındaki sıvı film direncinin aşılmasında ve por difüzyon direncinin aşılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Kalsiyum hidroksit üzerine bor adsorpsiyonunda karıştırma hızı etkisi 150, 225, 300, 375 rpm değerlerinde çalışılmış ve diğer parametreler 30 °C, 15

g/l kalsiyum hidroksit miktarı, pH=(5,38-5,42) ve 500 ml atık su hacmi değerlerinde sabit tutulmuştur. Bu değerler ön denemelerden bulunmuştur. Elde edilen veriler Şekil 4.6 ve 4.7 de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında bor giderim verileri 150, 225, 300, 375 rpm değerleri için %86,92, %88,99, %89,09, %87,39 olarak saptanmış ve karıştırma hızının giderim üzerinde çok etkili olmadığı, ancak giderim hızını 0-40 dakika zaman aralığında arttırdığı belirlenmiştir. İşletme atık su pH değerleri kalsiyum hidroksitin çözünmesinden dolayı 12,31-12,36 aralığında değişmiş ve karıştırma hızlarının kalsiyum hidroksitin çözünürlüğü üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Optimum karıştırma hızı olarak 300 rpm belirlenmiştir. Benzer şekilde karıştırma hızının çok fazla etkili olmadığı yönünde literatürde bazı çalışmalara rastlanılmıştır. Korkmaz vd. (2016) Purolite S 108 reçinesi ile bor gideriminde karıştırma hızını kesikli reaktörde çalışmışlar ve karıştırma hızının çok fazla etkili olmadığını saptamışlardır, ancak 300, 400, 500, 650 rpm karıştırma hızı arasında optimum karıştırma hızı 300 rpm olarak belirlemiştir (Korkmaz, 2011; Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016). Boncukçuoğlu vd. (2004) Amberlite IRA-743 isimli özel bor reçinesine bor adsorpsiyonunda 350, 550, 750 rpm karıştırma hızlarını çalışmışlar ve sonuçlar karıştırma hızının etkili olmadığını göstermiştir (Boncukçuoğlu, Yılmaz, Kocakerim, & Çopur, 2004).

Çözelti ortamındaki iyon konsantrasyonu katı fazdakinden fazladır ve adsorbent yüzeyine ilk adsorplanmadan sonra seyrelen yüzey çözeltisi karıştırma hızının kesme etkisi ile yenilemektedir ve buda itici güç oluşturarak katı fazlara adsorplanmalar için fırsatlar ortaya koymaktadır. Ayrıca sıvı film direncide bu kesme kuvveti ile ortadan kalkmaktadır, bu nedenle bu çalışmada sunulan sonuçlarda sıvı filmin direncinin karıştırma ile ortadan kalktığı veya çok düşük olduğu düşünülmektedir. Elektrokoagülasyonla bor gideriminde 150 rpm optimum olarak bildirilmiştir (Yılmaz, Roncukçuoğlu, Kocakerim, & Kocadağistan, 2008). Diğer bir çalışmada, 100-300 rpm arasındaki karıştırma hızlarında organo-bentonit üzerine krom (VI) iyonlarının adsorpsiyonu çok fazla etkilenmemiştir (Castro, Quiroga, Gomez, & Gonzalez, 2020). Karıştırma hızlarının çok fazla etkili olmaması sıvı film direncinin ortadan kalmış olduğu ile ilişkilendirilebilir. Zamanla bor giderim verimleri Ek-2'de tablo olarak verilmiştir.



Şekil 4.6: Kalsiyum hidroksitle bor giderimine karıştırma hızı etkisi (30 °C, pH=5,38-5,42, 500 ml atık su hacmi, Kalsiyum hidroksit miktarı 15 g/l).

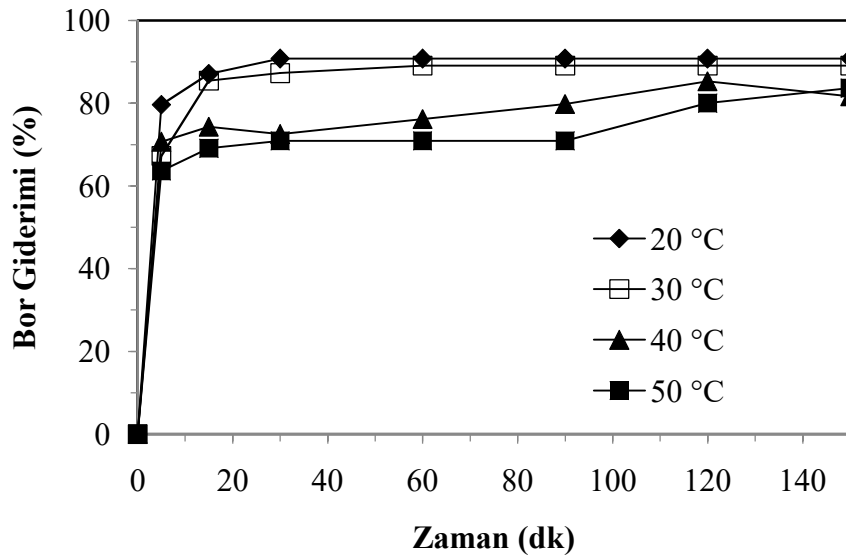


Şekil 4.7: Kalsiyum hidroksitle bor gideriminde karıştırma hızının işletme pH'larına etkisi (30 °C, pH=5,38-5,42, 500 ml atık su hacmi, Kalsiyum hidroksit miktarı 15 g/l).

#### 4.1.3 Sıcaklık Etkisi

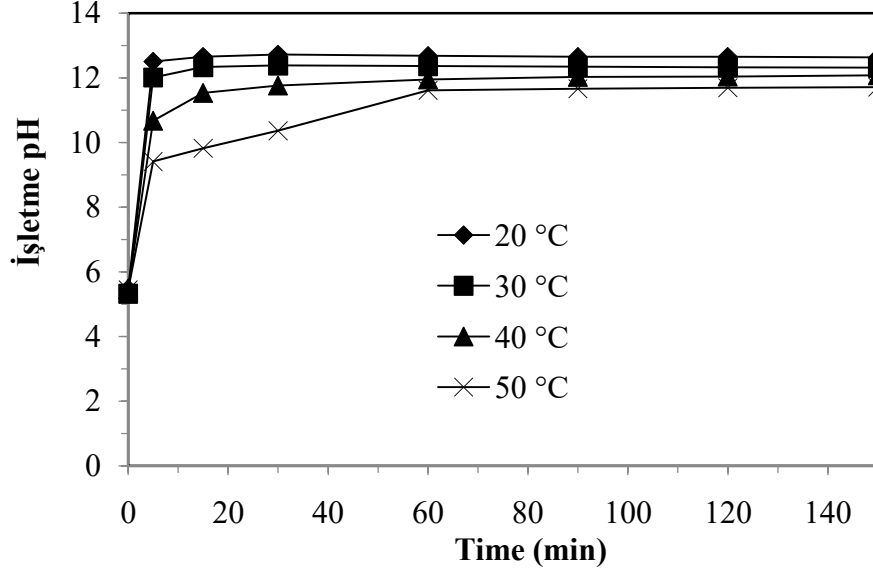
Sıcaklık, adsorpsiyon proseslerinde yüksek değerlerde endotermik proses olarak kapasiteyi artırıcı rol oynarken, düşük değerlerde egzotermik proses olarak kapasiteyi artırıcı rol oynamaktadır. Kalsiyum hidroksitle bor giderimine sıcaklık etkisi 20, 30, 40, 50 °C'lerde çalışılmış ve azalan sıcaklıklarda giderim veriminin arttığı görülmüştür. Diğer deneysel

parametreler pH (5,38-5,47), karıştırma hızı 300 rpm, kalsiyum hidroksit miktarı 15 g/l ve atık su hacmi 500 ml olarak uygulanmıştır. Bu değerler ön denemelerden elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.8 ve 4.9’da verilmiştir. Giderim verimleri 20, 30, 40, 50 °C sıcaklıklar için %90,74, %89,09, %81,65, %83,63 olarak saptanmıştır. Bor gideriminin düşük sıcaklıklarda daha iyi olması prosesin egzotermik olduğunu göstermiştir. Düşük sıcaklık değerlerinde kalsiyum hidroksitin çözünürlüğünün artması adsorbent kaybına yol açmaktadır. Ancak çözünürlük artışı ile artan işletme pH’ları monoborat anyonu artışı desteklemiş ve giderim verimini artırmıştır. Sonuç olarak, prosesin sıcaklığı düştükçe verimi yükseltmekte ve egzotermik bir proses olduğu anlaşılmaktadır. Bor giderim çalışmalarında egzotermik sonuçlar yaygın olarak karşımıza çıkmaktadır. Örneğin, Korkmaz vd. (2016) Purolite S 108 reçinesi ile bor gideriminin egzotermik olduğunu vurgulamıştır (Korkmaz, 2011; Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016). Özmetin vd. (2014) çinko hidroksit, demir hidroksit ve alüminyum hidroksit ile bor gideriminde egzotermik bir sonuçla karşılaşmışlardır (Özmetin, Özmetin, Korkmaz, & Ziyanak, 2014). Castra vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, organo-bentonit üzerine krom (VI) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi 25-35 °C sıcaklık değerlerinde sabit kalmıştır (Castro, Quiroga, Gomez, & Gonzalez, 2020). Giderim verimleri Ek-2’de verilmiştir. Optimum sıcaklığın gerçek işletme koşullarına uygun olduğu sonucuna varılmıştır.



**Şekil 4.8:** Kalsiyum hidroksitle bor giderimine sıcaklık etkisi (300 rpm, pH=5,38-5,47, 500 ml atık su hacmi, Kalsiyum hidroksit miktarı 15 g/l).



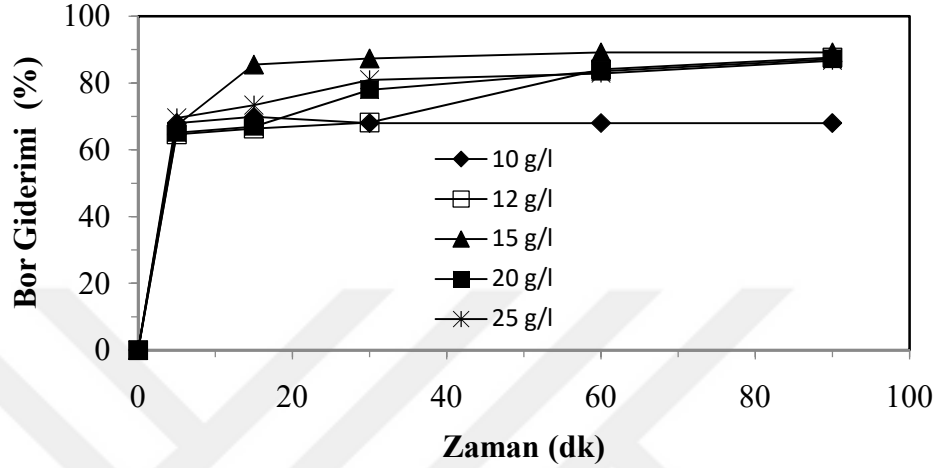


**Şekil 4.9:** Kalsiyum hidroksitle bor gideriminde işletme pH'larına sıcaklık etkisi (300 rpm, pH=5,38-5,47, 500 ml atık su hacmi, Kalsiyum hidroksit miktarı 15 g/l).

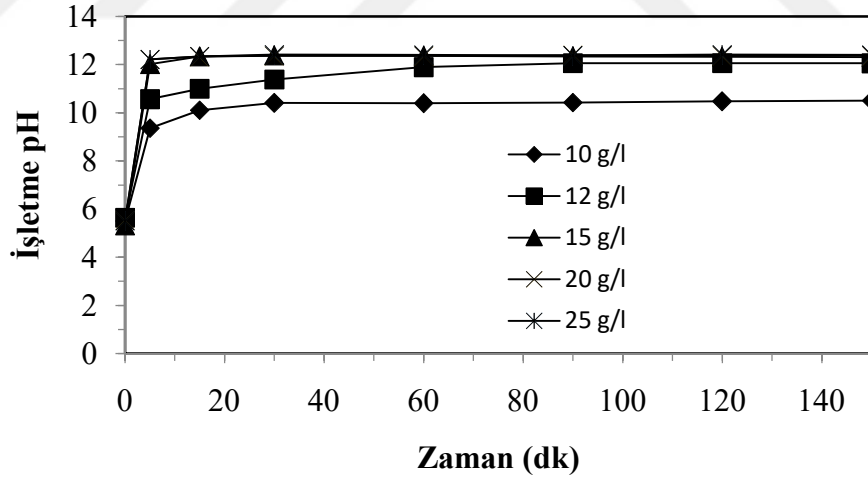
#### 4.1.4 Kalsiyum Hidroksit Miktarı Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında katı madde miktarı artırım veriminin iyileştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır, ancak adsorbent maddenin iyi seçilmesi ve kapasitenin yüksek olması üretilen çamurun daha az olması için gereklidir. Yapılan çalışmada kalsiyum hidroksit miktarının bor giderimine etkisi 10, 12, 15, 20, 25 g/l katı miktarlarında ve 30 °C, pH (5,38-5,64), 300 rpm karıştırma hızlarında ve 500 ml atık su hacminde çalışılmıştır. Bu 10, 12, 15, 20, 25 g/l kalsiyum hidroksit miktarlarında artırım verimleri %69,81, %85,84, %89,09, %88,99, %88,57 olarak bulunmuş ve işletme denge pH değerleri 10,5-12,40 aralığında değişmiştir. Artan katı miktarıyla, yani 10 g/l'den 15 g/l'ye artan kalsiyum hidroksit miktarıyla verim artmış ve sonrasında verim sabitlenmiş ve bir düzlüğe ulaşmıştır (Şekil 4.10). Bunun nedeni olarak adsorbent yüzeyi ile konsantrasyon arasındaki denge ve ani konsantrasyon azalması düşünülmüştür. Alünit ile yapılan bir çalışmada bor gideriminin artan adsorbent miktarı ile değişmediği (Kavak, 2009) ve yine yapılan bir iyon değişimi çalışmasında bor gideriminin artan reçine miktarı ile değişmediği rapor edilmiştir (Öztürk & Köse, 2008). Giderim sonuçları Şekil 4.10'da ve işletme pH'ları Şekil 4.11'de verilmiştir. Özmetin vd. (2014) demir hidroksit ile bor giderimini çalışmışlar ve giderimin belirli bir değerden sonra artan demir hidroksit miktarı ile değişmediğini rapor etmişlerdir (Özmetin, Özmetin, Korkmaz, & Ziyanak 2014). Yine Korkmaz vd. (2020) alüminyum

klorürden elde edilmiş alüminyum hidroksit ile bor giderimini çalışmışlar ve bor giderimi yaklaşık 15 g/l alüminyum klorür değerine kadar artmış ve 15-20,4 g/l değer aralığında sabitlenmiştir (Korkmaz, Özmetin, Özmetin,& Ziyanak, 2020). Giderim verimleri EK-2’de verilmiştir.



Şekil 4.10: Kalsiyum hidroksit miktarı ile bor giderimi değişimi (30 °C, 500 ml atık su hacmi, pH=5,38-5,64, 300 rpm).



Şekil 4.11: Kalsiyum hidroksit miktarı ile işletme pH'sı değişimi (30 °C, 500 mL atık su hacmi, pH=5,38-5,64, 300 rpm).

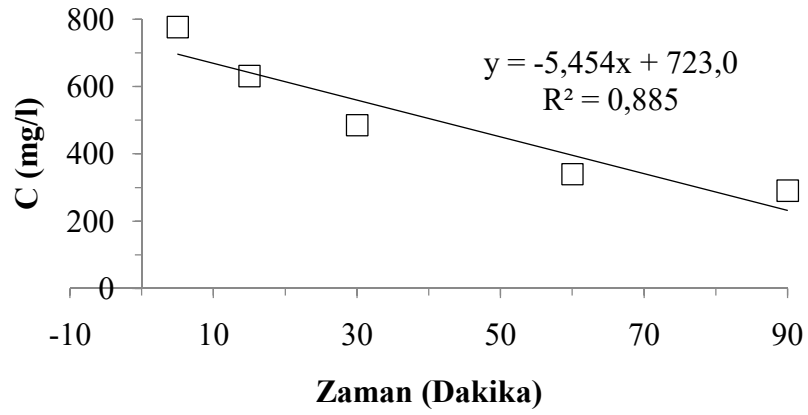
#### 4.1.5 Bor Giderimi için Kinetik ve Difüzyon Modellerinin Analizleri

Kesikli reaktörlerden elde edilen kinetik veriler reaktörün işletilmesinde ve optimum işletme zamanının belirlenmesinde önemlidir, çünkü hidrolik alıkonma süresi optimum zamanla ilişkilendirilmektedir ve sürekli sistemlerde ona uygun bir debide reaktöre atık su

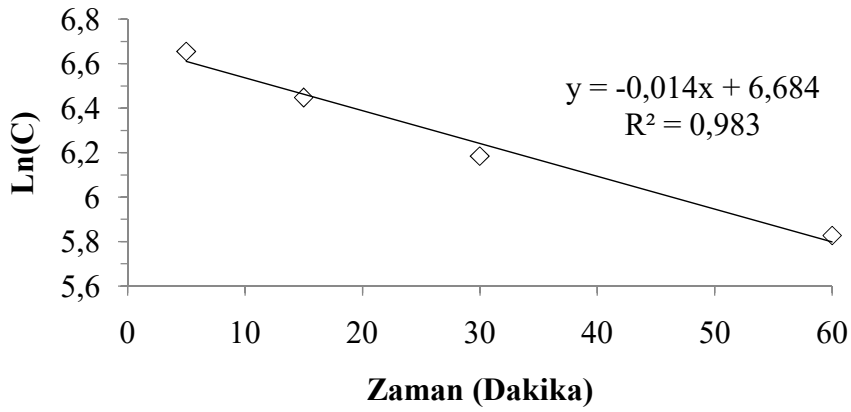
gönderilmektedir. Yapılan çalışmada kesikli reaktörde pH, sıcaklık, karıştırma hızı ve kalsiyum hidroksit miktarı bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Bu amaçla sıfıncı, birinci ve ikinci mertebe reaksiyon denklemleri kullanılmış ve bunlara ek olarak film, partikül, yüzey reaksiyon kontrollü ve kimyasal reaksiyon kontrollü kinetik modelleri uygulanmıştır. Difüzyon ve kinetik model bağıntıları ve analiz sonuçları Tablo 4.1,4.2 ve 4.3'te verilmiştir. Tablolardan görülebileceği gibi bazı veriler sıfıncı mertebe reaksiyon modeline uyarken bazı veriler ikinci mertebe reaksiyon modeline uymuştur, ancak birinci mertebe reaksiyon modeline uyan veri olmamıştır. Verilerin çoğunluğunun ikinci mertebe modele uyduğu görülmektedir. Tablodan (4.2 ve 4.3) görülebileceği gibi difüzyon mekanizması analizi sonuçlarına göre verilerin çoğunluğunun partikül difüzyon kontrollü prosese uyduğu ve bir kısmında kimyasal reaksiyon kontrollü prosese uyduğu görülmektedir. Bu nedenle genel olarak kalsiyum hidroksit üzerine bor adsorpsiyonunun hem partikül difüzyon kontrollü hemde kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu görülmektedir. Modellerin analizi lineer regrasyonla yapılmıştır. En yüksek uyumu gösteren veri seti için kinetik analiz örnekleri Şekil 4.12,13,14'te verilmiştir.

**Tablo 4.1:** Kalsiyum hidroksitle bor gideriminin kinetik analizi (Atık su hacmi 500 ml).

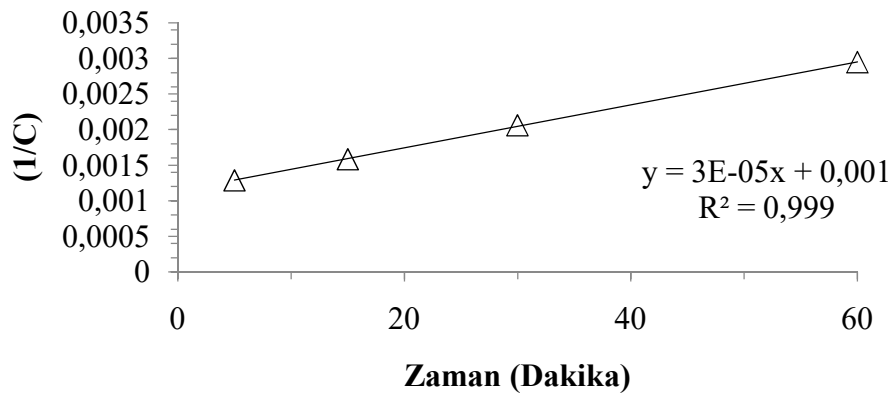
Parametreler				Sıfıncı mertebe $Ct=C_0-kt$		Birinci mertebe $\ln(Ct)=\ln(C_0)-kt$		İkinci mertebe $1/Ct=1/C_0+kt$	
pH	Sıcaklık (° C)	Ca(OH) <sub>2</sub> (g/l)	Karıştırma Hızı (rpm)	$k_0$	$R^2$	$k_1$	$R^2$	$k_2 \times 10^6$	$R^2$
1,00	30	15	300	-5,147	0,804	-0,006	0,849	7	<b>0,89</b>
2,50	30	15	300	-5,454	0,885	-0,014	0,983	30	<b>0,999</b>
4,00	30	15	300	-3,374	0,650	-0,008	0,768	20	<b>0,875</b>
5,32	30	15	300	-8,074	0,534	-0,016	0,627	40	<b>0,741</b>
7,00	30	15	300	-3,906	0,807	-0,006	0,89	10	<b>0,954</b>
8,50	30	15	300	-8,430	0,907	-0,011	0,943	20	<b>0,963</b>
5,42	30	15	150	-4,045	0,817	-0,008	0,905	20	<b>0,967</b>
5,38	30	15	225	-5,3	0,777	-0,011	0,882	30	<b>0,957</b>
5,40	30	15	375	-3,647	0,671	-0,013	0,854	30	<b>0,934</b>
5,46	20	15	300	-10,92	0,909	-0,03	0,960	90	<b>0,992</b>
5,47	40	15	300	-2,921	<b>0,929</b>	-0,005	0,906	10	0,866
5,44	50	15	300	-2,997	<b>0,857</b>	-0,004	0,850	8	0,825
5,50	30	10	300	0,245	<b>0,013</b>	0,000	<b>0,013</b>	0,4	<b>0,013</b>
5,64	30	12	300	-7,395	0,940	-0,013	0,949	30	<b>0,953</b>
5,52	30	20	300	-4,077	0,806	-0,008	0,888	20	<b>0,948</b>
5,50	30	25	300	-3,979	0,867	-0,008	0,938	20	<b>0,977</b>



Şekil 4.12: Verilerin sıfıncı merteye modele uyumu (pH=2,5, 300 rpm, 15 g/l, 30 °C).



Şekil 4.13: Verilerin birinci merteye modele uyumu (pH=2,5, 300 rpm, 15 g/l, 30 °C).

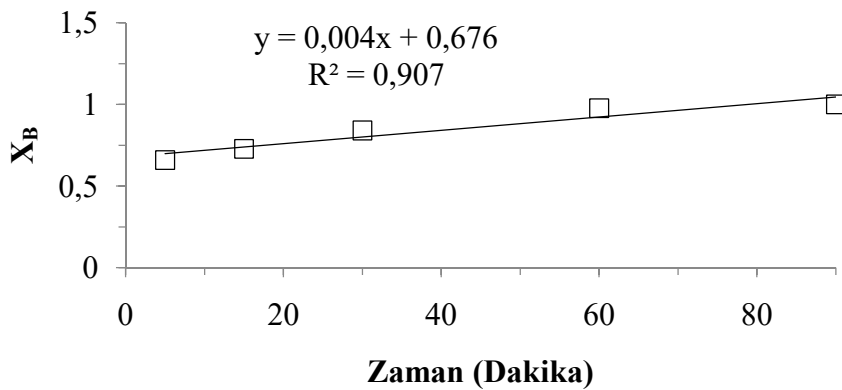


Şekil 4.14: Verilerin ikinci merteye modele uyumu (pH=2,5, 300 rpm, 15 g/l, 30 °C).

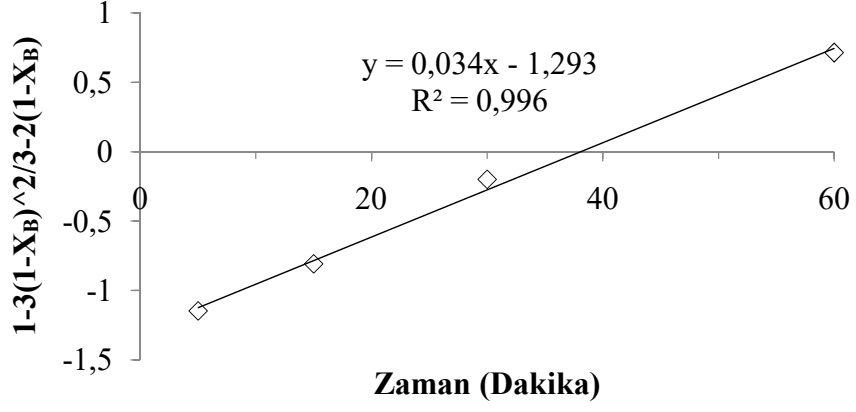
**Tablo 4.2:** Bor gideriminin difüzyon analizi (Sabit boyutlu tanecik modeli için) (Atık su hacmi 500 ml).

Parametre		Film Difüzyon		Kül Difüzyon		Kimyasal Reaksiyon
		$t = \frac{\rho_B \times r}{3bk_g C_{Ag}} (X_B)$		$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) = \frac{\rho_B \times r^2}{De \times C_{Ag} \times 6b} t$		$(1 - (1 - X_B)^{1/3}) = \frac{\rho_B \times r}{b \times ks \times C_{Ag}} \times t$
pH	Sıcaklık (° C)	Ca(OH) <sub>2</sub> (g/l)	Karıştırma Hızı (rpm)	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
1,00	30	15	300	0,804	0,832	<b>0,970</b>
2,50	30	15	300	0,885	<b>0,993</b>	0,990
4,00	30	15	300	0,631	0,816	<b>0,946</b>
5,32	30	15	300	0,534	0,634	<b>0,913</b>
7,00	30	15	300	0,807	0,879	<b>0,934</b>
8,50	30	15	300	0,907	<b>0,996</b>	0,993
5,42	30	15	150	0,817	0,917	<b>0,986</b>
5,38	30	15	225	0,777	0,866	<b>0,977</b>
5,40	30	15	375	0,753	0,816	<b>0,966</b>
5,46	20	15	300	0,909	0,968	<b>0,989</b>
5,47	40	15	300	<b>0,929</b>	0,876	0,748
5,44	50	15	300	<b>0,857</b>	0,849	0,737
5,5	30	10	300	<b>0,594</b>	0,013	0,013
5,64	30	12	300	<b>0,940</b>	0,910	0,936
5,52	30	20	300	0,806	0,931	<b>0,947</b>
5,50	30	25	300	0,867	0,901	<b>0,936</b>

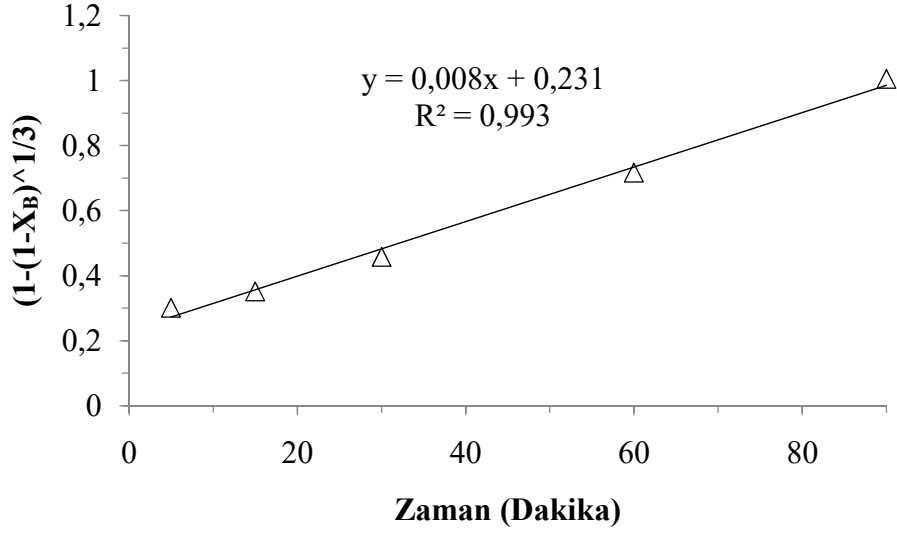
Sabit boyutlu tanecikler için difüzyon modellerine en yüksek uyumu gösteren veri setinin lineer regresyon analiz örnekleri Şekil 4.15, 16, 17’de verilmiştir. Verilerin kimyasal reaksiyon kontrollü olmasının muhtemelen oluşan hidrojen bağlarından dolayı olduğu düşünülmüştür.



**Şekil 4.15:** Verilerin film difüzyon modeline uyumu (pH=8,5, 300 rpm, 15 g/l, 30 °C).



Şekil 4.16: Verilerin kül filmi difüzyon modeline uyumu (pH=8,5, 300 rpm, 15 g/l, 30 °C).

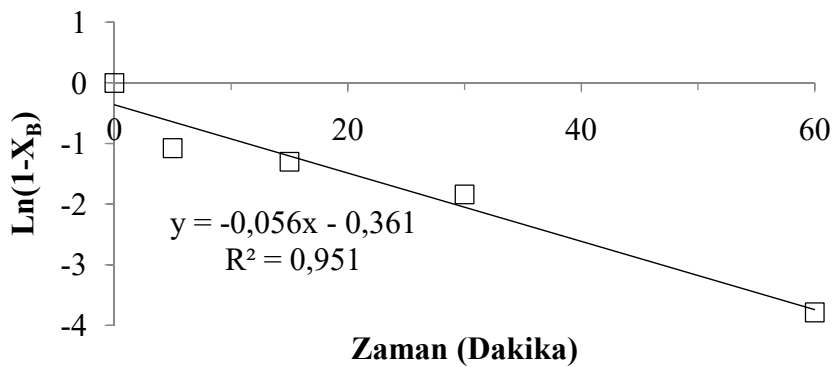


Şekil 4.17: Verilerin kimyasal reaksiyon modeline uyumu (pH=8,5, 300 rpm, 15 g/l, 30 °C).

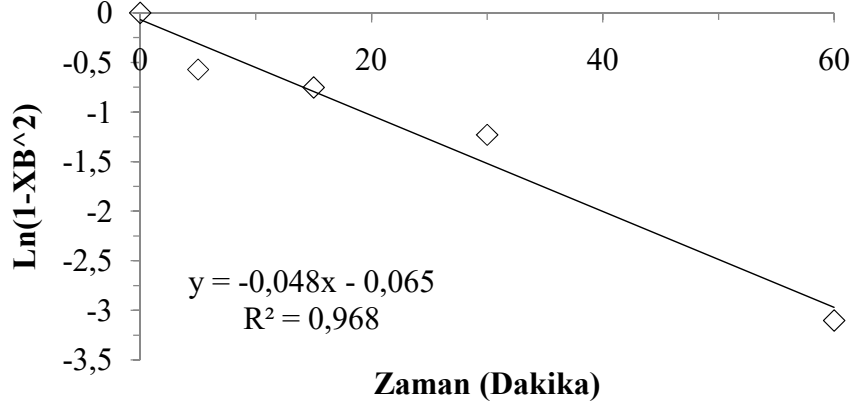
**Tablo 4.3:** Bor gideriminin difüzyon analizi (Sonsuz çözelti hacmi modeli için) (Atık su hacmi 500 ml).

Parametre				Film Difüzyon $\ln(1 - X_B) = -kt$	Partikül Difüzyon $\ln(1 - X_B^2) = -kt$
pH	Sıcaklık (°C)	Ca(OH) <sub>2</sub> (g/l)	Karıştırma Hızı (rpm)	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
1,00	30	15	300	0,764	<b>0,834</b>
2,50	30	15	300	0,861	0,847
4,00	30	15	300	0,825	<b>0,881</b>
5,32	30	15	300	0,879	<b>0,913</b>
7,00	30	15	300	0,877	<b>0,937</b>
8,5	30	15	300	0,951	<b>0,968</b>
5,42	30	15	150	0,855	0,839
5,38	30	15	225	0,860	<b>0,931</b>
5,40	30	15	375	0,824	<b>0,880</b>
5,46	20	15	300	0,869	<b>0,921</b>
5,47	40	15	300	0,670	<b>0,752</b>
5,44	50	15	300	0,628	<b>0,697</b>
5,5	30	10	300	<b>0,035</b>	<b>0,035</b>
5,64	30	12	300	0,873	<b>0,894</b>
5,52	30	20	300	0,886	<b>0,934</b>
5,50	30	25	300	0,823	<b>0,898</b>

Sonsuz çözelti hacmi modeli için geliştirilen film ve partikül difüzyon modellerinin lineer regrasyon analiz örnekleri Şekil 18, 19'da verilmiştir.



**Şekil 4.18:** Verilerin film difüzyon modeline uyumu (pH=8,5, 300 rpm, 15 g/l, 30 °C).



**Şekil 4.19:** Verilerin partikül difüzyon modeline uyumu (pH=8,5, 300 rpm, 15 g/l, 30 °C).

#### 4.1.6 Kalsiyum Hidroksitle Bor, Sülfat ve Toplam Arsenik (III) Arıtımının Merkezi Kompozit Deneysel Tasarımı

Kalsiyum hidroksitle bor, sülfat ve toplam arsenik (III) gideriminde en uygun regrasyon modelini bulmak için bir dizi deney yapılmıştır. Doğrusal, doğrusal artı kareler, doğrusal artı etkileşim ve tam ikinci dereceden denklem yaklaşımları için yapılan analizler Tablo 4.4'te verilmiştir. Matriks için deneysel parametreler pH (1-9), kalsiyum hidroksit miktarı (2,5-12,5 g/500 ml), sıcaklık (20-60 °C), karıştırma hızı (300 rpm) ve süre 150 dakika bor kinetik deneylerinden seçilmiştir. Bor için sürenin 150 dakika seçilmesinin sebebi 40 ve 50 °C sıcaklıklarda bu sürenin sonuna kadar bor arıtımının devam etmesidir. Optimizasyon için güven düzeyi program tarafından %95 olarak seçilmiştir ( $p < 0.05$ ). İstatistiksel analiz için yanıt bor, sülfat ve toplam arsenik (III) giderim yüzdeleridir. Geliştirilen istatistiksel modelin güvenilirliğini, parametrelerin bireysel ve etkileşim etkilerini kontrol etmek için kontrol parametresi olarak p değerleri (olasılık sabitleri) kullanılmıştır (Kavak, 2009). Genel olarak, öğrenci testi-t'nin büyüklüğü ne kadar büyük ve p'nin değeri ne kadar küçükse, karşılık gelen katsayı terimi o kadar anlamlıdır (Kavak, 2009). Elde edilen analiz sonuçları (yanıtlar) Tablo 4.5'de verilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi bor giderim yüzedeleri %43,16-87,94 aralığında değişirken, sülfat giderimi %0-43,84 aralığında değişmektedir ve toplam arsenik (III) giderimi ise %92,75-100 aralığında değişmektedir. Tablo 4.4'den görülebileceği gibi lineer, lineer+kare, lineer+etkileşim ve tam quadratik model yaklaşımları incelendiğinde yanıtın en iyi tahmin edilmesi tam quadratik bağıntısı yaklaşımı ile elde edilmiş ve bu nedenle regrasyon modelleri bu yaklaşıma göre verilmiştir. Deneylerde kalsiyum hidroksit için optimizasyon parametreleri ve seviyeleri belirlenirken bor giderim kinetik deneylerinden elde edilen ideal şartlar dikkate alınmıştır. Çözelti



başlangıç pH'sının, sıcaklığın, kalsiyum hidroksit miktarının ve zamanın bor arıtımında etkili olduğu görülmüştür. Karıştırma hızının çok fazla etkili olmadığı saptanmıştır. Bu nedenle borun yanı sıra sülfat ve arseniğin arıtımının optimizasyonu bor arıtım şartları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Optimizasyonda kalsiyum hidroksit için sürenin 150 dk seçilmesinin sebebi bu zamana kadar bor arıtımının yüksek sıcaklıklarda devam etmesidir. R-Sq değerinin yüksek çıkması parametre sayısının yeterli olduğunu gösterir.

**Tablo 4.4:** Farklı analiz bağıntıları için matris verilerinin korelasyon katsayısı.

Model bağıntıları	R-Sq (%)	R-Sq (ayarlanmış)(%)
<b>Lineer</b>		
Bor	57,61	46,04
Sülfat	6,61	0,00
Toplam arsenik (III)	23,25	2,32
<b>Lineer+Kare</b>		
Bor	75,73	57,53
Sülfat	23,15	0,00
Toplam arsenik (III)	78,0	61,49
<b>Lineer+Etkileşim</b>		
Bor	58,81	27,91
Sülfat	18,08	0,00
Toplam arsenik (III)	25,09	0,00
<b>Tam Quadratik</b>		
Bor	76,93	35,40
Sülfat	34,61	0,00
Toplam arsenik (III)	79,83	43,52

Bor, sülfat, ve toplam arsenik (III) için deneysel arıtım verimleri Tablo 4.5'de ve Anova analizi Tablo 4.6'da verilmiştir. Genel regresyon modeli aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$\% (\text{Giderim}) = b + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1X_1 + b_5X_2X_2 + b_6X_3X_3 + b_7X_1X_2 + b_8X_1X_3 + b_{10}X_2X_3 + b_{11}X_1X_2X_3 \quad (4.1)$$

Burada b parametreleri (b, b1, b2, ....bn) model sabitleridir. X terimleri (X1, X2,....Xn) ise kodlanmış faktörlerdir.

**Tablo 4.5:** Kalsiyum hidroksit ile bor, toplam arsenik (III) ve sülfat gideriminin optimizasyonu için deneysel matriks ve yanıtlar (500 ml, 300 rpm, 150 dk).

Sıra	Parametreler			Yanıtlar			Tahmin		
	pH	Ca(OH) <sub>2</sub> (g/500 ml)	Sıcaklık (°C)	Bor (%)	Sülfat (%)	Toplam arsenik (III)(%)	Bor (%)	Sülfat (%)	Toplam arsenik (III)(%)
1	3	5	30	66,37	32,03	98,39	64,04	22,19	97,59
2	7	5	30	66,37	43,84	99,93	62,54	30,15	98,54
3	3	10	30	69,91	38,69	100,00	77,25	21,49	99,98
4	7	10	30	76,99	9,93	99,95	80,17	13,14	100,00
5	3	5	50	66,98	41,81	100,00	64,14	22,71	98,95
6	7	5	50	66,98	16,89	99,95	59,97	18,20	99,12
7	3	10	50	70,45	39,04	100,00	74,62	36,84	100,00
8	7	10	50	72,19	22,09	100,00	74,87	16,04	99,94
9	1	7,5	40	67,27	6,32	100,00	64,19	22,54	100,00
10	9	7,5	40	60,38	10,03	100,00	62,94	9,69	100,00
11	5	2,5	40	43,16	17,31	92,75	51,23	30,01	94,45
12	5	12,5	40	87,94	23,95	98,36	79,34	27,14	97,66
13	5	7,5	20	82,62	0,00	98,74	80,60	10,82	99,32
14	5	7,5	60	73,93	9,16	100,00	75,40	14,23	100,00
15	5	7,5	40	72,44	17,27	100,00	71,96	33,16	100,00

**Tablo 4.6:** Kalsiyum hidroksit ile bor, sülfat ve toplam arsenik (III) gideriminin optimizasyonunda anova analizi (Tam quadratik analiz).

Terim	Bor			Sülfat			Toplam arsenik (III)		
	Sabit	T	P	Sabit	T	P	Sabit	T	P
Sabit	46,2799	0,584	0,584	-96,7763	-0,517	0,627	75,3177	5,423	0,003
pH	4,7731	0,506	0,635	21,3903	0,959	0,382	1,0129	0,612	0,567
D	6,8049	0,852	0,433	0,6052	0,032	0,976	3,7796	2,697	0,043
T	-0,9663	-0,429	0,686	3,8792	0,729	0,499	0,3530	0,894	0,412
pH-pH	-0,5246	-0,863	0,428	-1,0653	-0,742	0,492	-0,0291	-0,273	0,796
D-D	-0,2669	-0,686	0,523	-0,1836	-0,20	0,850	-0,1964	-2,879	0,035
T-T	0,0151	0,622	0,561	-0,0516	-0,898	0,410	-0,0027	-0,641	0,550
pH-D	0,2204	0,385	0,716	-0,8149	-0,603	0,573	-0,0386	-0,385	0,716
pH-T	-0,0334	-0,233	0,825	-0,1558	-0,461	0,664	-0,0097	-0,386	0,716
D-T	-0,0273	-0,239	0,821	0,1484	0,549	0,607	-0,0080	-0,396	0,708

Sabit: Model sabiti, T: Öğrenci testi, P: Güvenilebilirlik sabiti (%95, p<0,05)

pH:pH, D:Dozaj (g/500 ml), T: Sıcaklık ( °C)

Bor için yapılan regresyon analizi, parametrelerin etkisinin istatistiksel olarak önemsiz olduğunu göstermiştir. Parametre değişikliği düşük değerden yüksek değere yükseltildiğinde yanıt üzerindeki etkisinin dar olması istatistiksel olarak önemsiz veya anlamsız sonuçların ortaya çıktığını düşündürmektedir. Sülfat giderimi için program bütün parametrelerin istatistiksel olarak anlamsız olduğunu göstermiştir. Arsenik giderimi için anlamlı faktörler program tarafından model sabiti, katı miktarı ve katı-katı etkileşimi olarak rapor edilmiştir. Genel regresyon modelleri aşağıdaki gibi önerilebilir.

$$\text{Bor giderimi (\%)} = 46,2799 + 4,7731 \cdot \text{pH} + 6,8049 \cdot \text{Katı} - 0,9663 \cdot \text{Sıcaklık} - 0,5246 \cdot \text{pH} \cdot \text{pH} - 0,2669 \cdot \text{Katı} \cdot \text{Katı} + 0,0151 \cdot \text{Sıcaklık} \cdot \text{Sıcaklık} + 0,2204 \cdot \text{pH} \cdot \text{Katı} - 0,0334 \cdot \text{pH} \cdot \text{Sıcaklık} - 0,0273 \cdot \text{Katı} \cdot \text{Sıcaklık} \quad (4.2)$$

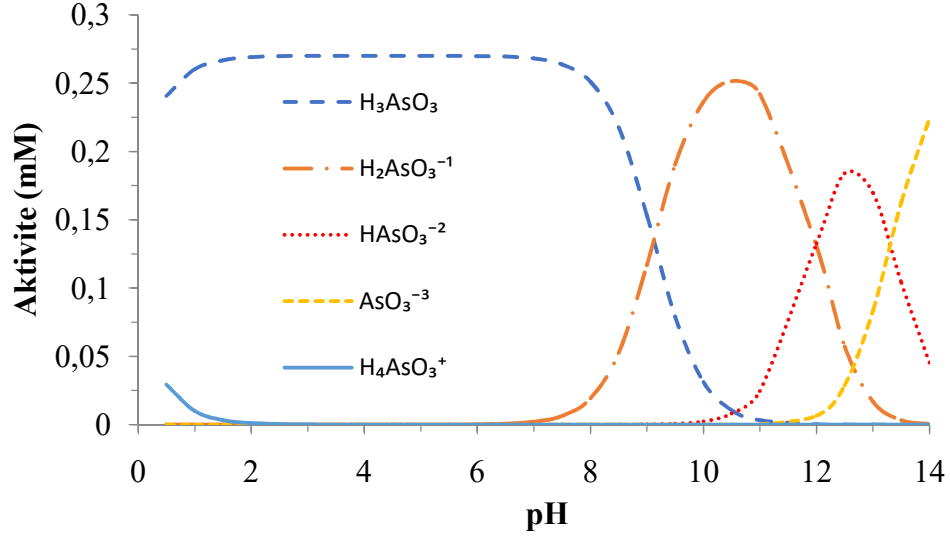
$$\text{Sülfat giderimi (\%)} = -96,7763 + 21,3903 \cdot \text{pH} + 0,6052 \cdot \text{Katı} + 3,8792 \cdot \text{Sıcaklık} - 1,0653 \cdot \text{pH} \cdot \text{pH} - 0,1836 \cdot \text{Katı} \cdot \text{Katı} - 0,0516 \cdot \text{Sıcaklık} \cdot \text{Sıcaklık} - 0,8149 \cdot \text{pH} \cdot \text{Katı} - 0,1558 \cdot \text{pH} \cdot \text{Sıcaklık} + 0,1484 \cdot \text{Katı} \cdot \text{Sıcaklık} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \text{Toplam arsenik (III) giderimi (\%)} = & 75,3177 + 1,0129 \cdot \text{pH} + 3,7796 \cdot \text{Katı} + 0,3530 \cdot \\ \text{Sıcaklık} - & 0,0291 \cdot \text{pH} \cdot \text{pH} - 0,1964 \cdot \text{Katı} \cdot \text{Katı} - 0,0027 \cdot \text{Sıcaklık} \cdot \text{Sıcaklık} - \\ & 0,0386 \cdot \text{pH} \cdot \text{Katı} - 0,0097 \cdot \text{pH} \cdot \text{Sıcaklık} - 0,0080 \cdot \text{Katı} \cdot \text{Sıcaklık} \end{aligned} \quad (4.4)$$

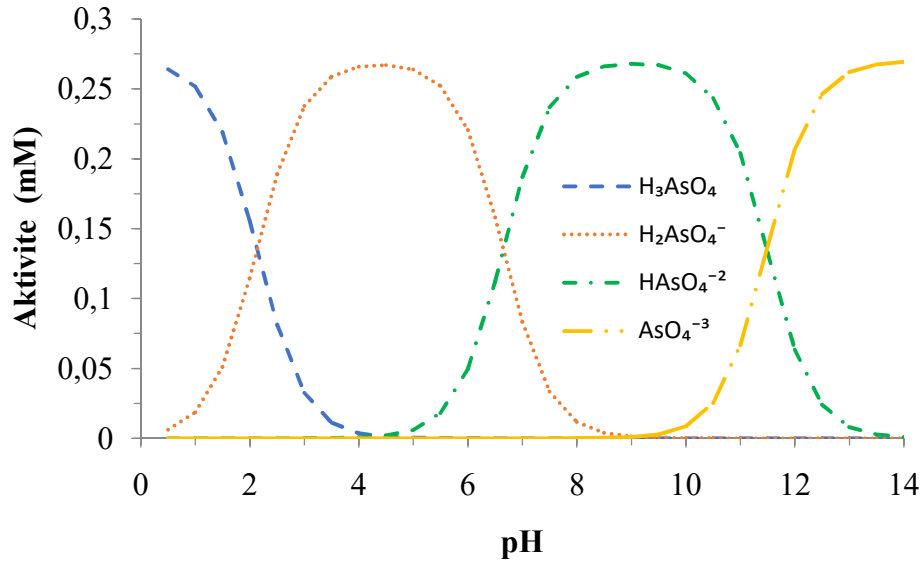
Burada, pH: atık su başlangıç pH'sı, Katı: kalsiyum hidroksit miktarı (g/500 ml), Sıcaklık: başlangıç atık su sıcaklığı (°C).

Arsenik moleküllerinin atık su ortamında başlangıç türlerinin bilinmesi arıtım mekanizmalarının açıklanmasına ışık tutacaktır. Ball ve Nordstrom (1991) tarafından rapor edilen arsenik moleküllerinin ayrışma sabitleri kullanılarak aşağıdaki Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 çizilmiştir (Ball & Nordstrom, 1991). Arsenik giderim verimleri çok yüksek olduğundan arsenik (III) ve arsenik (V) molekül türlerinin etkisi belirlenememiştir. Toplam arsenik (III) giderim verimleri % 92,75-100 aralığında değiştiğinden kalsiyum hidroksitle giderimde arsenik molekül türünün etkisi belirlenememiştir. Ancak % 92,75 giderim deneysel matriksten (Tablo 4.5) görülebileceği gibi en düşük kalsiyum hidroksit miktarı olan 2,5 g değerinde elde edilmiş ve diğer kalsiyum hidroksit miktarlarında arsenik giderim verimleri % 98,36-100 aralığında gerçekleşmiştir. Herhangibir pH etkisi ciddi olarak arsenik için görülmemiştir. Arsenik (III ve V) için aktivite hesapları Ek-1'de verilmiştir.

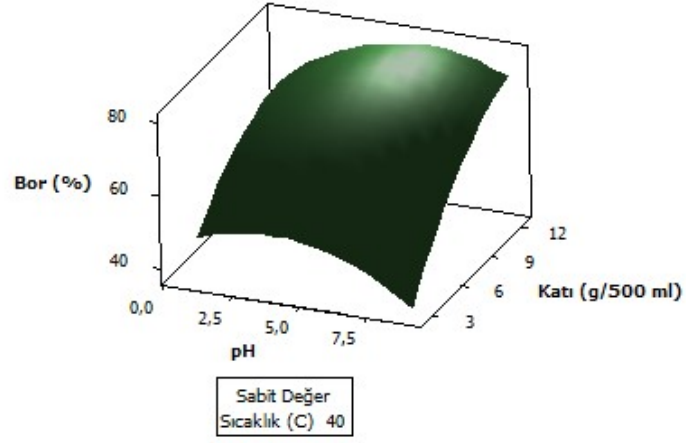
Bor, sülfat ve arsenik arıtımı için yüzey grafikleri Şekil 4.22-30'da verilmiştir. Şekil 4.22'te görüldüğü gibi pH 5 civarında ve 12,5 g/500 ml dozlarda bor giderimi artmıştır. Şekil 4.23'de pH 5 civarında ve sıcaklık 20 °C civarında bor giderimi artmıştır. Şekil 4.24'den, yüksek kalsiyum hidroksit miktarlarında bor giderimi artmış ve sıcaklıktan etkilenmemiştir. Sülfat giderimi pH 5 civarında ve 12,5 g/500 ml kalsiyum hidroksit miktarında artmıştır (Şekil 4.25). Sülfat giderimi pH 5 ve 40 °C değerlerinde artmıştır (Şekil 4.26). Şekil 4.27'den sülfat giderimi 40°C ve 12,5 g/500 mL dozlarda artmıştır. Arsenik giderimi, pH 9 ve 7,5 g/500 ml dozajda artmıştır (Şekil 4.28). Şekil 4.29'e göre, arsenik giderme pH 7,5 ve 40 °C'de artmıştır. 7,5 g/500 ml katı ve 40 °C sıcaklıkta arsenik giderimini artmıştır (Şekil 4.30). Sülfat ve arseniğin daha düşük oranda giderilmesi kalsiyum hidroksitin selektivitesine bağlamıştır.



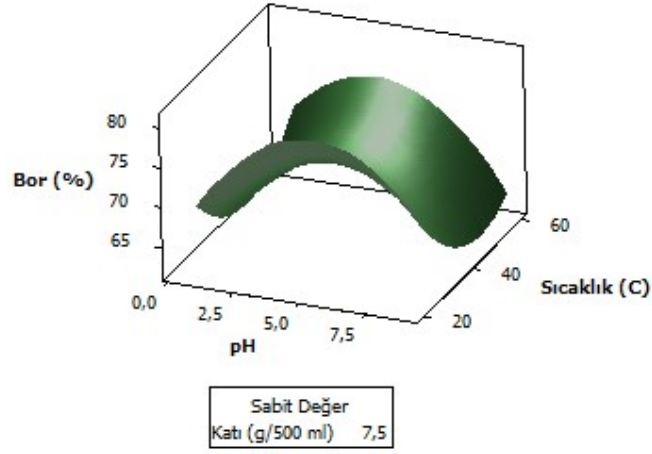
**Şekil 4.20:** Arsenik (III) moleküllerinin 0,27 mM konsantrasyonu için çözelti ortamındaki türlerinin aktivitesinin pH ile değişimi (I:4,67 mS, 25 °C).



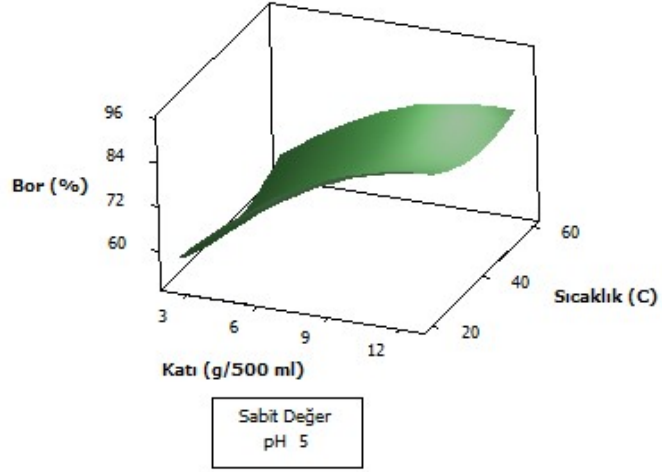
**Şekil 4.21:** Arsenik (V) moleküllerinin 0,27 mM konsantrasyonu için çözelti ortamındaki türlerinin aktivitesinin pH ile değişimi (I:4,67 mS, 25 °C).



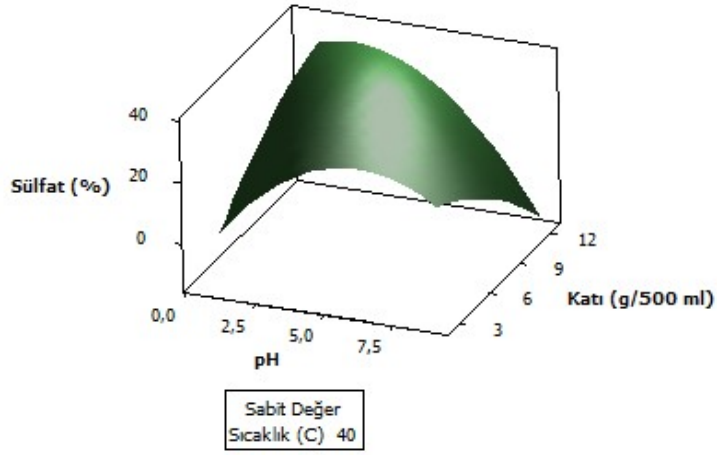
Şekil 4.22: Kalsiyum hidroksitle bor giderimine pH-katı miktarı etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).



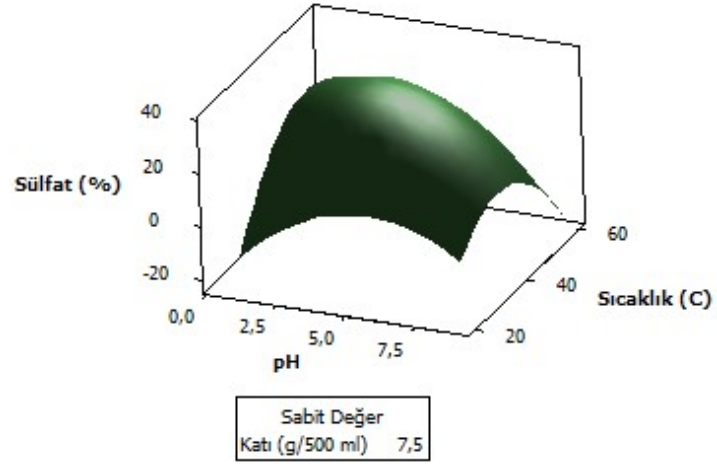
Şekil 4.23: Kalsiyum hidroksitle bor giderimine pH-sıcaklık etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).



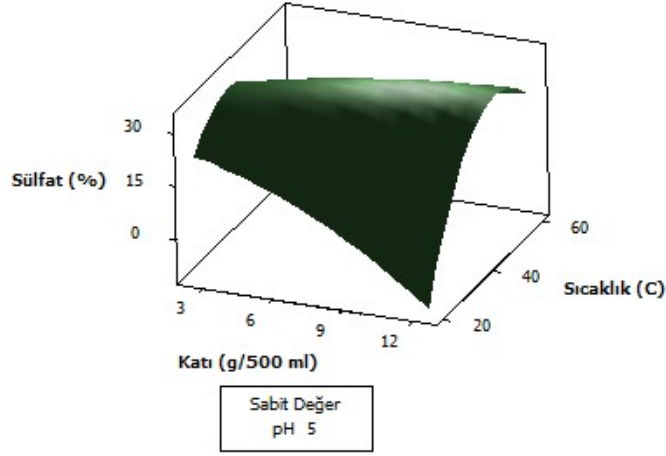
Şekil 4.24: Kalsiyum hidroksitle bor giderimine sıcaklık-katı miktarı etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).



Şekil 4.25: Kalsiyum hidroksitle sülfat giderimine pH-katı miktarı etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).

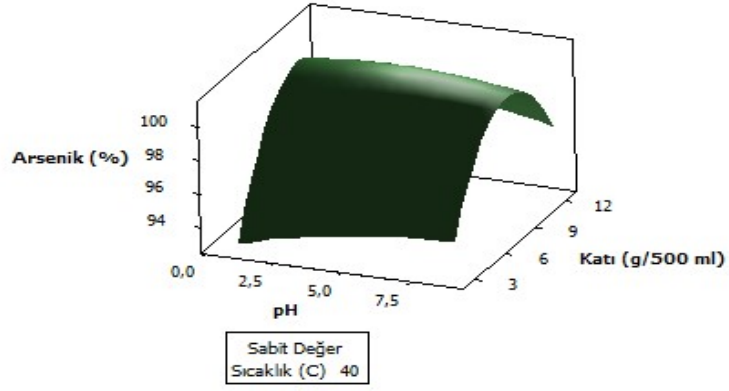


**Şekil 4.26:** Kalsiyum hidroksitle sülfat giderimine pH-sıcaklık etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).

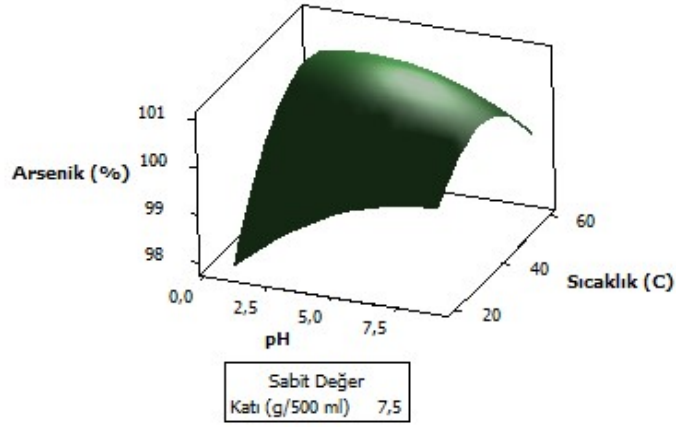


**Şekil 4.27:** Kalsiyum hidroksitle sülfat giderimine katı miktarı-sıcaklık etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).

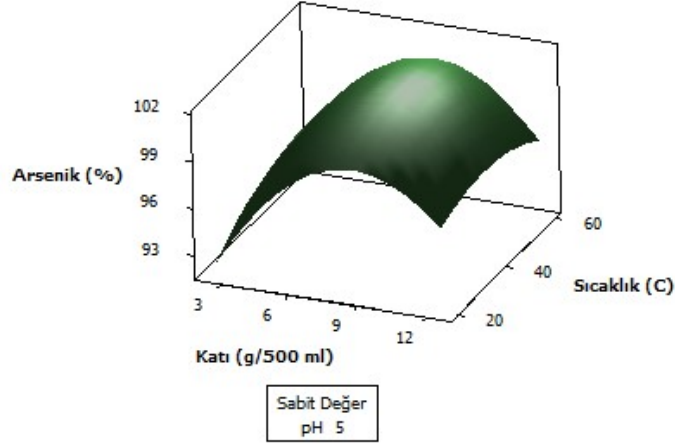




Şekil 4.28: Kalsiyum hidroksitle arsenik giderimine pH-katı miktarı etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).



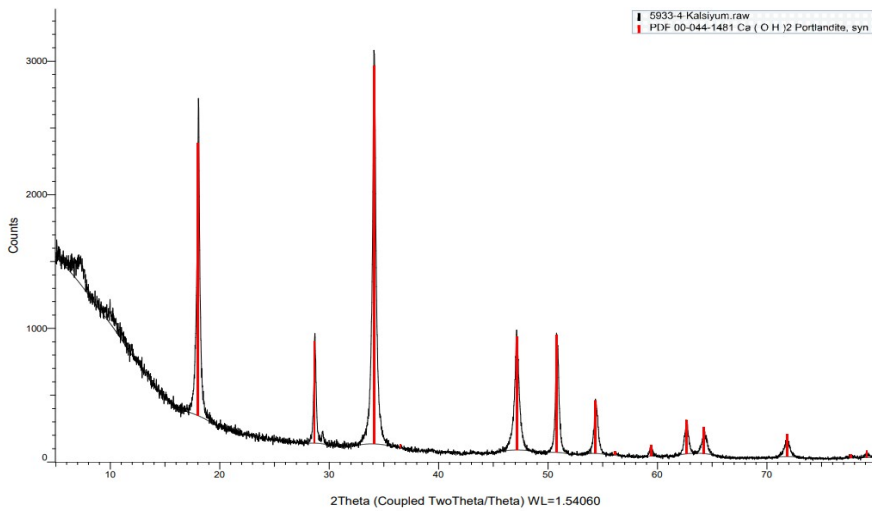
Şekil 4.29: Kalsiyum hidroksitle arsenik giderimine pH-sıcaklık etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).



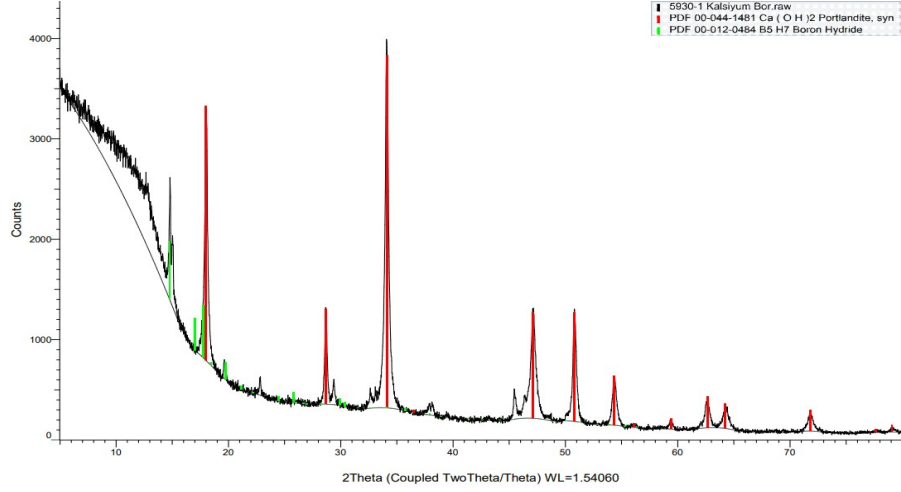
**Şekil 4.30:** Kalsiyum hidroksitle arsenik giderimine sıcaklık-katı miktarı etkisi (500 ml, 300 rpm, 150 dk).

#### 4.1.7 Kalsiyum Hidroksit ile Bor, Toplam Arsenik (III) ve Sülfat Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra XRD Analizleri

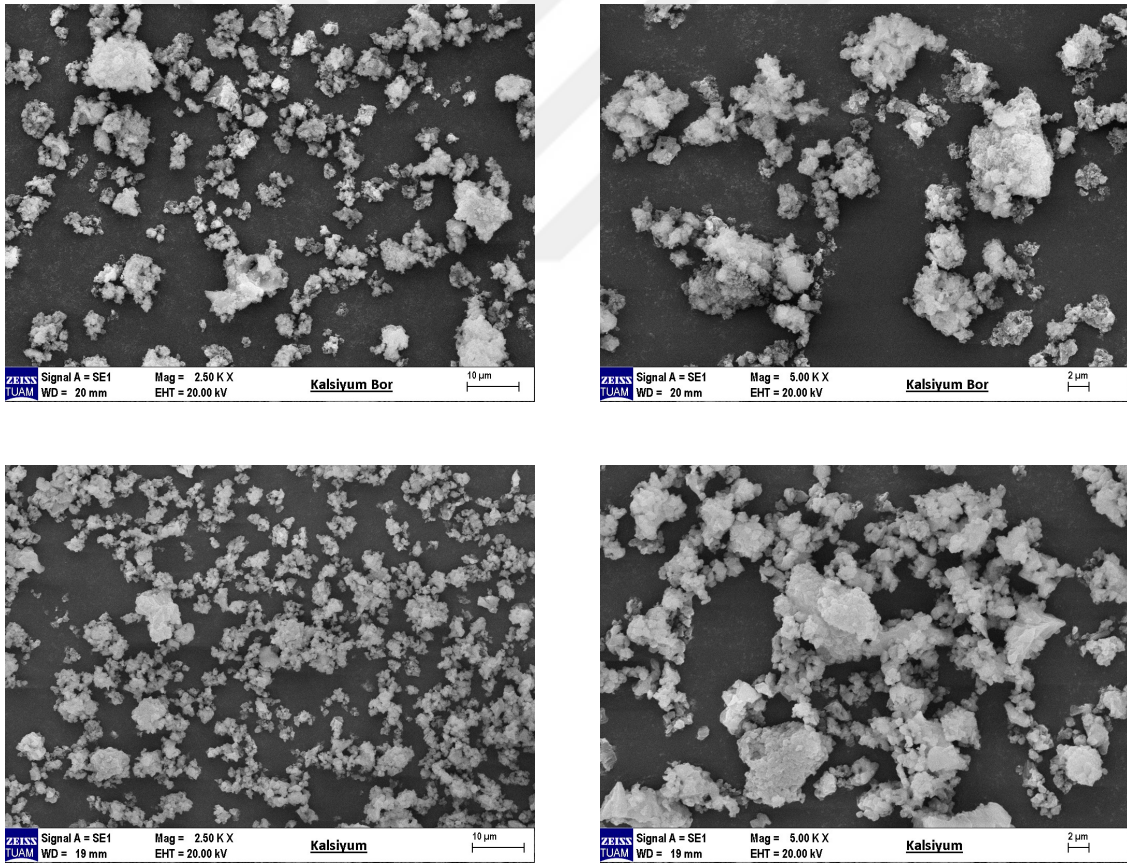
Kalsiyum hidroksitle atık suyu arıtmadan önce ve sonra XRD grafikleri Şekil 4.31-32’de verilmiştir. Grafiklerde yeni bir pikin oluşmaması kalsiyum hidroksitle bor, sülfat ve arseniğin yeni bir kristal oluşturmadığına işaret etmiştir. Sadece  $B_5H_7$  molekülü tespit edilmiştir. Kalsiyum hidroksitin adsorpsiyondan önce ve sonra çekilmiş SEM görüntüleri Şekil 4.33’de verilmiştir. Kalsiyum hidroksitin muhtemelen kapalı por yapısında olmasından dolayı SEM grafiklerinde porlar açık bir şekilde gözlenmemiştir.



**Şekil 4.31:** Saf kalsiyum hidroksitin XRD grafiği.



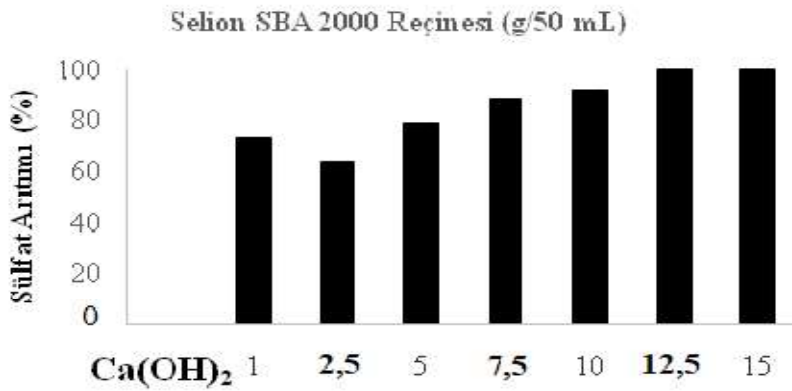
**Şekil 4.32:** Bor, sülfat ve arsenik adsorplanmış kalsiyum hidroksitin XRD grafiği (Doğal pH (5,88), 20 g, 200 rpm, 21,7 °C, 500 ml, 150 dk).



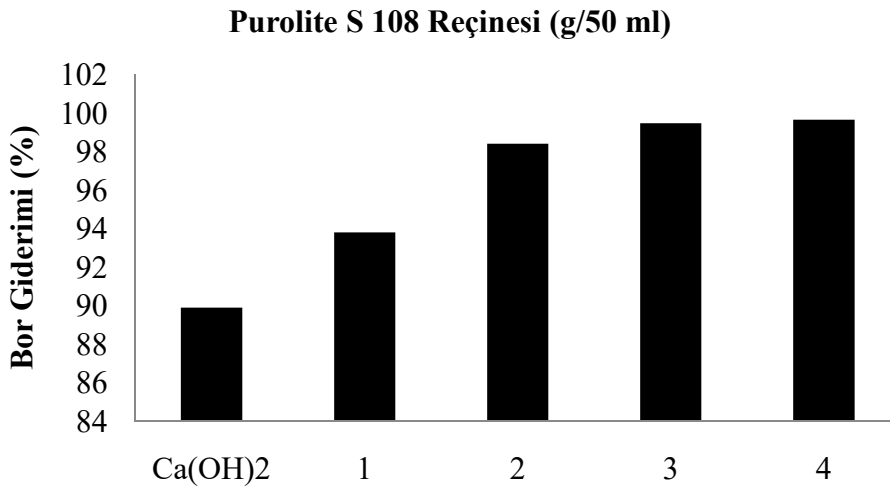
**Şekil 4.33:** Adsorpsiyondan önce ve sonra kalsiyum hidroksitin SEM analizi (Kalsiyum Bor: Adsorpsiyondan sonra kalsiyum hidroksit, Kalsiyum: Saf Kalsiyum hidroksit).

#### 4.1.8 Reçinelerle Kalsiyum Hidroksit Arıtımından Sonra Kalan Bor ve Sülfatın Arıtımı

Kalsiyum hidroksitle arıtımdan sonra kalıntı sülfat ve bor sırasıyla Selion SBA 2000 bazık reçinesi ve Purolite S 108 bor reçineleri ile arıtılmıştır. Yapılan çalışmada her iki kirleticininde %100 olarak arıtıldığı görülmüştür ve bu sayede çevreye zararsız bir atık su çıkmıştır. Sonuçlar Şekil 4.34 ve 35’de verilmiştir. Kalsiyum hidroksit ile arıtımda hiç sülfat arıtılmazken bor %90 civarında arıtılmış ve kalıntı bor reçine ile daha sonra arıtılarak arıtım verimleri sunulmuştur. %90 giderim deşarj standartları için uygun değildir.



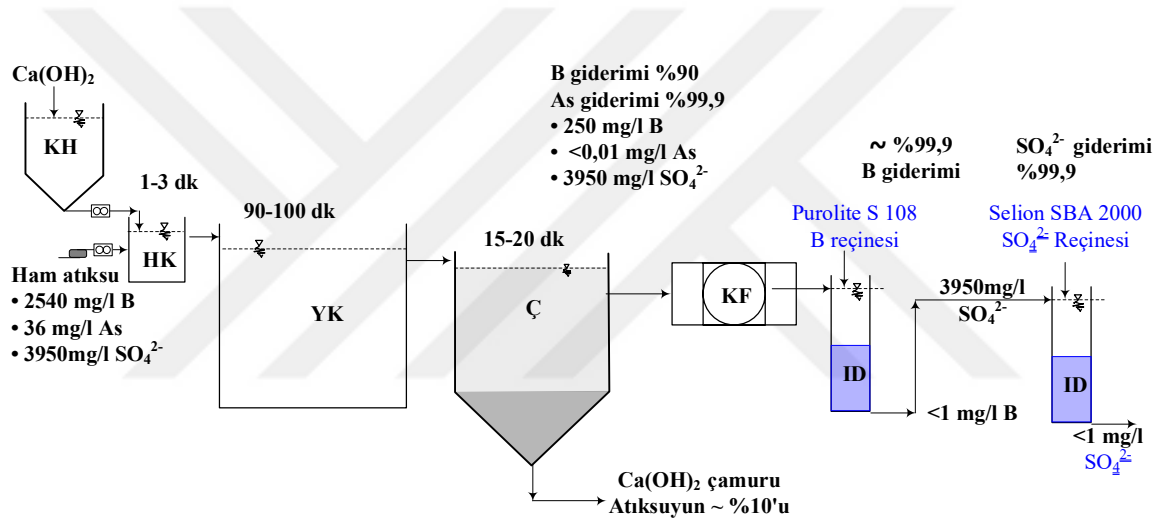
**Şekil 4.34:** Kalıntı sülfat giderimi (Kalsiyum hidroksitle ile giderim şartları: Başlangıç sülfat 3956 mg/l, pH=5,58, 15 °C, 200 rpm, 15 g/l kalsiyum hidroksit, 150 dk, 500 ml ve sülfatın reçine ile giderim şartları: başlangıç sülfat 3956 mg/l, pH=8, 20 °C, 200 rpm, 24 saat).



**Şekil 4.35:** Kalıntı bor giderimi (Kalsiyum hidroksitle ile giderim şartları: pH=5,58, 15 °C, 200 rpm, 15 g/l kalsiyum hidroksit, 150 dakika, 500 ml, bor 2451 mg/l, ve borun reçine ile giderim şartları: pH=8, 20 °C, 200 rpm, 3,5 saat, bor 248 mg/l).

#### 4.1.9 Ca(OH)<sub>2</sub> ile Bor, Arsenik ve Sülfat Giderme Prosesi

Kalsiyum hidroksit ile borik asit fabrikası atık sularından borun, arseniğin ve sülfatın giderimi ile ilgili olarak önerilen proses akım şeması Şekil 4.36'da verilmiştir. Bor, kalsiyum hidroksit uygulanarak fizi-kimyasal arıtma yöntemi ile %90 mertebesinde giderilerek 250 mg/l B konsantrasyonuna kadar düşürülebilmesine rağmen, hala alıcı su ortamlarına deşarj edilebilecek kaliteye ulaşmamıştır. Bu yüzden kaba filtrasyondan sonra bor reçenesi ile arıtılması gerekir. Ayrıca, kalsiyum hidroksit uygulamasının sülfat giderimine etkisinin olmadığı tesbit edilmiştir. İyon değiştirme yöntemiyle bor gideriminden sonra sülfatın da iyon değiştirme yöntemiyle etkili şekilde arıtılabildiği ortaya konmuştur.



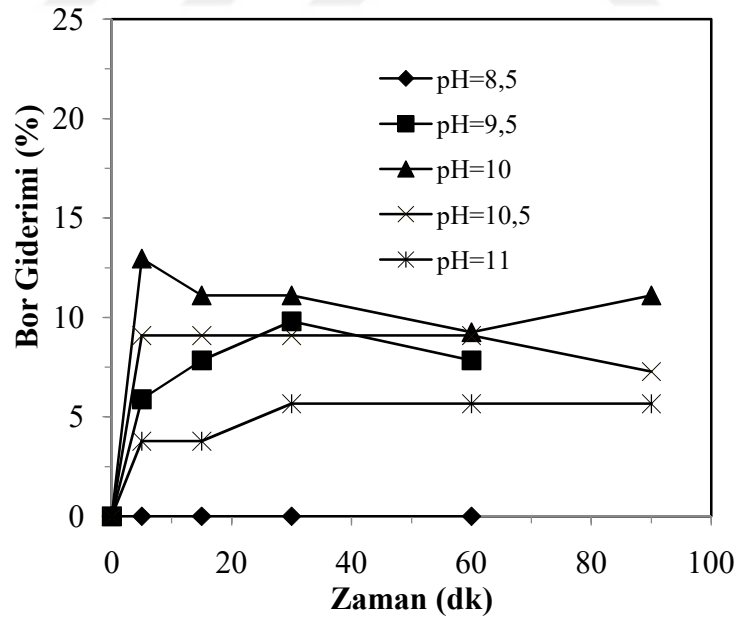
Şekil 4.36: Ca(OH)<sub>2</sub> ile B, As ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> giderme prosesi (KH: Kireç hazırlama tankı, HK: Hızlı karıştırma tankı, YK: Yavaş karıştırma tankı, Ç: Çöktürme tankı, KF: Kaba filtrasyon, ID: iyon değiştirme kolonu).

#### 4.2 Magnezyum Hidroksit ile Kesikli Reaktörde Bor Giderimi Çalışmaları

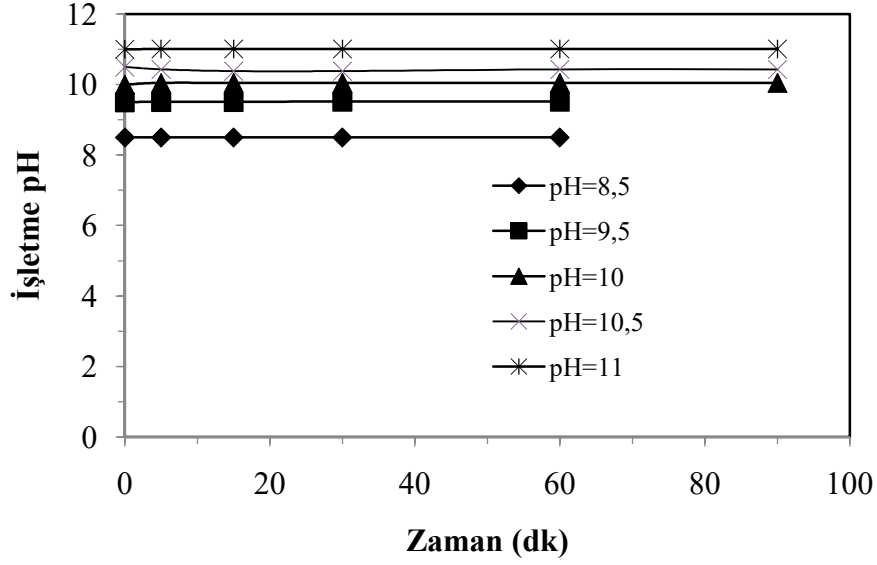
##### 4.2.1 pH Etkisi

Yapılan birkaç çalışmada bor gideriminin çeşitli metal hidroksitlerle gerçekleştirilebileceği ve bu adsorbent maddelerin yüksek konsantrasyondaki atık sulara uygulanabileceği rapor edilmiştir (Bektaş, Öncel, Akbulut, & Dimoglo, 2004; Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016; Özmetin & Korkmaz, 2019; Korkmaz, Özmetin, Özmetin, Çalgan, & Ziyank, 2022). Bu çalışmada Emek Borik Asit Fabrikası atık suyundan bor giderimi magnezyum hidroksit kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada bağımsız değişkenler pH (8,5, 9,5, 10, 10,5, 11),

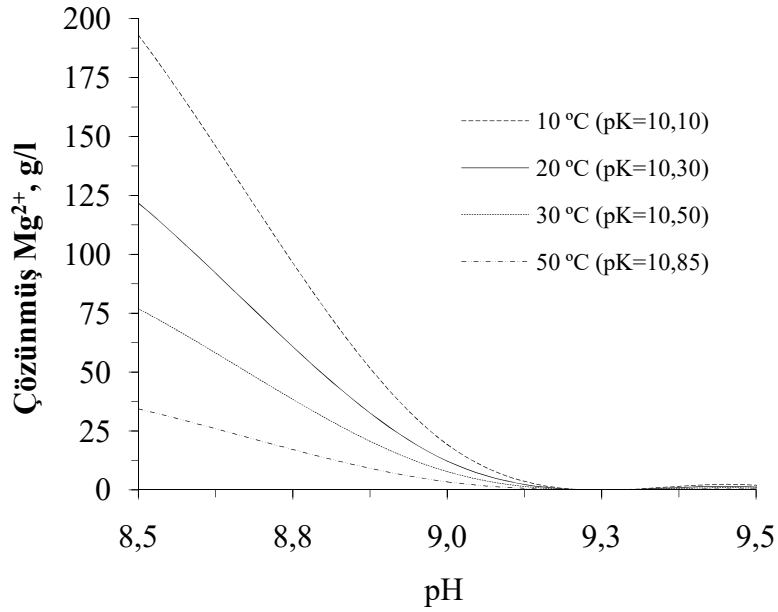
magnezyum hidroksit miktarı (20 g/l), sıcaklık (30 °C), atık su hacmi 500 ml ve karıştırma hızı (300 rpm) olarak incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.37’de verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi optimum pH 10 olarak belirlenmiştir. pH 8,5 değerinde herhangi bir giderim olmamış ve 10 değerinin üzerinde arıtım verimi düşmüştür. Çözeltilerin işletme pH değerleri Şekil 4.38’de verilmiştir. Şekil 4.39’de magnezyumun pH’a bağlı olarak çözünürlüğü göz önüne alındığında, pH 9,2’den sonra hemen tüm magnezyumun Mg(OH)<sub>2</sub> formunda olduğu, pH düştükçe çözünen kısmın arttığı görülmektedir. Magnezyumun etkili bir adsorbent olabilmesi için Mg(OH)<sub>2</sub> formunda olması gerekir, çünkü çözülmüş Mg<sup>2+</sup> kationunun arıtma prosesine esaslı bir etkisi olamaz. Maksimum giderim verimi yaklaşık %13 civarında elde edilmiştir. Yapılan bir çalışmada magnezyum oksitin bor ile reaksiyonunun pH 10 civarında aktive edildiği rapor edilmiştir (García-Soto&Camacho, 2006). Şekildende görülebileceği gibi, pH 8,5-11 aralığında magnezyum hidroksitin borlu çözeltilerde hiç çözünmediği ve bu nedenle ortam pH değerlerinin hiç değişmediği tespit edilmiştir. Bununla birlikte kapasitenin düşük olması zayıf yüzey yükünden (zeta potansiyelinden) ileri gelebileceğini düşündürmektedir. Zamana karşı giderim verimleri tablo olarak EK-2’de verilmiştir.



**Şekil 4.37:** Magnezyum hidroksitle bor giderimine pH etkisi (Magnezyum hidroksit miktarı 20 g/l, sıcaklık 30 °C, atık su hacmi 500 ml ve karıştırma hızı 300 rpm).



**Şekil 4.38:** Magnezyum hidroksitle bor gideriminde başlangıç pH'larının işletme pH değerlerine etkisi (Magnezyum hidroksit miktarı 20 g/l, sıcaklık 30 °C, atık su hacmi 500 ml ve karıştırma hızı 300 rpm).

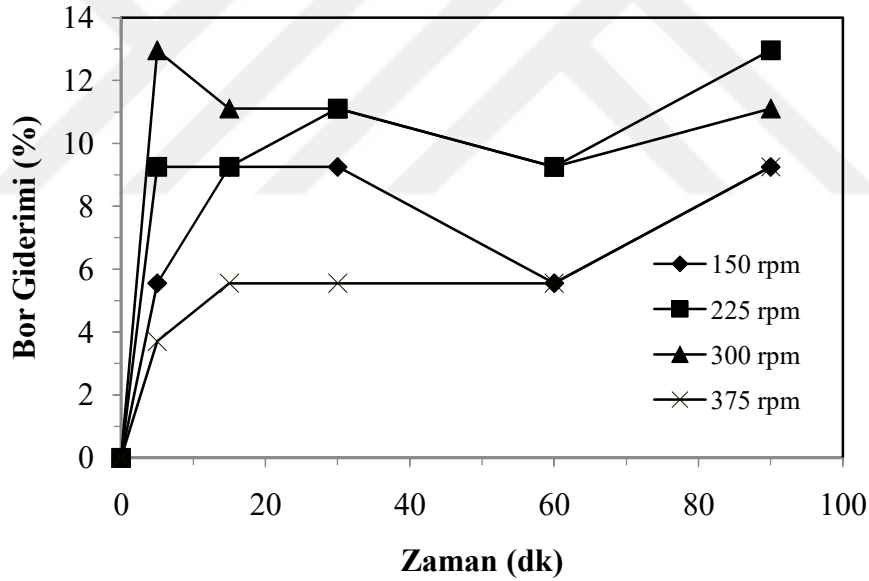


**Şekil 4.39:** Çözelti pH değerine bağlı olarak magnezyum iyonunun farklı sıcaklıklardaki maksimum çözünürlük konsantrasyonları (Sentetik çözelti için).

#### 4.2.2 Karıştırma Hızı Etkisi

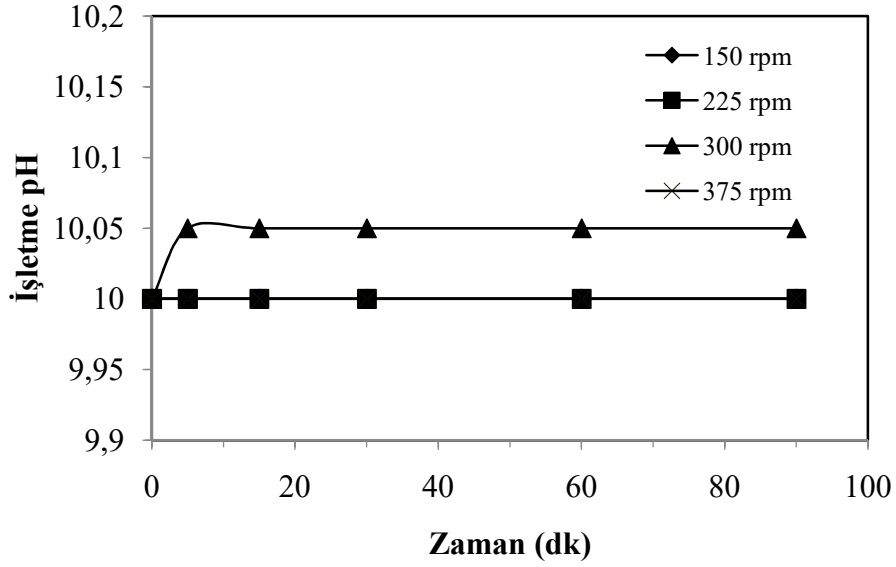
Karıştırma hızları adsorpsiyon, iyon değişimi, kimyasal reaksiyonlar ve elektrokoagülasyon, koagülasyon gibi sistemlerde reaksiyonu tetiklemek için ve difüzyon

dirençlerini aşmak için ayarlanması gereken parametrelerden bir tanesidir. Magnezyum hidroksitle bor giderimine karıştırma hızı etkisi pH (10), sıcaklık (30 °C), katı (20 g/l) ve karıştırma hızı (150, 225, 300, 375 rpm) değerlerinde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 4.40'da gösterilmiştir. Elde edilen verilerden optimum karıştırma hızının 300 rpm olduğu bulunmuştur ve giderim veriminin en çok %13 civarında olduğu saptanmıştır. Bor gideriminin 300 rpm karıştırma hızlarında daha yüksek ve 375 rpm karıştırma hızında daha düşük olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni olarak borun magnezyum hidroksit üzerine fiziksel bağlandığı ve yüksek karıştırma hızlarında hem kesme kuvveti hemde geri çözünme ile tekrar çözelti faza geçtiği tahmin edilmektedir. İşletme pH değerleride ölçülmüştür (Şekil 4.41). İşletme pH değerleri başlangıç pH'sı olan 10 değerinde sabit kalmıştır buda magnezyum hidroksitin çözünürlüğüne karıştırma hızının etkili olmadığını göstermiştir. Zamana karşı giderim verimleri tablo olarak EK-2'de verilmiştir.



**Şekil 4.40:** Magnezyum hidroksitle bor giderimine karıştırma hızı etkisi (Magnezyum hidroksit miktarı 20 g/l, 30 °C, pH 10, 500 ml atık su hacmi).

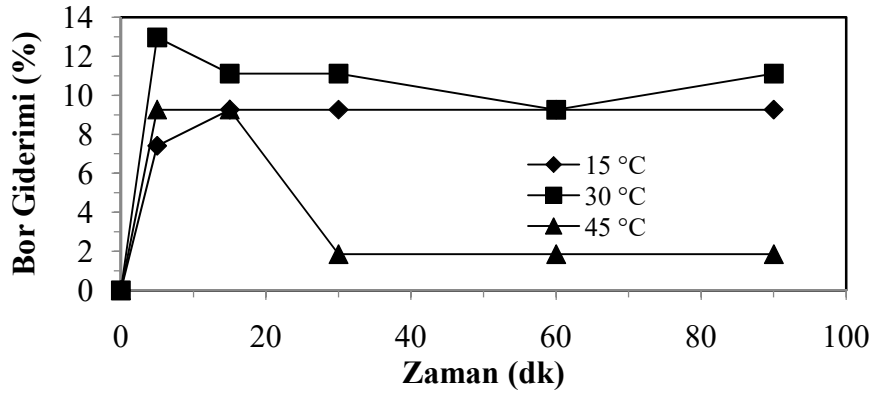




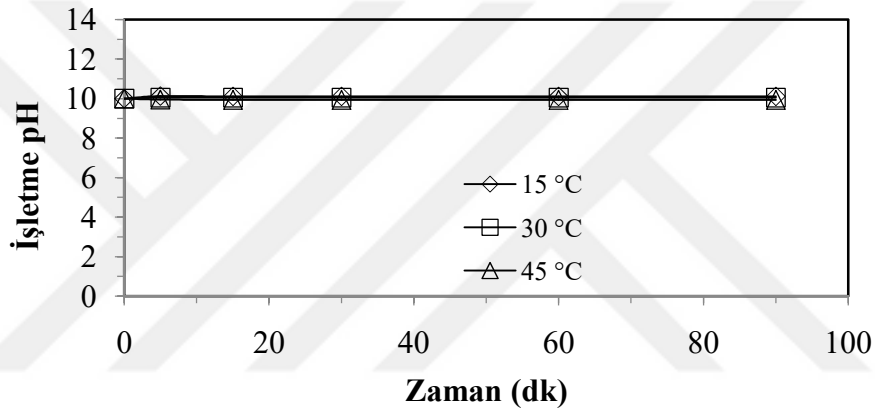
**Şekil 4.41:** Magnezyum hidroksitle bor gideriminde karıştırma hızının işletme pH'larına etkisi (Magnezyum hidroksit miktarı 20 g/l, 30 °C, pH 10, 500 ml atık su hacmi).

#### 4.2.3 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın bazı kimyasal reaksiyonların veya adsorpsiyon proseslerinin aktivasyon enerji eşik seviyelerinin aşılmasında etken bir rol oynadığı ve kapasitelerin artırılmasında etkili olduğu birçok adsorpsiyon çalışmasında rapor edilmiştir (Özmetin & Kocakerim, 2018; Volkan & Özmetin, 2022). Magnezyum hidroksit ile bor giderimine sıcaklık etkisi pH 10, karıştırma hızı 300 rpm, magnezyum hidroksit miktarı 20 g/l ve sıcaklık 15, 30, 45 °C değerlerinde çalışılmıştır. Bu değerler ön denemelerden elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.42 ve 4.43'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlardanda görülebileceği gibi optimum sıcaklık 30 °C olarak belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda verimin yüksek olması prosesin egzotermik olduğunu göstermiştir. Elektrokoagülasyonla üretilen alüminyum hidroksitle bor gideriminin sıcaklık artışı ile arttığı (Yılmaz, 2009), reaktörde yerinde üretilen alüminyum hidroksitle bor gideriminin azaldığı rapor edilmiştir (Korkmaz, Özmetin, Özmetin, & Ziyanak, 2020). Optimum sıcaklığın gerçek işletme koşullarına uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Veriler Ek-2'de verilmiştir.



Şekil 4.42: Magnezyum hidroksitle bor giderimine sıcaklığın etkisi (pH 10, 300 rpm, 500 ml atık su hacmi, magnezyum hidroksit miktarı 20 g/l).

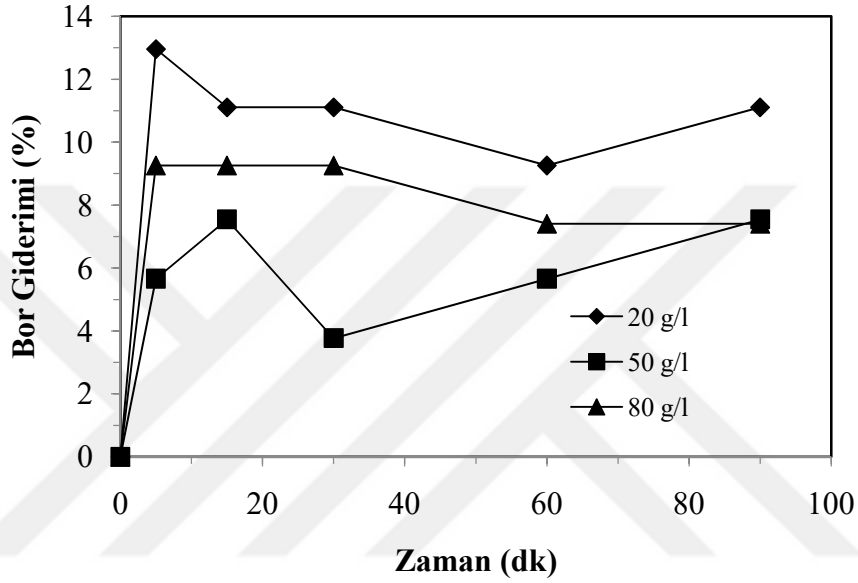


Şekil 4.43: Magnezyum hidroksitle bor gideriminde sıcaklığın işletme pH'larına etkisi (pH 10, 300 rpm, 500 ml atık su hacmi, magnezyum hidroksit miktarı 20 g/l).

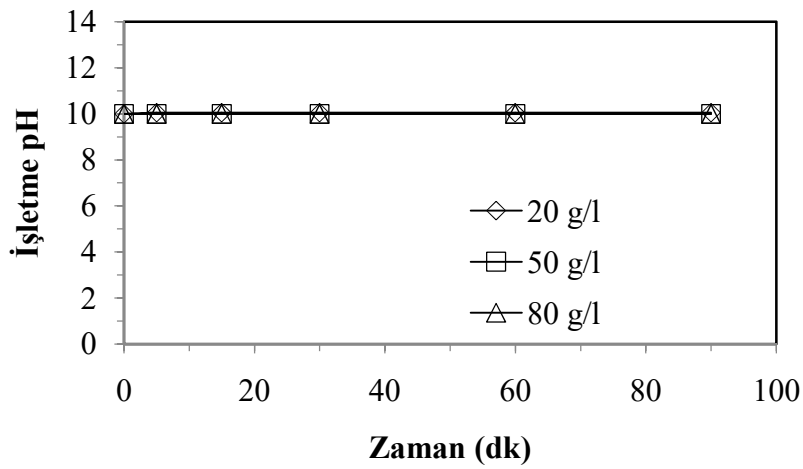
#### 4.2.4 Magnezyum Hidroksit Miktarı Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında yüksek verimlerin genellikle yüksek adsorbent miktarlarında bulunduğu rapor edilmiştir (Boncukcuoğlu, Yılmaz, Kocakerim, & Çopur, 2004; Ganguli & Agarwal, 2012; Volkan & Özmetin, 2022). Bu nedenle bu çalışmada kirletici konsantrasyonu ile birlikte diğer parametrelerde göz önüne alınarak adsorbent miktarı optimize edilmiştir. Yapılan çalışmada magnezyum hidroksit miktarı üzerine bor adsorpsiyonuna etki eden parametreler 20, 50, 80 g/l magnezyum hidroksit miktarı, pH=10, 300 rpm karıştırma hızı, 500 ml atık su hacmi ve 30 °C sıcaklık olarak araştırılmıştır. Elde edilen verilerden optimum katı miktarı 20 g/l olarak tespit edilmiştir. Ancak, her ne kadar 20 g/l değeri biraz fazla giderim sağlasada 20, 50 ve 80 g/l dozajlardaki giderim verimleri birbirine çok yakın elde edilmiştir. Bu durum yine

konsantrasyon ve adsorbent yüzeyi arasındaki denge ile ilişkilendirilebilir (Öztürk & Köse, 2008; Kavak, 2009; Özmetin, Aydın, Korkmaz, Kocakerim & Özmetin, 2009; Özmetin & Korkmaz, 2019). İşletme pH değerleri ölçülmüş ve magnezyum hidroksit artışı ile çözelti pH değerlerinin değişmediği bulunmuştur bu da katı miktarının pH ve çözünürlük üzerinde etkili olmadığını göstermiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.44 ve 4.45'te verilmiştir. Zamana karşı giderim verimleri tablo olarak EK-2'de verilmiştir.



Şekil 4.44: Magnezyum hidroksit miktarının bor giderimine etkisi (pH 10, 30 °C, 300 rpm, 500 ml Atık su hacmi).



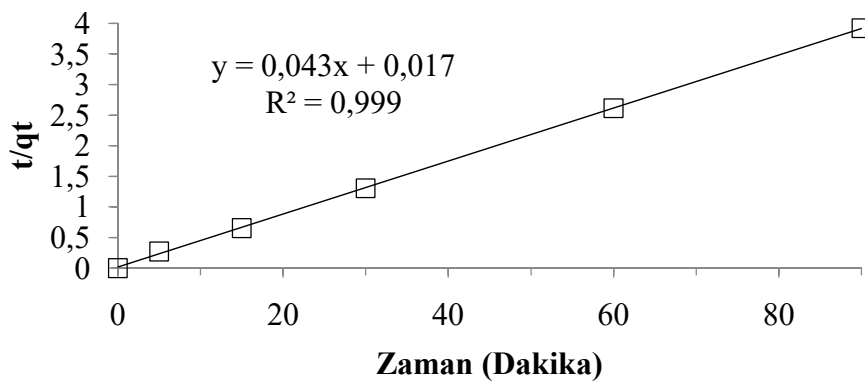
Şekil 4.45: Magnezyum hidroksit miktarının bor gideriminde işletme pH'larına etkisi (pH 10, 30 °C, 300 rpm, 500 ml Atık su hacmi).

#### 4.2.5 Magnezyum Hidroksitle Bor Gideriminin Kinetik Analizi

Magnezyum hidroksitle bor gideriminde reaksiyon mertebesi için yalancı birinci ve yalancı ikinci merteye reaksiyon modellerinin uygulanmasının daha uygun olacağına karar verilmiştir. Çünkü giderim verimleri salınım göstermektedir. Bununla birlikte yalancı birinci merteye reaksiyon modelinde denge konsantrasyonlarının zaman zaman bir önceki zamandaki konsantrasyondan daha yüksek çıkmasından dolayı uygulanamamıştır. Yalancı ikinci merteye kinetik modelinin sonuçları Tablo 4.7’de verilmiştir. Kinetik analizi için en yüksek uyumu gösteren veri setinin lineer analizi Şekil 4.46’de verilmiştir.

**Tablo 4.7:** Bor gideriminin kinetik analizi (500 ml atık su hacmi).

Parametre		Yalancı ikinci merteye kinetik model $t/qt=(1/qe^2k_2)+(t/qe)$				
pH	Mg(OH) <sub>2</sub> (g/l)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma (rpm)	Seyreltme (Kat)	k	R <sup>2</sup>
9,5	20	30	300	0	0,735	0,985
10,0	20	30	300	0	1,925	0,985
10,5	20	30	300	0	0,040	0,982
11,0	20	30	300	0	0,048	0,993
10,0	20	30	150	0	0,058	0,878
10,0	20	30	225	0	0,019	0,949
10,0	20	30	375	0	0,0105	0,871
10,0	20	15	300	0	0,108	0,999
10,0	20	45	300	0	0,054	0,985
10,0	50	30	300	0	0,048	0,893
10,0	80	30	300	0	0,206	0,995



**Şekil 4.46:** Verilerin yalancı ikinci merteye modeline uyumu (pH 10, 300 rpm, 20 g/l, 15 °C).

#### 4.2.6 Magnezyum Hidroksitle Bor, Sülfat ve Toplam Arsenik (III) Gideriminin Merkezi Kompozit Tasarımla Optimizasyonu

Deneysel sonuçların optimizasyonu, atık su arıtımı veya üretim için uygulanan proseslerin gerçek işleyişi için genellikle önemlidir. Minitab programı bu amaçla kullanılabilir ve yanıt yüzeyi, faktöriyel, Taguchi ve merkezi kompozit tasarımı analizleri için araçlara sahiptir. Merkezi kompozit tasarım analizine imkan veren yanıt yüzey metodu, daha geniş deneysel uzay çerçevesi olan simetrik deneysel tasarım yöntemidir. Emet borik asit üretim tesisi atık sularına 15 bağımsız çalışma ile merkezi kompozit tasarım yöntemi uygulanmıştır. Bu optimizasyon bölümünde pH, dozaj ve seyreltme miktarı gibi parametrelerin değerleri optimize edilmiştir. Merkezi kompozit tasarım, daha öncede bahsedildiği gibi faktöriyel, Taguchi veya klasik tek parametrelili çalışmalardan oldukça avantajlıdır. Tablo 4.8’de görüldüğü gibi optimizasyon verilerinin açıklanmasında lineer, lineer artı kareler, lineer artı etkileşim ve tam quadratik bağıntıların hangisinin magnezyum hidroksitle bor, sülfat ve arsenik giderimini açıkladığının araştırılması için yapılan analizde tam quadratik bağıntı yaklaşımının verileri daha iyi temsil ettiği sonucuna varılmıştır. Deneysel sonuçlar ve Anova analizi sırasıyla Tablo 4.9 ve 4.10’da verilmiştir. Bor, sülfat ve toplam arsenik (III) giderim verimlerine bakıldığında, bor için maksimum %43,93, sülfat için %51,79 ve arsenik için %100 giderim verimlerinin elde edildiği saptanmıştır. Deneysel magnezyum hidroksit için optimizasyon parametreleri ve seviyeleri belirlenirken bor giderim kinetik deneylerinden elde edilen ideal şartlar dikkate alınmıştır. Çözelti başlangıç pH’sının, sıcaklığın ve magnezyum hidroksit miktarının bor arıtımında nispeten etkili olduğu görülmüştür. Bu nedenle borun yanı sıra sülfat ve arsenik arıtım optimizasyonu bor arıtım şartları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Bor arıtımının çok yüksek olmaması sebebi ile atık suyun belirli oranlarda seyreltilerek optimizasyona parametre olarak eklenmiştir ve yüksek oranda bor giderim şartları aranmıştır. Bor giderimi için istatistiksel olarak bütün parametrelerin anlamsız olduğu sonucuna varılmıştır. Arsenik gideriminin optimizasyon verilerine bakıldığında parametrelerin etkilerinin istatistiksel olarak anlamsız olduğu saptanmıştır. Sülfat için model sabiti, pH ve pH-pH etkileşimi anlamlı olarak bulunmuştur. Elde edilen regrasyon modelleri aşağıda verilmiştir.

$$\text{Bor giderimi (\%)} = 48,9463 - 13,3468 \cdot \text{pH} - 0,033 \cdot \text{Katı} + 8,5249 \cdot \text{Seyreltme} + 1,1551 \cdot \text{pH} \cdot \text{pH} + 0,0116 \cdot \text{Katı} \cdot \text{Katı} - 0,091 \cdot \text{Seyreltme} \cdot \text{Seyreltme} - 0,1051 \cdot \text{pH} \cdot \text{Katı} - 0,7243 \cdot \text{pH} \cdot \text{Seyreltme} + 0,0678 \cdot \text{Katı} \cdot \text{Seyreltme} \quad (4.5)$$

$$\text{Toplam arsenik (III) giderimi (\%)} = 44,6189 + 3,9807 \cdot \text{pH} + 1,2167 \cdot \text{Katı} + 2,7049 \cdot \text{Seyreltme} + 0,0129 \cdot \text{H} \cdot \text{pH} - 0,0034 \cdot \text{Katı} \cdot \text{Katı} - 0,0185 \cdot \text{Seyreltme} \cdot \text{Seyreltme} - 0,0771 \cdot \text{pH} \cdot \text{Katı} - 0,1541 \cdot \text{pH} \cdot \text{Seyreltme} - 0,020 \cdot \text{Katı} \cdot \text{Seyreltme} \quad (4.6)$$

$$\text{Sülfat giderimi (\%)} = 1367,38 - 273,05 \cdot \text{pH} - 0,66 \cdot \text{Katı} - 0,84 \cdot \text{Seyreltme} + 13,67 \cdot \text{pH} \cdot \text{pH} + 0,01 \cdot \text{Katı} \cdot \text{Katı} + 0,04 \cdot \text{Seyreltme} \cdot \text{Seyreltme} \quad (4.7)$$

Burada, pH: atık suyun başlangıç pH'sı, Katı: magnezyum hidroksit miktarı (g/500 ml) ve Seyreltme: Atık suyun seyreltme oranıdır (Hacim:Hacim)

**Tablo 4.8:** Farklı analiz bağıntıları için matris verilerinin korelasyon katsayısı.

Model bağıntıları	R-Sq (%)	R-Sq (ayarlanmış)(%)
Linear		
Bor	36,64	19,36
Toplam arsenik (III)	35,20	17,53
Lineer+Kare		
Bor	43,46	4,56
Toplam arsenik (III)	43,25	0,69
Lineer+Etkileşim		
Bor	44,86	3,51
Toplam arsenik (III)	68,69	45,21
Tam Quadratik		
Bor	53,69	0,00
Toplam arsenik (III)	76,74	34,89

**Tablo 4.9:** Magnezyum hidroksitle bor, toplam arsenik (III) ve sülfat giderimi için deneysel matriks (30 °C, 500 mL, 300 rpm, 90 dk).

Parametreler			Yanıtlar			Tahmin		
pH	Mg(OH) <sub>2</sub> (g/500 mL)	Seyreltme (Hacim:Hacim)	Bor(%)	Sülfat (%)	Toplam Arsenik (III)(%)	Bor(%)	Sülfat (%)	Toplam Arsenik (III)(%)
9	20	5	6,54	0,00	92,92	21,99	4,8	94,71
11	20	5	25,23	0,00	99,08	30,05	5,5	98,57
9	40	5	25,23	0,00	100,00	23,11	3,6	99,09
11	40	5	15,89	0,00	100,00	26,97	4,3	99,86
9	20	15	35,51	0,00	100,00	37,41	4,4	100,00
11	20	15	15,89	0,00	100,00	30,99	5,1	100,00
9	40	15	43,93	0,00	100,00	52,09	3,2	100,00
11	40	15	43,93	0,00	100,00	41,46	3,9	98,26
8	30	10	43,93	48,73	100,00	38,87	42,66	99,10
12	30	10	43,93	51,79	100,00	36,31	44,06	100,00
10	10	10	43,93	0,00	98,82	31,81	-6,12	97,62
10	50	10	43,93	0,00	98,39	43,41	-8,52	99,29
10	30	0	21,50	0,00	96,78	12,13	-7,72	96,57
10	30	20	43,93	0,00	100,00	38,83	-7,72	99,90
10	30	10	43,93	0,00	100,00	32,97	-11,32	99,82

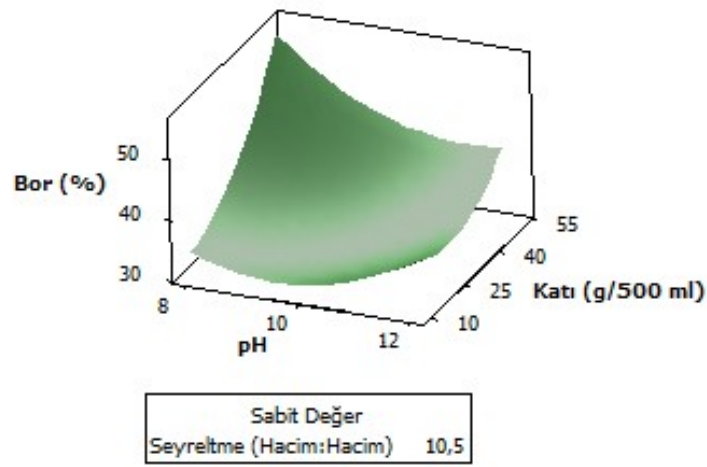
**Tablo 4.10:** Bor, sülfat ve toplam arsenik (III) giderimi için anova analizi (Tam quadratik).

Terim	Bor			Toplam arsenik (III)			Sülfat		
	Sabit	T	P	Sabit	T	P	Sabit	T	P
Sabit	48,9463	0,093	0,930	44,6189	0,823	0,448	1367,38	3,666	0,015
pH	-13,347	-0,142	0,892	3,9807	0,414	0,696	-273,05	-4,127	0,009
D	-0,033	-0,005	0,996	1,2167	1,931	0,111	-0,66	-0,153	0,884
S	8,5249	0,710	0,509	2,7049	2,198	0,079	-0,84	-0,099	0,925
pH-pH	1,1551	0,252	0,811	0,0129	0,027	0,979	13,67	4,228	0,008
D-D	0,0116	0,252	0,811	-0,0034	-0,714	0,507	0,01	0,342	0,746
S-S	-0,091	-0,448	0,673	-0,0185	-0,887	0,416	0,04	0,293	0,781
pH-D	-0,1051	-0,195	0,853	-0,0771	-1,398	0,221	-0,00	-0,000	1,000
pH-S	-0,7243	-0,673	0,531	-0,1541	-1,398	0,221	-0,00	-0,000	1,000
D-S	0,0678	0,630	0,557	-0,02	-1,814	0,129	0,00	0,000	1,000

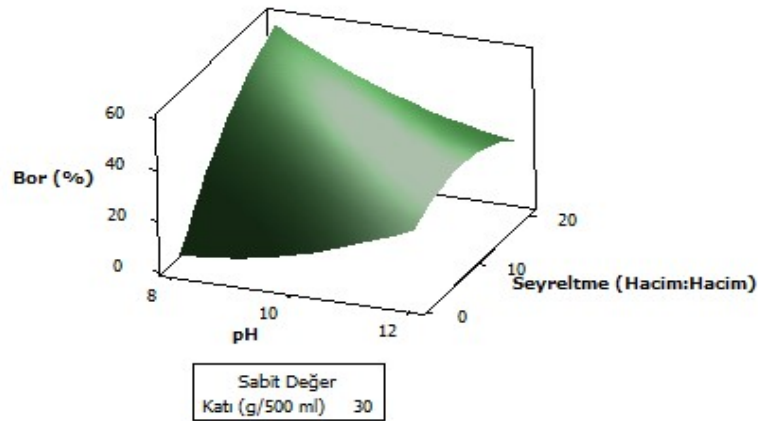
pH:pH, D: Dozaj (g/500 ml), S: Seyreltme (Hacim:Hacim)

Yüzey grafikleri Şekil 4.47-52'de verilmektedir. Şekil 4.47-49'de görüldüğü gibi bor giderimi pH=8 ve 50 g/500 ml miktarında maksimumdur. Bununla birlikte bor giderimi 20

kat seyreltme ve pH=8'de maksimumdur. 50 g/500 ml magnezyum hidroksit ve 20 kat seyreltme değerlerinde bor giderimi maksimumdur. Şekil 4.50-52'de magnezyum hidroksitle arsenik giderim verileri görülmektedir. Şekillerden arseniğin 50 g/500 ml magnezyum hidroksit miktarı ve pH=8, 20 kat seyreltme ve pH=8, 10 kat seyreltme ve 50 g/500 ml magnezyum hidroksit miktarlarında maksimuma ulaşmıştır. Arsenik molekül türleri yukarı bölümdeki aktivite-pH diyagramında verilmiştir (Şekil 4.3 ve 4.4). Magnezyum hidroksitle giderimde işletme pH değerleri başlangıç pH değerleri ile aynı kalmıştır. Magnezyum hidroksitle düşük konsantrasyondan dolayı arsenik verimi fazla çıkmıştır.

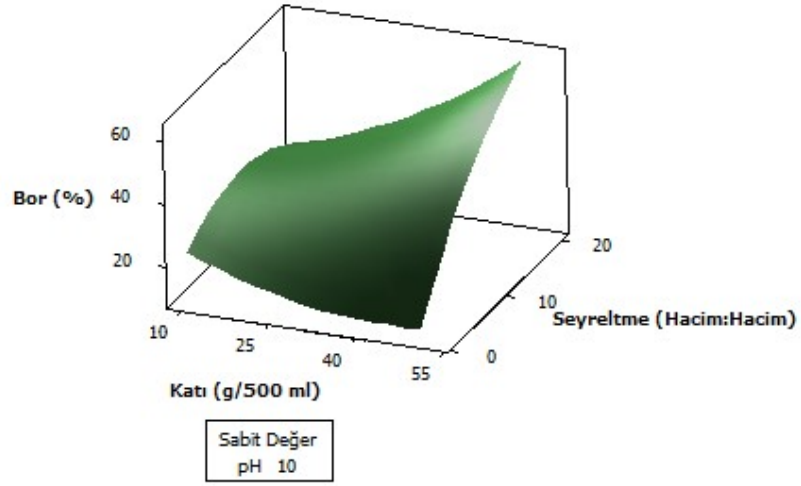


Şekil 4.47: Magnezyum hidroksitle bor giderimine Katı-pH etkisi (30 °C, 500 ml, 300 rpm, 90 dk).

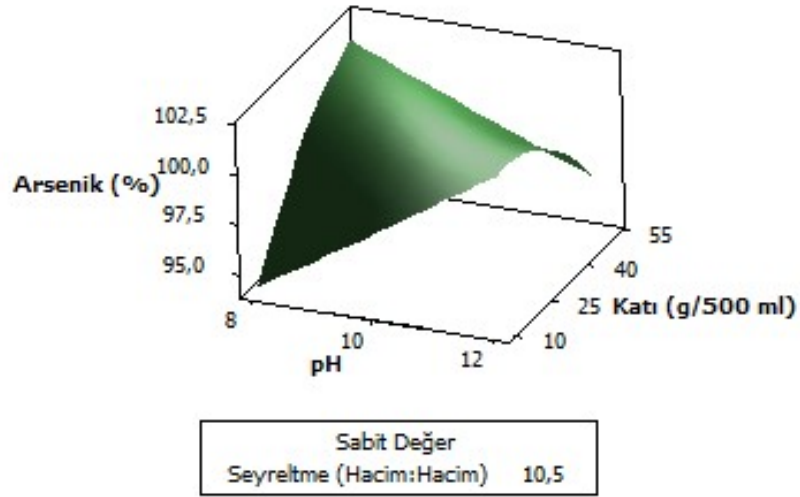


Şekil 4.48: Magnezyum hidroksitle bor giderimine seyreltme-pH etkisi (30 °C, 500 ml, 300 rpm, 90 dk).

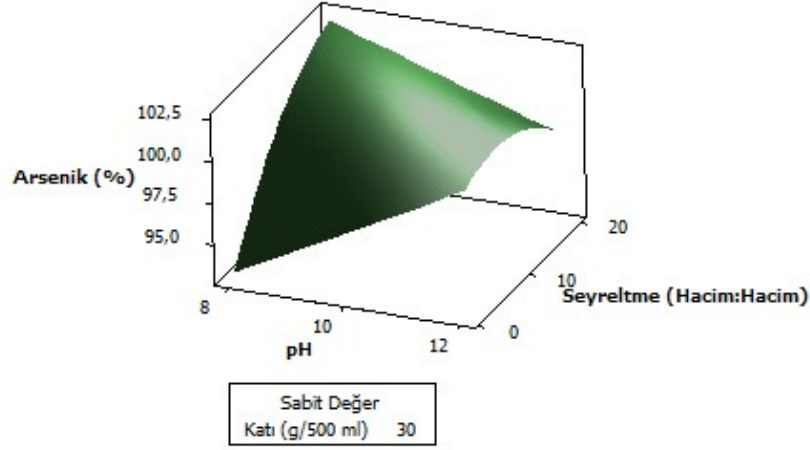




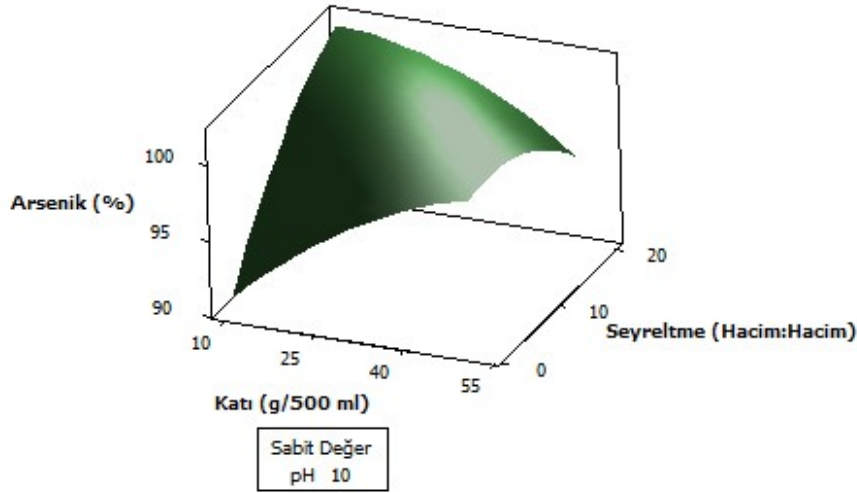
Şekil 4.49: Magnezyum hidroksitle bor giderimine seyreltme-katı etkisi (30 °C, 500 ml, 300 rpm, 90 dk).



Şekil 4.50: Magnezyum hidroksitle arsenik giderimine pH-katı etkisi (30 °C, 500 ml, 300 rpm, 90 dk).



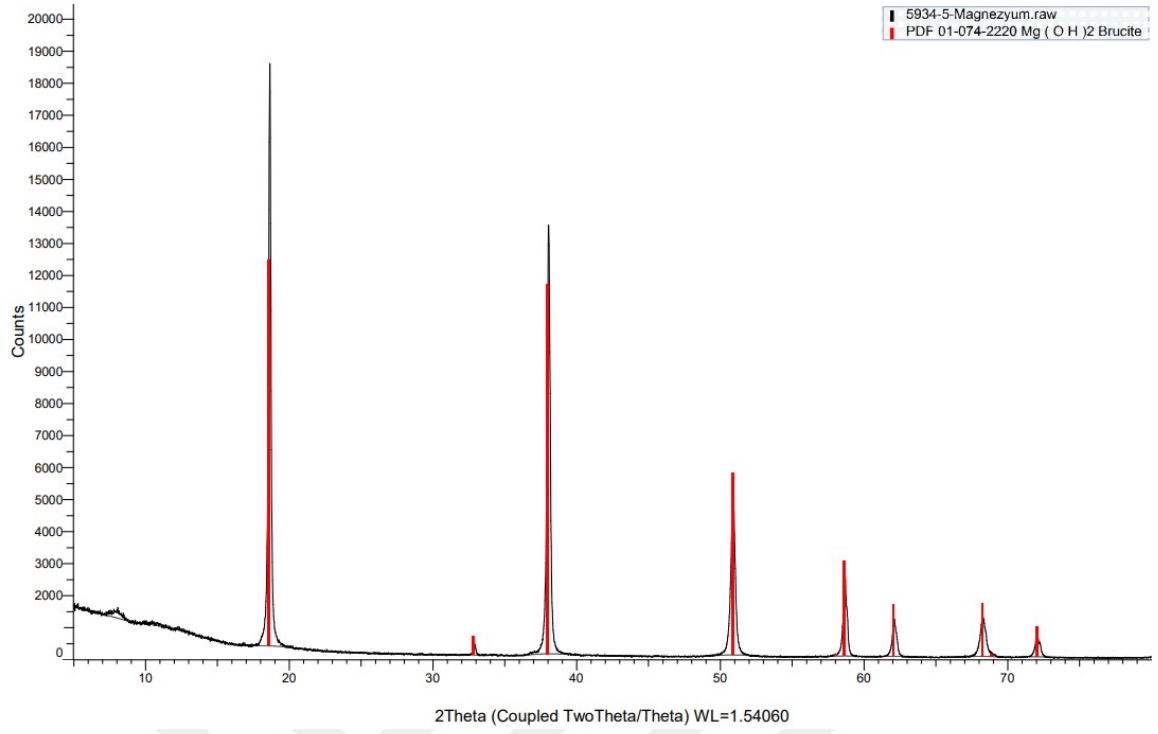
Şekil 4.51: Magnezyum hidroksitle arsenik giderimine pH-seyreltme etkisi (30 °C, 500 ml, 300 rpm, 90 dk).



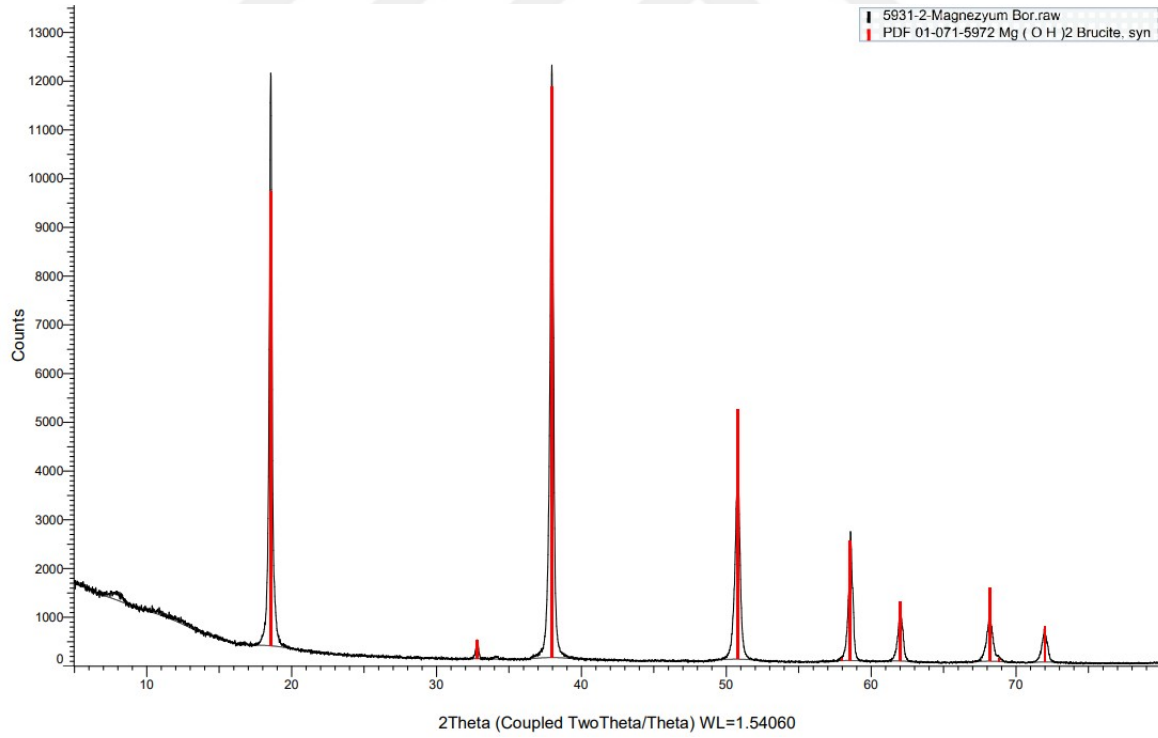
Şekil 4.52: Magnezyum hidroksitle arsenik giderimine katı-seyreltme etkisi (30 °C, 500 ml, 300 rpm, 90 dk).

#### 4.2.7 Magnezyum Hidroksitle Bor, Sülfat ve Toplam Arsenik (III) Giderimi Öncesinde ve Sonrasında XRD Analizleri

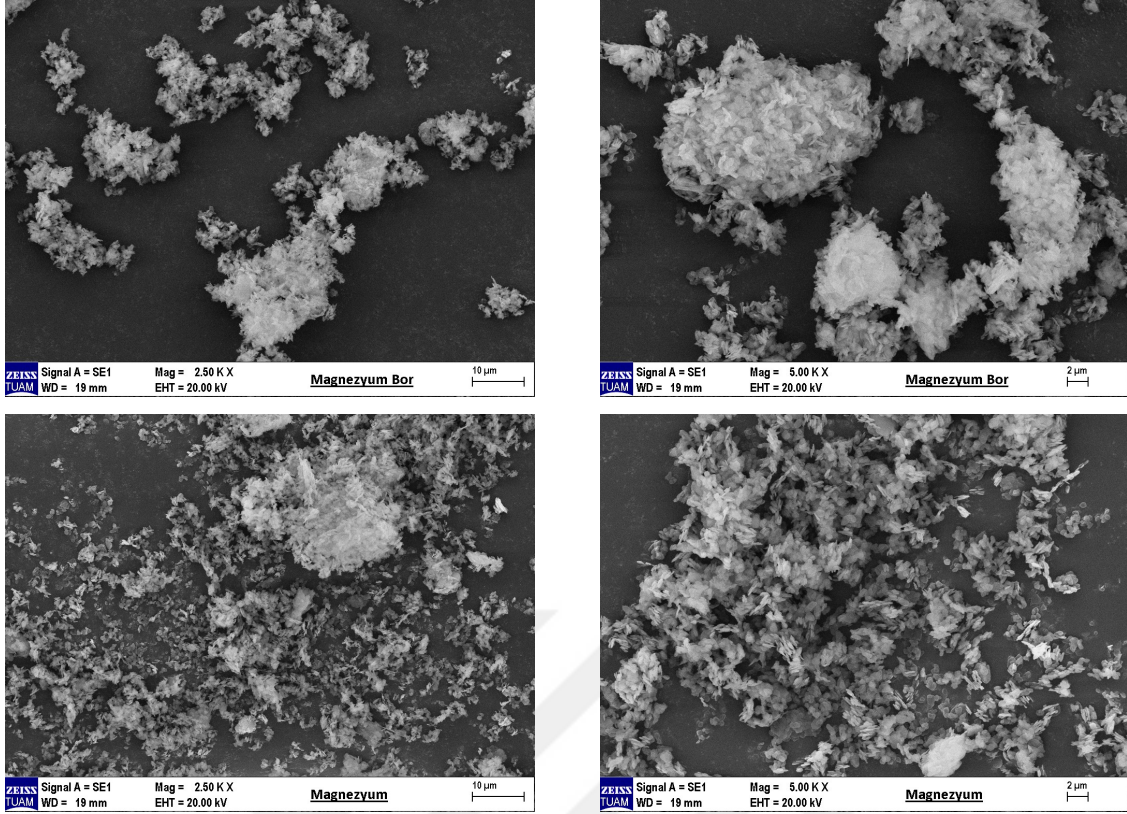
Şekil 4.53-54'te görülebileceği gibi XRD piklerinde herhangi bir yeni pik oluşumu ve dolayısı ile bir kristal oluşumu gözlenmemiştir bu nedenle adsorpsiyonun fiziksel olduğu söylenebilir. Magnezyum hidroksitin adsorpsiyondan önce sonra SEM görüntüleri Şekil 4.55'da verilmiştir.



Şekil 4.53: Saf magnezyum hidroksitin XRD grafiği.



Şekil 4.54: Adsorpsiyondan sonra magnezyum hidroksitin XRD grafiği (pH 10, 20 g, 200 rpm, 21,7 °C, 500 mL, 90 dk).



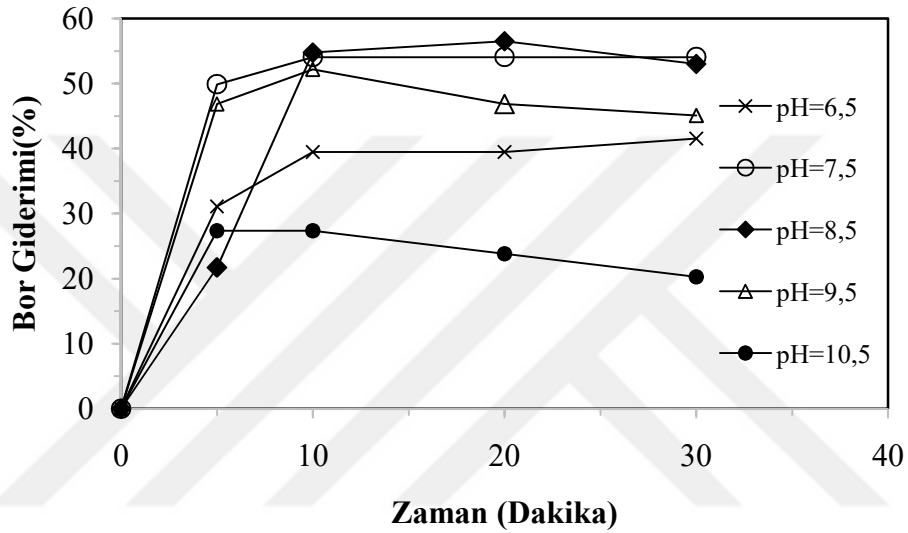
**Şekil 4.55:** Magnezyum hidroksitlen adsorpsiyondan önce ve sonra SEM analizleri (Magnezyum Bor: Adsorpsiyondan sonra magnezyum hidroksit, Magnezyum: Saf Magnezyum hidroksit).

### 4.3. Demir Hidroksitle Kesikli Reaktörde Bor Giderimini Etkileyen Parametreler

#### 4.3.1 pH Etkisi

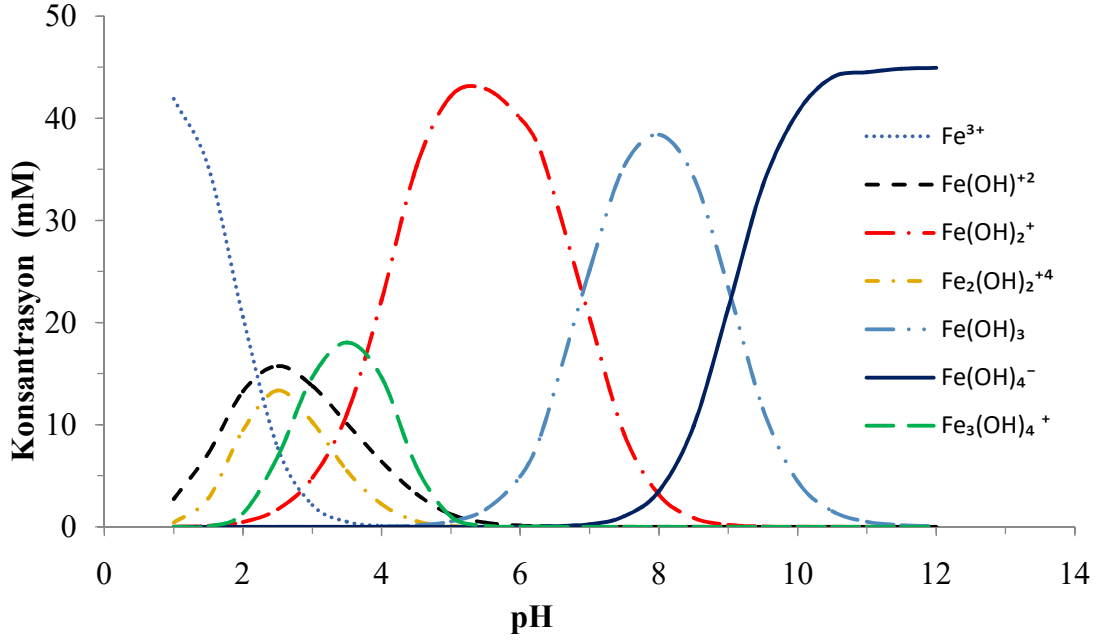
Çalışmanın bu bölümünde demir klorür kullanılarak reaktör ortamında demir hidroksit üretilmiştir ve demir hidroksitin üretilmesiyle eş zamanlı olarak borun demir hidroksit üzerine adsorpsiyonu sağlanmıştır. Bu amaçla pH 6,5, 7,5, 8,5, 9,5, 10,5 ve diğer bağımsız değişkenler sıcaklık 20 °C, karıştırma hızı 200 rpm, 15 g FeCl<sub>3</sub>/l, 5 kat seyreltme ve olarak çalışılmıştır. Çalışılan atık su hacmi 500 ml'dir. Sonuçlar Şekil 4.56'da verilmiştir. Sonuçlardan görülebileceği gibi optimum pH değeri 8,5 olarak saptanmıştır. Bunun nedeni olarak bu pH değerinde monoboratlardan ve poliboratlardan yüksek olması ve bununla birlikte bu moleküllerin hidroksil iyonları ile olan yarışmalı adsorpsiyonu gösterilebilir. Çünkü daha yüksek pH'larda hidroksil iyonu konsantrasyonu arttığı için bor adsorpsiyonu azalmaktadır. Literatürde yerinde üretilmiş demir hidroksit ve alüminyum hidroksit ile sentetik çözeltilerden bor giderimini amaçlayan çalışmalarda optimum pH'lar sırasıyla 7 ve 8 olarak saptanmıştır (Özmetin & Korkmaz, 2019; Korkmaz, Özmetin, Özmetin, & Ziyank, 2020). Bu yapılan çalışmalarda aynı kaniya varılarak monoborat anyonunun

maksimum olduğu ve hidroksil iyonlarının minimum olduğu pH'lar bor adsorpsiyonunu desteklemiştir. Yine Purolite S 108 özel bor reçineleri ile sentetik çözeltilerden bor gideriminin kesikli ve kolon reaktörlerde yapılan çalışmalarında optimum pH değerleri 8,5 ve 9,5 olarak saptanmıştır (Korkmaz, 2011; Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016; Korkmaz, Özmetin, Özmetin, & Süzen, 2020). Bu çalışmalarda aynı yorumla monoborat ve poliboratlardan hidroksil iyonu ile kompetitasyonu üzerinde durulmuştur. Giderim verimleri tablo olarak EK-2'de verilmiştir.



**Şekil 4.56:** Demir hidroksitle bor giderimine pH etkisi (20 °C, 200 rpm, demir klorür 15 g/l, 500 ml atık su hacmi, 5 kat seyreltme).

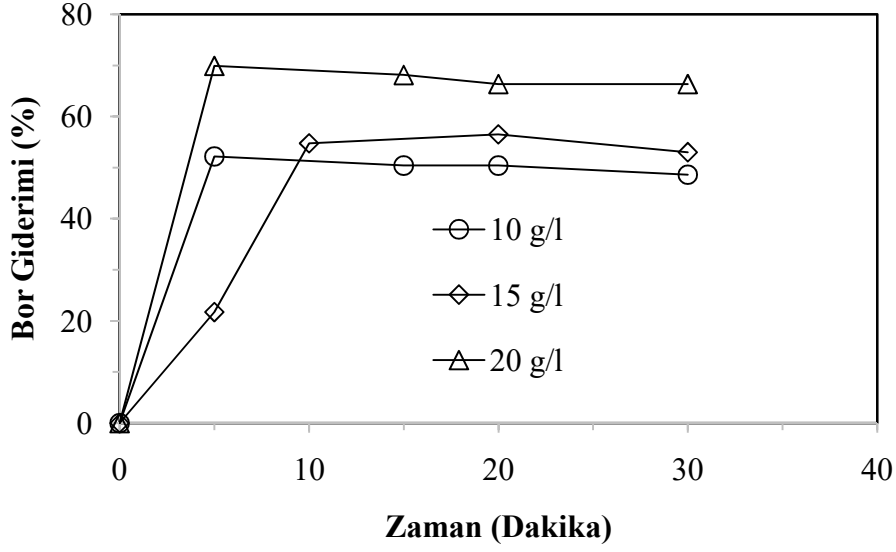
Demir moleküllerinin çözelti pH'sı ile değişimi Şekil 4.57'de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, bor gideriminde uygulanan başlangıç 6,5 ve 10,5 pH değerleri dikkate alındığında demir iyon türleri sentetik çözelti için  $Fe(OH)_2^+$ ,  $Fe(OH)_3$  ve  $Fe(OH)_4^-$  olarak saptanmıştır. Borun bu demir türleri üzerine adsorplandığı düşünülmektedir. Atık su ortamındaki iletkenlikten doğan aktivite sebebi ile demir molekül türlerinin konsantrasyonlarında biraz kaymanında olacağı düşünülmektedir. Yine Şekil 4.3 ve 4.4'den görülebileceği gibi borik asit, monoborat, triborat ve tetraborat iyonlarının bu demir türleri üzerine adsorplandığı görülebilir. Demir türlerinin belirlenmesi için yapılan hesaplamalar Ek-1'de verilmiştir.



Şekil 4.57: Demir moleküllerinin 45 mM (2513 mg/l) konsantrasyonu için çözelti ortamındaki türlerinin molaritesinin pH ile değişimi (Sentetik çözelti için, 25 °C).

#### 4.3.2 Demir Klorür Miktarı Etkisi

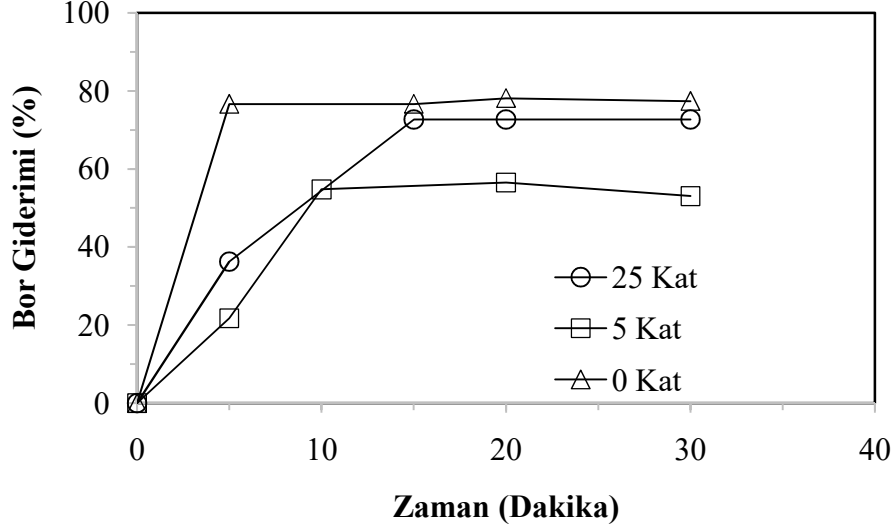
Genelde bütün adsorpsiyon çalışmalarında kirletici giderimi adsorbent madde miktarı artışı ile artmıştır ve bunun aksine adsorpsiyon kapasitesi adsorbent madde miktarı ile azalmıştır (Geçgel, Üner, Gökara, & Bayrak, 2016). Bu nedenle bu çalışmada demir klorür miktarı reaktör ortamında demir hidroksit miktarını artırmak amacıyla artırılmış ve bu sayede bor giderim miktarının artması beklenmiştir. Çalışılan parametreler, demir klorür miktarı (10, 15, 20 g/l), pH (8,5), 200 rpm, 20 °C, 5 kat seyreltme ve 500 ml atık su hacmi olarak çalışılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.58’de verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi bor giderimi artan adsorbent miktarı ile artmıştır. PuroLite S 108 reçinesi miktarı (Korkmaz, 2011; Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016), demir hidroksit miktarı (Özmetin & Korkmaz, 2019), alüminyum hidroksit miktarı (Korkmaz, Özmetin, Özmetin, & Ziyanak, 2020), zeolit miktarı (Kavak, 2011) ve alünit (Kavak, 2009) miktarları artışı ile çözelti fazdan bor giderimi artmıştır. Zamana karşı giderim verimleri tablo olarak EK-2’de verilmiştir.



**Şekil 4.58:** Demir hidroksitle bor giderimine demir klorür miktarı etkisi (20 °C, 200 rpm, pH=8,5, 500 ml atık su hacmi, 5 kat seyreltme).

#### 4.3.3 Seyreltme Miktarı Etkisi

Bazen kirletici konsantrasyonları yüksek olduğunda atık suların seyreltilerek arıtılması yüksek oranda arıtım veriminin sağlanmasında etkisi olmaktadır. Bununla birlikte seyreltme yapılan suyun reaktörde geri çevrilmesi hem su tasarrufu hemde ilave seyreltme suyu kullanımının önüne geçecektir. Yapılan çalışmada seyreltme oranı ham, 5 ve 25 kat, pH 8,5, 200 rpm, sıcaklık 20 °C, demir klorür 15 g/l değerlerinde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 4.59’da verilmiştir. Giderim veriminin artan konsantrasyonla yani azalan seyreltme ile arttığı saptanmıştır, bunun sebebinin poliborat iyonlarının artması ve yine artan konsantrasyon ile konsantrasyon gradyanının sebep olduğu itici güç etkisi olduğu düşünülmektedir (Günay, Ersoy, Dikmen, & Evcin, 2013; Korkmaz, Özmetin, Özmetin, Çalgan, & Ziyanak, 2022). Ancak reaktör ortamında 20 g/l’nin üzerinde demir klorür yüklemesi yapılamadığı için seyreltme yoluna gidilmiştir. Reaktör ortamında demir klorür miktarı arttırılamadığından seyretme yapılmıştır. Zamana karşı giderim verimleri tablo olarak EK-2’de verilmiştir.

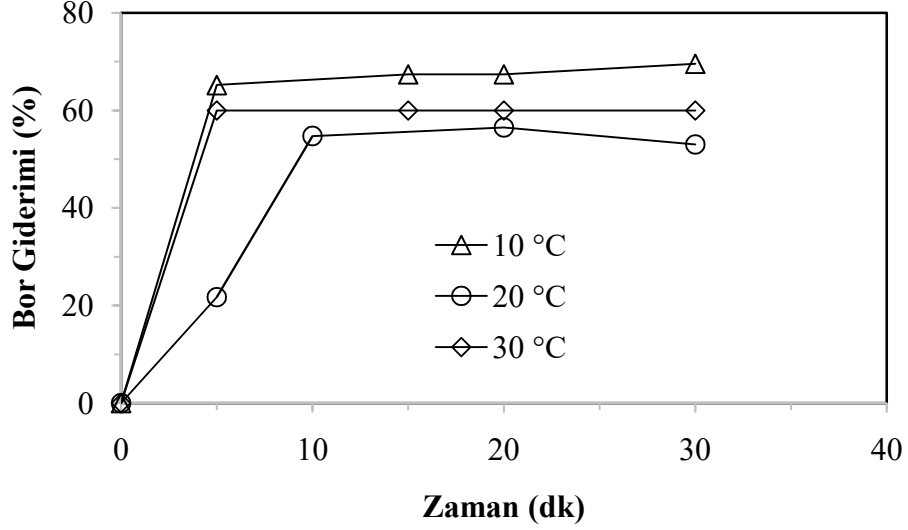


**Şekil 4.59:** Demir hidroksitle bor giderimine seyreltme oranı etkisi (pH 8,5, 20 °C, 200 rpm, 15 g/l, 500 ml atık su hacmi).

#### 4.3.4 Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon prosesleri endotermik veya egzotermik olabilmektedirler ve bu proseslerin giderim verimleri sıcaklıkla artmakta veya azalmaktadır. Bu amaçla demir klorürden reaktör ortamında üretilmiş demir hidroksitle bor giderimine sıcaklıklar 10, 20, 30 °C değerlerinde araştırılmıştır. Diğer bağımsız değişkenler pH 8,5, 200 rpm, 5 kat seyreltme, 15 g/l demir klorür miktarı olarak çalışılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.60'da verilmiştir. Sonuçlardan bor gideriminin azalan sıcaklıkla arttığı saptanmış ve reaksiyonun egzotermik olduğu belirlenmiştir. Sentetik çözeltilerden demir hidroksit ile bor giderimi üzerine yapılan bir çalışmanın sonuçları egzotermik proses olarak saptanmıştır (Özmetin & Korkmaz, 2019). Başka bir çalışmada kil minerali üzerine tekstil boyası adsorpsiyonu sonuçları egzotermik olarak bulunmuştur (Elmoubarki, Mahjoubi, Tounsadi, Moustadraf, Abdennouri, Zouhri, Albani, & Barka, 2015). Zamana karşı giderim verimleri tablo olarak EK-2'de verilmiştir.





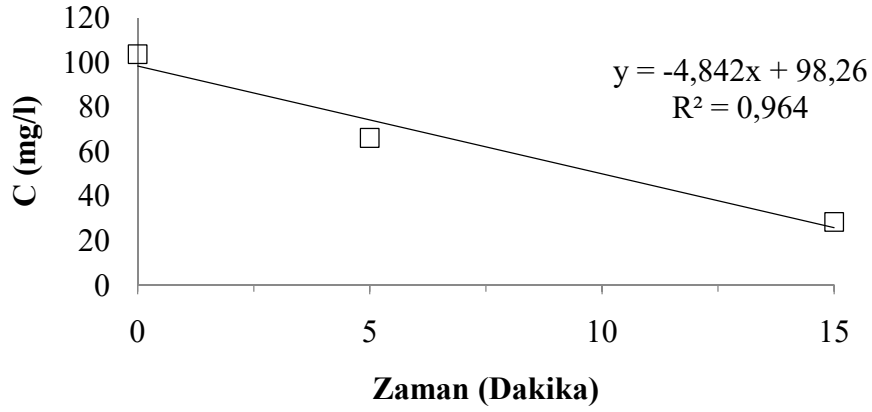
**Şekil 4.60:** Demir hidroksitle bor giderimine sıcaklık etkisi (5 kat seyreltme, 15 g/l demir klorür, pH 8,5, 200 rpm, 500 ml atık su hacmi).

#### 4.3.5 Demir Hidroksitle Bor Gideriminin Kinetiği

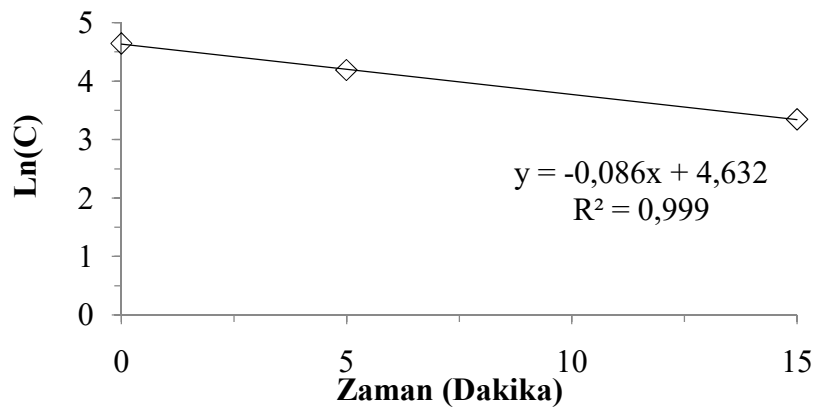
Reaksiyon zamanının bulunması ve mertebesinin belirlenmesi reaktörlerin modellenmesinde ve işletme modellerinin geliştirilmesinde önem arz etmektedir. Korkmaz vd. (2016) ve Korkmaz vd. (2020) Purolite S 108 reçinesi ile bor giderimini sırasıyla kesikli ve kolon reaktörler için modellemişlerdir (Korkmaz, Özmetin, & Fil, 2016; Korkmaz, Özmetin, Özmetin, & Süzen, 2020). Yapılan bu çalışmada demir hidroksit ile bor giderimi sıfıncı mertebe, birinci mertebe, ve ikinci mertebe reaksiyon modelleri ile modellenmiştir ve kinetik verilerinin ikinci mertebe reaksiyon modeline uyduğu saptanmıştır. Verilerin ikinci mertebe kinetik modeline uyumu konsantrasyon bağımlı olduğunu göstermektedir. Analiz sonuçları Tablo 4.11’de verilmiştir. Giderim verimlerinin uyduğu modelin korelasyon katsayıları koyu reklı yazılmıştır ve birkaç parametreye ait verilerin analizi yapılamamıştır. Bu kinetik modellerin adsorpsiyon verileri ile analizinde lineer regrasyon metodu uygulanmıştır. Lineer regrasyon analizinde korelasyon katsayısının 1 değerine en yakın olan model bağıntısının verileri açıkladığı kabul edilmektedir. Genel olarak 0,75 değerinin üzerindeki korelasyon katsayısının verileri açıkladığı kabul edilmektedir. Kinetik analizi için en yüksek uyumu gösteren veri seti için lineer regrasyon analiz örneği Şekil 4.61, 62, 63’de verilmiştir.

**Tablo 4.11:** Demir hidroksitle bor gideriminin kinetik analizi (Atık su hacmi 500 ml, 200 rpm).

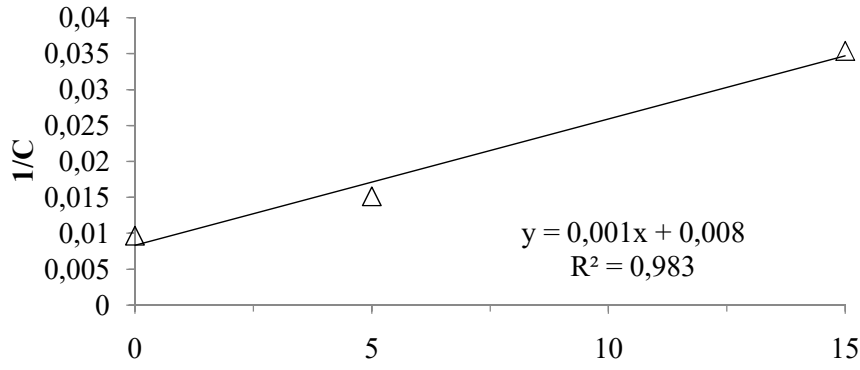
Parametre				Sıfıncı mertebe $C_t=C_0-kt$	Birinci mertebe $\ln(C_t)=\ln(C_0)-kt$	İkinci mertebe $1/C_t=1/C_0+kt$			
pH	Sıcaklık (°C)	Seyreltme (Hacim:Hacim)	FeCl <sub>3</sub> Miktarı (g/l)	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
6,5	20	5	15	-20,44	0,900	-0,05	0,927	0,00013	<b>0,953</b>
7,5	20	5	15	-28,01	0,807	-0,07	0,832	0,00023	<b>0,862</b>
8,5	20	5	15	-14,74	0,790	-0,04	0,802	0,00013	<b>0,808</b>
9,5	20	5	15	-27,03	0,825	-0,07	0,854	0,00021	<b>0,887</b>
10,5	20	5	15	-	-	-	-	-	-
8,5	20	5	10	-14,79	<b>0,541</b>	-0,04	0,527	0,00011	0,510
8,5	20	5	20	-	-	-	-	-	-
8,5	20	0	15	-80,96	0,546	-0,06	0,563	0,00006	<b>0,591</b>
8,5	20	25	15	-4,842	0,964	-0,09	<b>0,999</b>	0,001	0,983
8,5	10	5	15	-9,068	0,479	-0,03	0,521	0,00012	<b>0,581</b>
8,5	30	5	15	-	-	-	-	-	-



**Şekil 4.61:** Verilerin sıfıncı mertebe kinetik modeline uyumu (pH 8,5, 20 °C, 25 Kat seyreltme, 15 g/l demir klorür).



**Şekil 4.62:** Verilerin birinci mertebe kinetik modeline uyumu (pH 8,5, 20 °C, 25 Kat seyreltme, 15 g/l demir klorür).



**Zaman (Dakika)**

**Şekil 4.63:** Verilerin ikinci mertebeye kinetik modeline uyumu (pH 8,5, 20 °C, 25 Kat seyreltme, 15 g/l demir klorür).

#### 4.3.6 Demir Hidroksitle Bor, Sülfat ve Toplam Arsenik (III+V) Gideriminin Merkezi Kompozit Tasarımla Optimizasyonu

Emet Borik Asit Üretim Tesisi atık suyuna 9 bağımsız çalışma ile merkezi kompozit tasarım yöntemi uygulanmıştır. Bu optimizasyon bölümünde demir klorür miktarı ve seyreltme miktarı parametrelerinin değerleri optimize edilmiştir. Atık sudaki bor, sülfat ve toplam arsenik (III+V) giderim optimizasyonu, merkezi kompozit tasarım yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Merkezi kompozit tasarım, daha öncede bahsedildiği gibi faktöriyel, taguchi veya klasik tek parametrelili çalışmalardan oldukça avantajlıdır. Parametre olarak demir klorür ve seyreltmenin seçilmesinin sebebi optimum pH'ın ve sıcaklığı hali hazırda sırasıyla 8,5 ve 20 °C belirlenmiş olmasıdır. Bu şartlarda bor, sülfat ve toplam arsenik (III+V) giderimleri için %99,9' un üzerinde bir artım verimine ulaşmak hedeflenmiştir. Adsorpsiyon süresinde 30 dakika olarak uygulanmıştır. Tablo 4.12'de görüldüğü gibi optimizasyondan elde edilen verilerin regrasyon modelleri olan lineer, lineer artı kare, lineer artı etkileşim ve tam quadratik bağıntılardan herhangi biri ile açıklanabilmektedir. Bu amaçla bu modellerin hangisinin bor, sülfat ve toplam arsenik (III+V) giderimini açıklayabileceği analiz edilmiştir. Yapılan çalışmada bor, sülfat ve arsenik gideriminin tam quadratik modelle açıklanabildiği görülmüştür. Tablo 4.13 ve Tablo 4.14'de optimizasyon matrisi ve Anova analizi verilmektedir. Tablodan görülebileceği gibi bor giderimi %30,93-73,43 aralığında, sülfat giderimi %66,34-100 ve arsenik giderimi >%99 oranındadır. Optimizasyon için kinetik çalışmadan yararlanılarak demir klorür miktarı ve seyreltme parametreleri olarak seçilmiştir. Seyreltmenin sebebi

reaktör ortamında 10 g demir hidroksitin üzerine çıkılamamasıdır çünkü çok yoğun çamur oluşmuştur.

**Tablo 4.12:** Farklı analiz bağıntıları için matriks verilerinin korelasyon katsayısı.

Model bağıntıları	R-Sq (%)	R-Sq (ayarlanmış)(%)
Linear		
Bor	89,02	85,36
Sülfat	37,50	16,67
Toplam arsenik (III+V)	74,46	65,95
Lineer+Kare		
Bor	93,78	87,57
Sülfat	78,12	56,25
Toplam arsenik (III+V)	89,08	78,16
Lineer+Etkileşim		
Bor	91,94	87,11
Sülfat	37,50	0,00
Toplam arsenik (III+V)	79,68	67,49
Tam Quadratik		
Bor	96,70	91,21
Sülfat	78,12	41,67
Toplam arsenik (III+V)	94,30	84,80

Bor giderimi için demir klorür miktarı istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ve regrasyon model aşağıdaki gibidir.

$$\text{Bor giderimi (\%)} = -55,93 + 16,3831 \cdot \text{Katı} + 5,851 \cdot \text{Seyreltme} - 0,4797 \cdot \text{Katı} \cdot \text{Katı} - 0,0987 \cdot \text{Seyreltme} \cdot \text{Seyreltme} - 0,3542 \cdot \text{Katı} \cdot \text{Seyreltme} \quad (53)$$

Sülfat giderimi için bütün parametreler istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur. Regrasyon modeli aşağıdaki gibidir.

$$\text{Sülfat giderimi (\%)} = 36,412 + 2,104*\text{Katı} + 7,0133*\text{Seyreltme} - 0,1753*\text{Katı}*\text{Katı} - 0,1964*\text{Seyreltme}*\text{Seyreltme} + 0,000*\text{Katı}*\text{Seyreltme} \quad (54)$$

Arsenik için demir klorür miktarı istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Regrasyon modeli aşağıdaki gibidir.

$$\text{Toplam arsenik (III+V) giderimi (\%)} = 99,611 + 0,0784*\text{Katı} + 0,00757*\text{Seyreltme} - 0,00372*\text{Katı}*\text{Katı} - 0,000136*\text{Seyreltme}*\text{Seyreltme} - 0,00175*\text{Katı}*\text{Seyreltme} \quad (55)$$

Burada; Katı: Demir klorür miktarı (g/500 ml), Seyreltme: Atık su seyreltmesi (Hacim:Hacim).

**Tablo 4.13:** Demir hidroksitle bor, toplam arsenik (III+V) ve sülfat giderimi için deneysel matris (pH=8,5, 20 °C, 500 ml, 200 rpm, 30 dk).

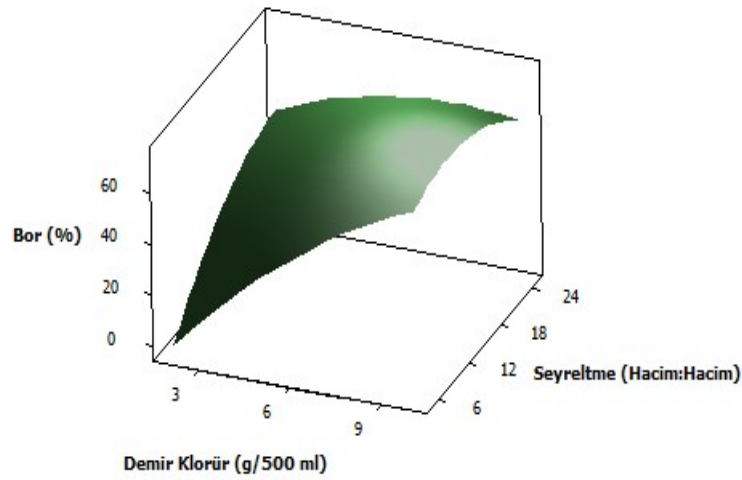
Sıra	Parametreler		Yanıtlar			Tahmin		
	FeCl <sub>3</sub> (g/500 ml)	Seyreltme (Hacim:Hacim)	Bor (%)	Sülfat (%)	Toplam Arsenik (III+V) (%)	Bor (%)	Sülfat (%)	Toplam Arsenik (III+V) (%)
1	4	10	32,70	100,00	99,86	36,41	92,46	99,86
2	8	10	61,04	100,00	99,90	64,73	92,46	99,92
3	4	20	50,41	100,00	99,83	51,14	100,00	99,82
4	8	20	64,58	100,00	99,80	65,30	100,00	99,82
5	2	15	30,93	100,00	99,78	29,86	100,00	99,78
6	10	15	73,43	100,00	99,86	72,34	100,00	99,84
7	6	5	43,84	66,34	99,93	41,26	72,84	99,93
8	6	25	56,13	100,00	99,79	56,56	95,20	99,79
9	6	15	63,15	100,00	99,89	58,78	100,00	99,87

**Tablo 4.14:** Bor, sülfat ve toplam arsenik (III+V) analizi için anova analizi (Tam quadratik).

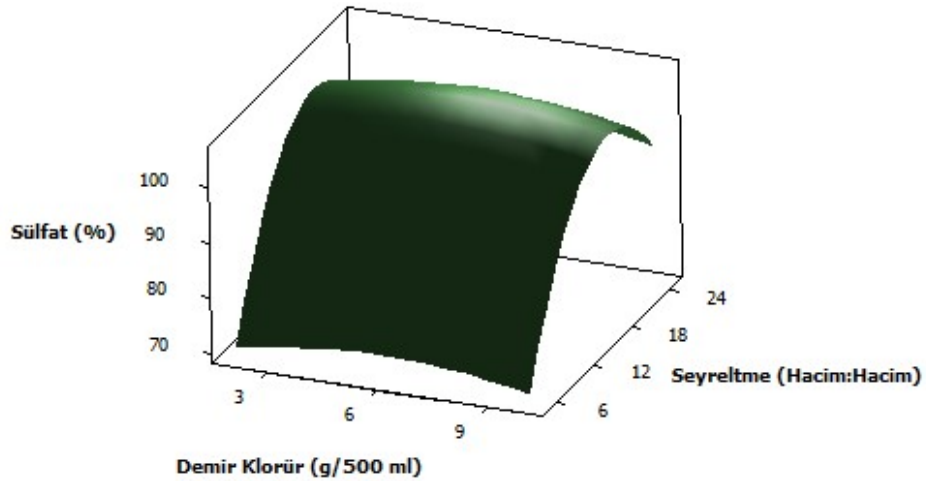
Terim	Bor			Sülfat			Toplam arsenik (III)		
	Sabit	T	P	Sabit	T	P	Sabit	T	P
Sabit	-55,93	-2,13	0,123	36,412	0,703	0,553	99,6110	778,74	0,000
D	16,3831	3,32	0,045	2,104	0,216	0,843	0,0784	3,268	0,047
S	5,8510	2,97	0,059	7,0133	1,804	0,169	0,0076	0,788	0,488
D-D	-0,4797	-1,58	0,212	-0,1753	-0,293	0,789	-0,0037	-2,516	0,086
S-S	-0,0987	-2,03	0,135	-0,1964	-2,049	0,133	-0,0001	-0,575	0,605
D-S	-0,3542	-1,63	0,202	0,000	-0,000	1,000	-0,0018	-1,658	0,196

D:Dozaj (g/500 ml), S:Seyreltme (Hacim:Hacim)

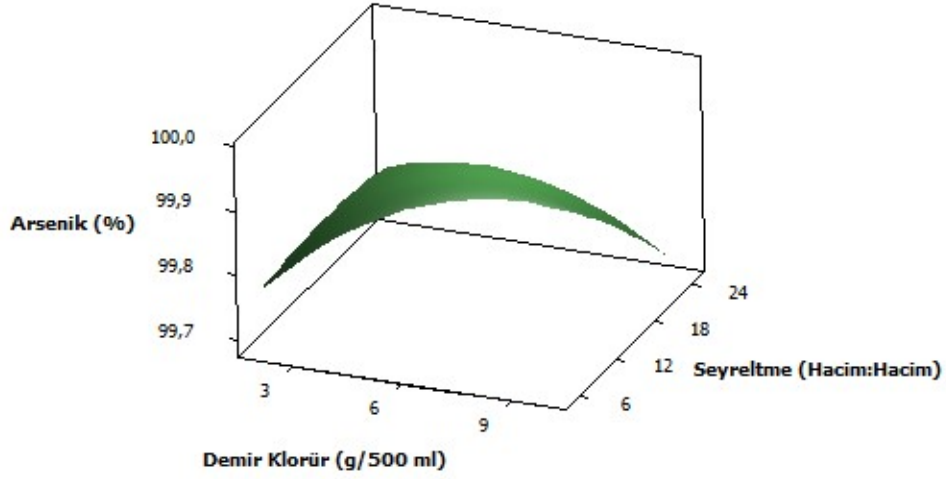
Yüzey grafikleri Şekil 4.64-66'de verilmektedir. Şekil 4.64-66'de görüldüğü gibi bor giderimi 15 kat seyreltme ve 10 g/500 mL demir klorür miktarlarında artmaktadır. Bununla birlikte sülfat giderimi 15 kat seyreltmede artarken ve artan demir klorür miktarı ile artmıştır. 6 g/500 mL demir klorür miktarında ve 15 kat seyreltmede toplam arsenik (III+V) giderimi artmıştır. Arsenik giderim verilerinin % 99'dan yüksek olması sebebi ile arsenik türlerinin giderim verimine uyumu belirlenememiştir.



**Şekil 4.64:** Demir hidroksit ile bor giderimine seyreltme ve katı miktarı etkisi (pH=8,5, 20 °C, 500 ml atık su hacmi, 200 rpm, 30 dk).



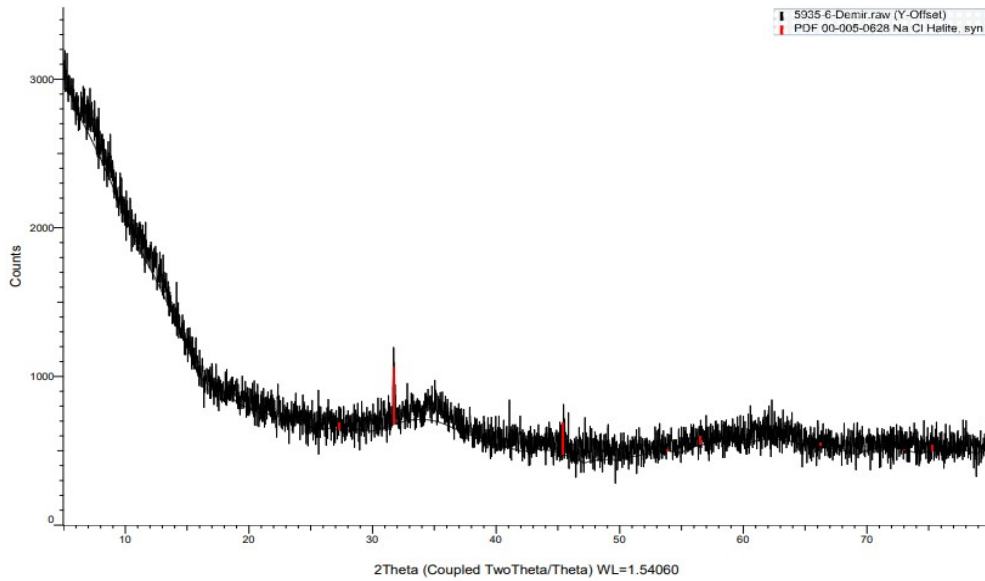
**Şekil 4.65:** Demir hidroksit ile sülfat giderimine seyreltme ve katı miktarı etkisi (pH=8,5, 20 °C, 500 ml atık su hacmi, 200 rpm, 30 dk).



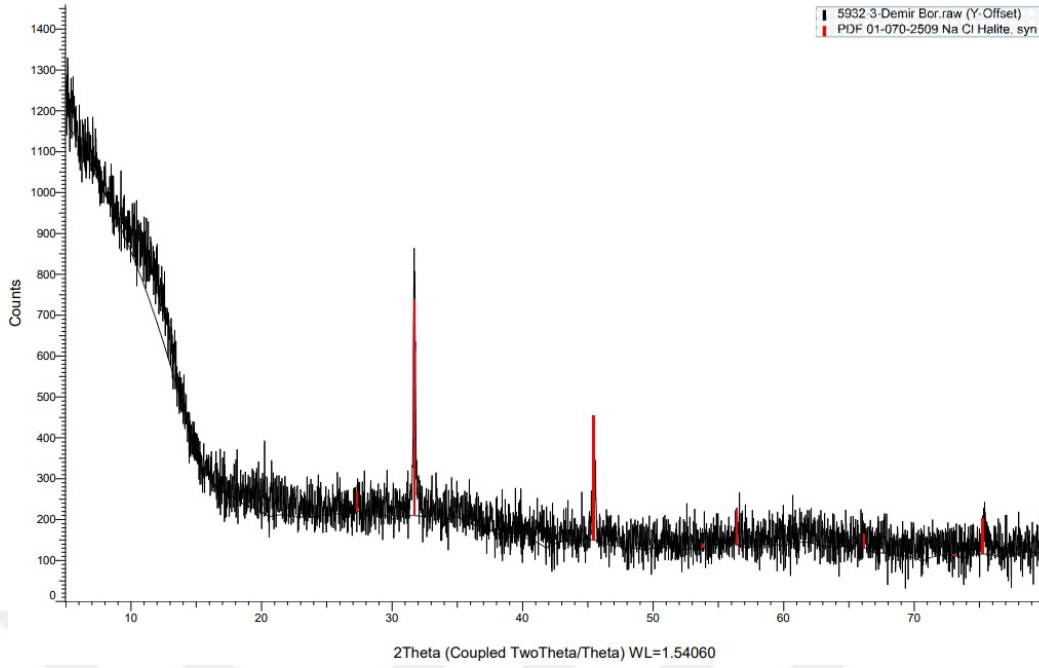
**Şekil 4.66:** Demir hidroksit ile arsenik giderimine seyreltme ve katı miktarı etkisi (pH=8,5, 20 °C, 500 ml atık su hacmi, 200 rpm, 30 dk).

#### 4.3.7 Demir Hidroksitle Arıttımdan Önce ve Sonra XRD Grafikleri

Demir hidroksite Emet borik asit fabrikası atık suyuna uygulanan arıttımdan önce ve sonra XRD analizi sonuçları Şekil 4.67 ve 68’de verilmiştir. İki şekil arasında farklılık yaratacak yeni bir pikin oluşmaması arıtımın bor, sülfat ve arsenik için fiziksel olduğunu göstermektedir. Demir hidroksit amorf olduğu için oluşan pikler safsızlıklardan ileri gelmektedir ve yapılan tanımlamada iki grafik için de sodyum klorür olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 4.67:** Saf demir hidroksitin XRD grafikleri. (pH=8,5, 200 rpm, 500 ml, oda sıcaklığı (21,7 °C), 30 dk, 10 g FeCl<sub>3</sub>).



**Şekil 4.68:** Adsorpsiyondan sonra demir hidroksitin XRD grafikleri (pH=8,5, 200 rpm, 500 ml, 0 kat seyreltme, oda sıcaklığı (21,7 °C), 30 dk, 10 g FeCl<sub>3</sub>).

#### 4.3.8 Demir Klorürle Bor, Sülfat ve Arsenik Gideriminde Kesikli Sıralı Reaktör

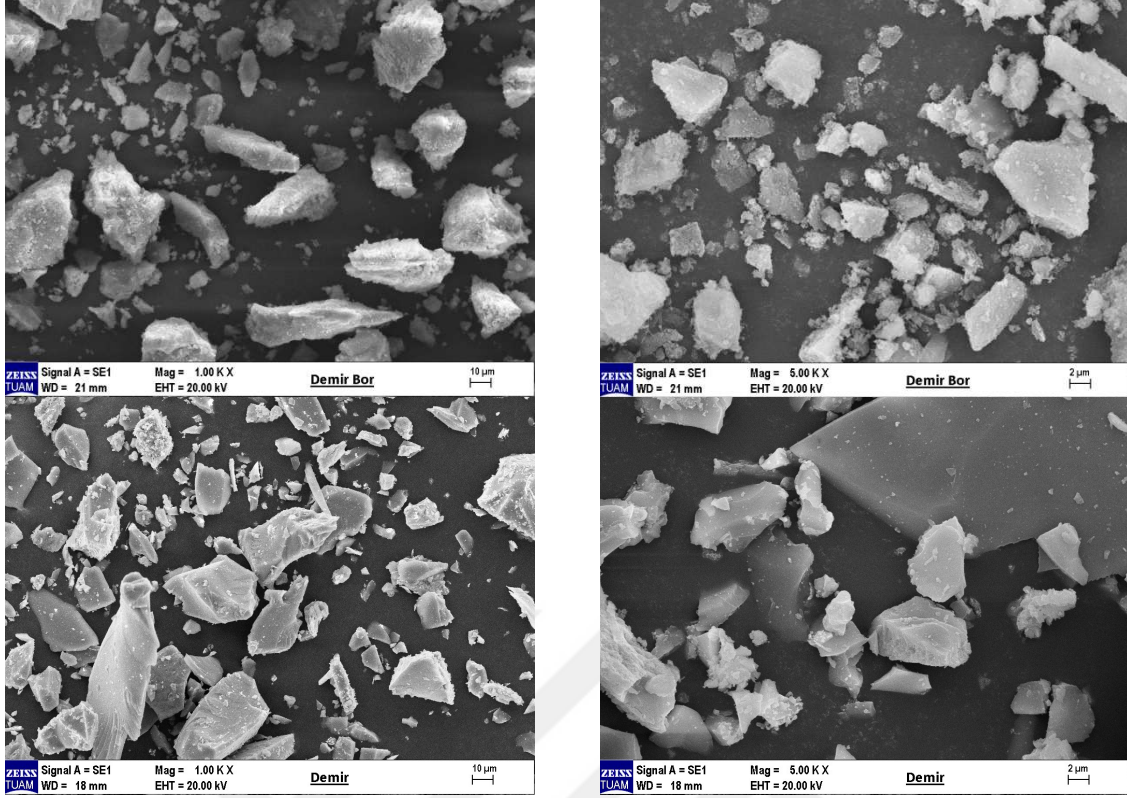
Demir klorürle Emet Borik Asit Fabrikası atık suyuna uygulanan kesikli sıralı reaktör işletim şartları ve konsantrasyon değerleri aşağıda verilmiştir (Tablo 4.15). Başlangıç olarak ham atık suyun başlangıç değerleri kabul edilmiştir. Başlangıç atık su değerlerindeki bir miktar salınım farklı zamanlardaki ölçümlerden kaynaklanmaktadır. Demir hidroksitin adsorpsiyondan önce ve sonra çekilmiş SEM görüntüleri Şekil 4.69’de verilmiştir.

**Tablo 4.15:** Demir klorürle sıralı kesikli reaktörle bor, sülfat ve arsenik (III+V) giderimi (16 g/l demir klorür, 10 kat seyreltme, 20 °C, 500 ml atık su hacmi, 200 rpm, 30 dakika, pH=8,5).

Parametre	Başlangıç Değeri (mg/l)	1. Reaktör Çıkışı (mg/l)	2. Reaktör Çıkışı (mg/l)
Bor	259	100,91	18,34
Sülfat	395	G	G
Arsenik (III+V)	3,64	G	G

G: Gözlenmedi (Ölçüm limitlerinin altında)



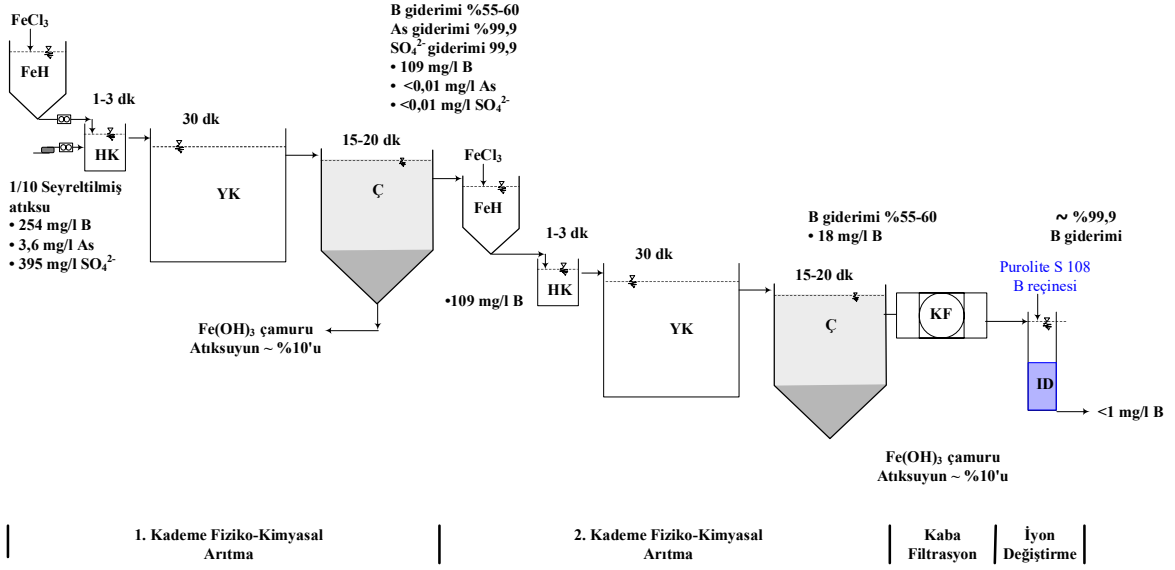


**Şekil 4.69:** Demir hidroksit ile adsorpsiyondan önce ve sonra çekilmiş SEM analizleri (Demir Bor: Adsorpsiyondan sonra demir hidroksit, Demir :Saf demir hidroksit).

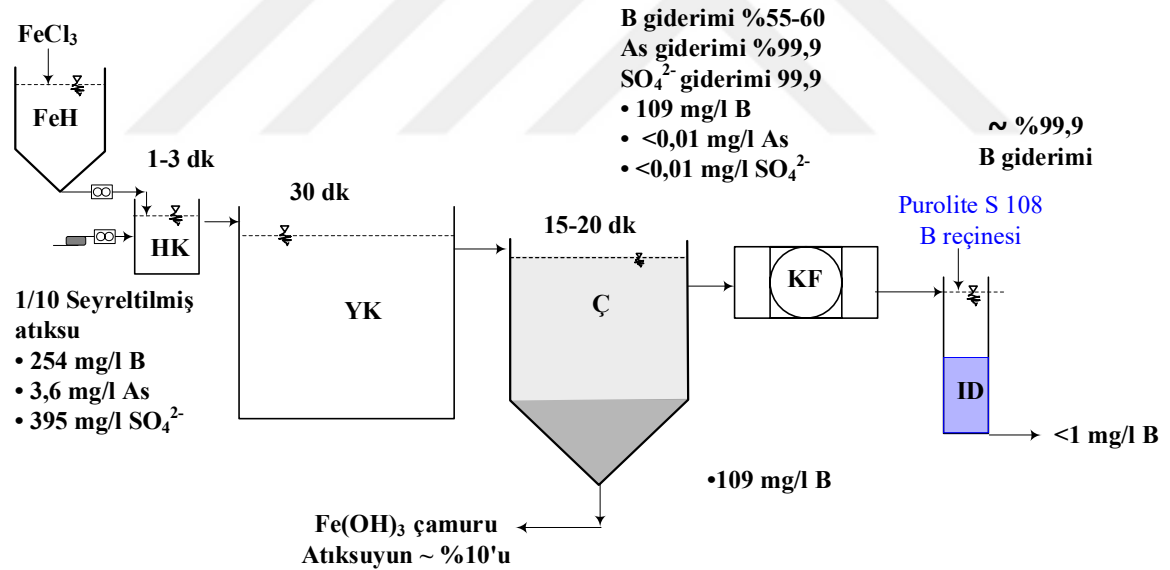
#### 4.3.9 Demir(III) Klorür ile Bor, Arsenik ve Sülfat Giderme Prosesi

Demir(III) klorürle Emet Borik Asit Fabrikası atık suyuna uygulanan kesikli sıralı reaktör işletim şartları ve konsantrasyon değerleri göz önüne alınarak aşağıda akım şemasında verilen proses önerilmiştir (Şekil 4.70). Proses iki kademeli fizikokimyasal arıtmaya müteakip kaba filtrasyondan sonra seçici iyon değiştirme reçenesi şeklinde uygulanabileceği gibi, tek kademeli fizikokimyasal arıtmadan sonra seçici iyon değiştirme reçenesi şeklinde de uygulanabilir (Şekil 4.71).

Tek kademeli fiziko-kimyasal arıtmada Demir(III) klorür uygulaması As ve  $SO_4^{2-}$  gideriminde oldukça etkili sonuç verirken, B gideriminde %55-60 mertebesinde etkili olmuştur. 1/10 seyreltilmiş atık suyun demir(III) ile arıtımından sonra kalan bor konsantrasyonu 109 mg/l mertebesindedir. Bu düzeyde yüksek bor içeren atık su alıcı su ortamlarına deşarj edilebilecek kalitede olmadığından, iyon değiştirici reçine ile arıtılması gerekir. Kalan bor seçici iyon değiştirme reçenesi ile etkili şekilde arıtılabilir (Şekil 4.71). Şekil 4.71’de verilen arıtım prosesinin daha avantajlı olduğuna karar verilmiştir.



**Şekil 4.70:** FeCl<sub>3</sub> uygulayarak iki kademeli fiziko-kimyasal ve iyon değiştirme ile B, As ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> giderme prosesi (FeH: Demir(III) çözelti hazırlama tankı, HK: Hızlı karıştırma tankı, YK: Yavaş karıştırma tankı, Ç: Çöktürme tankı, KF: Kaba filtrasyon, ID: iyon değiştirme kolonu).



**Şekil 4.71:** FeCl<sub>3</sub> uygulayarak tek kademeli fiziko-kimyasal ve iyon değiştirme ile B, As ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> giderme prosesi (FeH: Demir(III) çözelti hazırlama tankı, HK: Hızlı karıştırma tankı, YK: Yavaş karıştırma tankı, Ç: Çöktürme tankı, KF: Kaba filtrasyon, ID: iyon değiştirme kolonu).

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada Emet Borik Asit Fabrikası atık suyundan bor, sülfat ve arseniğin kalsiyum hidroksit, magnezyum hidroksit ve demir hidroksitle giderimi çalışılmıştır. Kalsiyum hidroksitle yapılan çalışmada optimum koşullar pH (~5,5, doğal), 20 °C, 300 rpm karıştırma hızı ve 15 g/l kalsiyum hidroksit dozu olarak bulunmuştur. Kalsiyum hidroksitle bor giderimi monoborat artışı ile artmıştır. Azalan sıcaklık bor giderim verimini artırmıştır. Karıştırma hızı bor giderimini etkilememiştir. 15 g/l miktarına kadar kalsiyum hidroksit dozu giderimi artırmış ve bu değer üzerinde giderim sabit kalmıştır. Optimizasyonda bor için yapılan regresyon analizi, parametrelerin etkisinin istatistiksel olarak önemsiz olduğunu göstermiştir. Sülfat gideriminde bütün parametrelerin istatistiksel olarak önemsiz olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Arsenik giderimi için önemli faktörler Minitab 16.0 programı tarafından model sabiti, katı miktarı ve katı-katı etkileşimi olarak bulunmuştur. Arsenik giderim verimleri çok yüksek olduğundan arsenik (III) ve arsenik (V) molekül türlerinin etkisi belirlenememiştir. Bor giderim reaksiyon kinetiği ikinci mertebe modele uymuş ve difüzyon mekanizması kimyasal reaksiyon ve partikül difüzyon modelleri ile açıklanabilmiştir. Kalsiyum hidroksit ile bor, arsenik ve sülfat arasında bir bileşik oluşmamış ve reaksiyon fiziksel olarak yorumlanmıştır.

Magnezyum hidroksitle bor giderimi için optimum koşullar pH 10, sıcaklık 30 °C, katı miktarı 20 g/l ve 300 rpm karıştırma hızı olarak tespit edilmişse de, bor giderme verimi %13 mertebesinde düşük kalmış, ve magnezyum hidroksitle bor gideriminin pratik açıdan uygulanabilir olmadığı değerlendirilmiştir. Bor giderimi monoborat artışı ile artmıştır. Bor giderimi için istatistiksel olarak bütün parametrelerin anlamsız olduğu sonucuna varılmıştır. Arsenik gideriminin optimizasyon verilerine bakıldığında parametrelerin etkilerinin istatistiksel olarak anlamsız olduğu saptanmıştır. Sülfat için model sabiti, pH ve pH-pH etkileşimi anlamlı olarak bulunmuştur. Reaksiyon kinetiği yalancı ikinci mertebe modele uymuştur.

Demir hidroksitle bor gideriminde optimum koşullar pH 8,5, sıcaklık 10 °C, 10 g demir klorür ve seyreltmesiz olarak belirlenmiştir. Bor giderimi monoborat ve poliborat artışı ile artmıştır. Bor giderimi için demir klorür miktarı istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Sülfat giderimi için bütün parametreler istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur. Arsenik

için demir klorür miktarı istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Demir hidroksit ile bor, arsenik ve sülfat arasında bir bileşik oluşmamış ve reaksiyon fizikseldir.

Emet Borik Asit Fabrikası atık su kirleticilerinin konsantrasyonları  $3956 \text{ mg/L SO}_4^{-2}$ ,  $2541 \text{ mg/l bor}$  ve  $36,4 \text{ mg/l}$  toplam arsenik'tir (III+V). Emet borik asit fabrikası atık suyunda bulunan bor türleri monoborat, borik asit, diborat, triborat, tetraborat ve çok azda pentaborattır. Atık suyun kalsiyum hidroksitle arıtımına müteakip kalan sülfat ve bor arıtımında, sülfat için Selion SBA 2000 güçlü bazik reçinesinin ve bor giderimi için PuroLite S 108 spesifik bor reçinesinin etkili olduğu tesbit edilmiştir. Birinci arıtmadan sonra kalan bor ve sülfat için iyon değiştirici reçinelerle %99,9 mertebesinde giderim verimleri elde edilmiştir.

Magnezyum hidroksitle bor, sülfat ve arsenik giderimi incelendiğinde bor gideriminin istenilen düzeyde olmadığı sülfat gideriminin neredeyse hiç olmadığı ve arsenik gideriminin %99'dan büyük olduğu görülmüştür. Ortaya çıkan bu selektivite sebebiyle magnezyum hidroksitin ancak atık sudan seçici olarak arsenik giderilebileceği belirlenmiştir. Magnezyum hidroksit ile bor, arsenik ve sülfat arasında bir bileşik oluşmamış ve reaksiyon fizikseldir.

Demir hidroksitle bor giderimi incelendiğinde 1:5 oranında seyreltme veya 0:0 oranında seyreltme ile borun %80'i giderilmiştir ve sülfatında bu oranlarda yaklaşık %100 ve 65' i giderilirken, arseniğin tamamının giderildiği görülmüştür. Demir hidroksitle birinci kesikli reaktörden sonra su ortamında kalan borun giderimi, ikinci kesikli reaktörde demir klorür kullanılarak yüksek oranda sağlanabilmiştir. Kalsiyum hidroksitle arıtımın demir hidroksitle arıtmadan daha avantajlı olduğuna karar verilmiştir.

Bundan sonra yapılacak araştırmalarda, kalsiyum, magnezyum ve demir boratların kullanım alanları araştırılabilir ve bu tez çalışmasında  $103 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonla elde edilemeyen kalsiyum, magnezyum ve demir boratların, reaksiyon ürünlerinin yüksek sıcaklıklardaki kalsinasyonlarında elde edilip edilemeyeceği çalışılabilir. Atık su magnezyum hidroksitle arsenikten temizlendikten sonra bahsedilen bu metal boratların ve farklı metal boratların üretimi çalışılabilir. Örneğin, nikel, kalsiyum, kurşun ve baryum

borat gibi uç ürünler atık su ortamından magnezyumla arsenik temizlendikten sonra elde edilmeye çalışılabilir. Çünkü ortamda yaklaşık 2250 mg/l konsantrasyonunda bor ve 3956 mg/l sülfat bulunacaktır. Ayrıca, arıtma ile açığa çıkan borlu çamurun değerlendirilme alternatifleri, çamurun bertarafı ve çamurdaki borun geri kazanılması konuları da araştırmaya açık konulardır.



## KAYNAKLAR

- Abejon, A., Garea, A., and Irabien, A. (2015). Arsenic removal from drinking water by reverse osmosis: Minimization of costs and energy consumption. *Separation and Purification Technology*, 144, 46-53.
- Acarcan, N. (2002). Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları. I. Uluslararası Bor Sempozyumu, (s. 1-5), Kütahya.
- Akarsu, C. (2014). Elektrokoagülasyon prosesi ile endüstriyel Atık su arıtımı. ISITES, (s.1450 -1456), Karabük.
- Akgiray, Ö. (2003). İçme suyu kalitesi parametreleri, *Tesisat Dergisi*, 2003.
- Akın, M.B., Kıyısın, Z.H., and Kocakerim, M.M. (2022). Sulfate removal from water by ion exchange method using Purolite A200 resin. *European Journal of Science and Technology*, 34, 247-253.
- Al-Afya, N., and Sereshtia, H. (2019). Rapid removal of boron from environmental water samples using magnetic graphene oxide: optimized by central composite design. *Desalination and Water Treatment*, 153, 65-75.
- Alguacil, F. J., Alonso, M., and Lozano, L. J. (2004). Chromium(III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR120 Resin: Batch and continuous ion exchange Modelling. *Chemosphere*, 57(8), 789-79.
- Alguacil, F.J., and Escudero, E. (2022). The removal of toxic metals from liquid effluents by ion exchange resins. Part XVII: Arsenic(V)/H+/Dowex 1x8. *Revista de Metalurgia*, 58 (2), 1-7.
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M.N., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou, A., Nejmeddine, A. (2005). Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical Engineering Processing*, 44(4), 461-470.
- Amokrane, A., Comel, C. and Veron, J. (1997). Landfill leachates pretreatment by coagulation flocculation. *Water Research*, 31, 2775-2782.
- Anderson, J.L., Eyring, E.M., Whittaker, M.P. (1964). Temperature jump rate studies of polyborate formation in aqueous boric acid. *Journal of Physical Chemistry*, 68, 1128-1132.
- Angın, M.H., Aydın, S., Sapmaz, A. (2003). Bor nitrür ön fizibilite etüdü. Rapor, Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü Yayını.
- Arslan, F., Arslan, C., and Çelik, M.S. (1999). Arsenic removal through the decrepitation of colemanite ores. *Powder Technology*, 103 (3), 260-264.
- Asiltürk, M. (2007). Metal alkoksit temmeli kompozit materyal sentezi ve boya adsorpsiyonunda kullanımı (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.200379).
- Ateş, Ç. (2018). Ardışık kimyasal ve elektrokimyasal yöntem ile atık sudan bor giderimi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.509789).
- Aydın, H., (2018). Nanoyapılı hegzagonal bor nitrür üretimi ve karakterizasyonu. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 30(2), 269-275.

- Aydın, Ö. (2006). Borik asit çözeltilerinde iyon değişimi yöntemi ile kalsiyum, magnezyum ve demir giderimini etkileyen parametrelerin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.181505).
- Aydın, Ö., Özmetin, C., Korkmaz, M., and Fil, B.A. (2017). A semiempirical kinetic model for removal of iron ( $\text{Fe}^{3+}$ ) from saturated boric acid solution by ion exchange using amberlite IR-120 resin. *Particulate Science and Technology*, 35(5), 505–511.
- Aygun, A., Dogan, S., Argun, M.E., and Ates, H. (2018). Removal of sulphate from landfill leachate by crystallization. *Environmental Engineering Research*, 24, 24-30.
- Badruk, M., and Mordogan, H. (April, 2005). Boron removal at different temperatures from Kizildere Geothermal Brine by means of coprecipitation with  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{OH}$  (natural alunite). *Proceedings World Geothermal Congress*, (pp. 1-4), Antalya-Turkey.
- Badruk, M., Kabay, N., Demircioğlu, M., Mordoğan, H., and İpekoğlu, U. (1998). Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion exchange resins. I. Batch sorption-elution studies. *Separation Science and Technology*, 34 (13), 2553-2569.
- Badruk, M., Kabay, N., Demircioğlu, M., Mordoğan, H., and İpekoğlu, Ü. (1999). Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins. II. column sorption-elution studies, *Separation Science and Technology*, 34(15), 2981–2995.
- Baek, K.W., Song, S.H., Kang, S.H., Rhee, Y.W., Lee, C.S., Lee, B.J., Hudson, S., and Hwang, T.S. (2007). Adsorption kinetics of boron by anion exchange resin in packed column bed. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 13 (3), 452–456.
- Bağcı, Y. (2019). İçme-kullanma sularında elektrokoagülasyon prosesi ile arsenik gideriminin araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.552695).
- Ball, J.W., and Nordstrom, D.K. (1991). User's manual for WateQ4F with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters U.S. Geological Survey, Menlo Park, California US, Department of the Interior Manuel Lujan.
- Athanassiadis, B., and Walsh, L.J. (2017). Aspects of solvent chemistry for calcium hydroxide medicaments. *Materials*, 10, 1-8.
- Bayar, D. (2001). Sulu Çözeltilerden adsorpsiyonla bor giderimi ve deneysel tasarımı (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.114432).
- Bektaş, N., Öncel, S., Akbulut, H.Y., and Dimoglo, A. (2004). Removal of boron by electrocoagulation. *Environmental Chemistry Letters*, 2, 51–54.
- Beşiktaş, R. (2006). Borik asit üretiminde sülfat miktarının azaltılması (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.182167).
- Bhardwaj, N.K., Duong, T.D., and Nguyen L.K. (2003). Pulp charge determination by different methods: effect of beating. *Colloids and Surfaces: Physicochemical Engineering Aspects*, 236, 39- 44.
- Bodzek, M. (2016). The removal of boron from the aquatic environment– state of the art. *Desalination and Water Treatment*, 57, 1107–1131.

- Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, A.E., Kocakerim, M.M., Çopur, M. (2004). An empirical model for kinetics of boron removal from boron-containing wastewaters by ion exchange in a batch reactor. *Desalination*, 160 (2), 159-166.
- Büyükyıldız, E. (2007). Emet Borik Asit Fabrikası atıklarından borun kazanılması (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.202845).
- Can, B.Z. (2010). Sulu çözeltilerden arsenik ve borun birlikte ve seçimli olarak elektrokoagülasyon yöntemi ile giderimi (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.269373).
- Can, B.Z., Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, A.E., and Fil, B.A. (2014). Effect of some operational parameters on the arsenic removal by electrocoagulation using iron electrodes. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12 (95), 1-10.
- Castro-Castro , J.D., Macias-Quiroga, I.F., Giraldo-Gomez, G.I., and Sanabria-Gonzalez, N.R. (2020). Adsorption of Cr(VI) in aqueous solution using a surfactant-modified bentonite. *Hindawi Scientific World Journal*, 2020,1-9.
- Cheng, R.C., Liang, S., Wang, H-C., and Beuhler, M.D. (1994). Enhanced coagulation for arsenic removal. *Journal American Water Works Association*, 86 (9), 79–90.
- Çanayaz, Y. (2016). Farklı iyonik çevrelerde ultrafiltrasyon membranların yüzey iletkenliğinin zeta potansiyeli üzerine etkileri Yüksek Lisans Tezi. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No. 457704).
- Çelebi, M.D. (2021). Tekstil endüstrisinde ters osmoz konsantrasyonunun yönetimi; arıtma alternatifleri ve ekonomik olarak değerlendirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.704484).
- Dal, İ., and Aktepe Dal, Ş. (2021). Bor Mineralinin Tekstil Sanayiinde Kullanımı ve Türkiye Ekonomisine Katkısı. *Pamukkale Journal of Eurasian Socioeconomic Studies*, 8 (2), 53-69.
- Davis, M.L. (2010). Water and wastewater Engineering (Design, principles and practice), The McGraw-Hill Companies, Inc., Türkçeye çeviri:Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- Demirtaş, A. (2006). Bor Bileşikleri ve Tarımda Kullanımı. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 37 (1), 111-11 (In Turkish).
- Dizer, K.Ö. (2010). Kraft kağıt üretiminde zeta potansiyelin kağıt kalitesine etkisi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.276359).
- Duman, M.V. (2012). Bigadiç Bor İşletmesi Simav açık ocak taban suyundan ters osmoz yöntemi ile bor giderimi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.315443).
- Durak, H. (2012). Tinkalin yüksek sıcaklıklarda fosforik asit çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelenmesi ve optimum şartların belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi (Tez No.338067).
- Dursun, H. (2007). Probertit mineralinin Titriplex-III çözeltilerinde çözünürlüğünün incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.177736).



- Hassan, M.A., Hui, L.S., and Noor, Z.Z. (2009). Removal of boron from industrial wastewater by chitosan via chemical precipitation. *Journal of Chemical and Natural Resources Engineering*, (4), 1-11.
- Ediz, N. and Özdağ, H. (2001), Bor mineralleri ve ekonomisi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2, 133-151.
- Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., Albani, A.E., and Barka, N. (2015). Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resources and Industry*, 9, 16-29.
- Esenboğa, A. (2014). Atık çözeltilerden solvent ekstraksiyon yöntemi ile bakır, nikel ve çinko kazanımı (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.384914).
- Fil, B.A., Özmetin, C., and Korkmaz, M. (2012). Cationic dye (Methylene Blue) removal from aqueous solution by montmorillonite. *Bulletin Korean Chemical Society*, 33 (10), 3184-3190.
- Foot, F.J. (1932). Determination of boron in waters method for direct titration of boric acid. *Analytical Edition*, 4(1), 39-42.
- Ganguli, J.N., and Agarwal, S. (2012). Removal of a basic dye from aqueous solution by a natural kaolinitic clay — Adsorption and kinetic studies. *Adsorption Science & Technology*, 30 (2), 171-182.
- García-Lara, A. M., Montero-Ocampo, C., Equihua-Guillen, F., Camporredondo-Saucedo, J. E., Servin-Castaneda, R., and Muñiz-Valdes, C.R. (2013). Arsenic removal from natural ground water by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Chemistry*, 2014, 1-14.
- García-Soto, M.M.F., and Camacho, E.M. (2006). Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide. *Separation and Purification Technology*, 48 (1), 36-44.
- Garrett, D.E. (1998). Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use. San Diego: Academic Press.
- Geçgel, Ü., Üner, O., Gökara, G., and Bayrak, Y. (2016). Adsorption of cationic dyes on activated carbon obtained from waste Elaeagnus Stone. *Adsorption Science & Technology*, 34 (9–10), 512–525.
- Graff, A., Barrez, E., Baranek, P., Bachet, M., and Benezeth, P. (2017). Complexation of nickel ions by boric acid or (poly)borates. *Journal of Solution Chemistry*, 46, 25–43.
- Groenewald, T. (1976). The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea. *Hydrometallurgy*, 1 (3), 277-290.
- Guesmi, F., Louati, I., Hannachi C., and Hamrouni, B. (2020). Optimization of boron removal from water by electrodialysis using response surface methodology. *Water Science and Technology*, 81, 293-300.
- Guler, E., Piekacz, J., Ozakdag, D., Kujawski, W., Arda, M., Yuksel, M., and Kabay, N. (2009). Influence of the chosen process parameters on the efficiency of sea water desalination: SWRO pilot plant results at Urla Bay seashore. *Desalination and Water Treatment*, 5, 167-171.

- Gurbanlı, L. (2022). Polimerik membran üretimi, karakterizasyonu ve ters osmoz performanslarının incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.712620).
- Gülensoy, H. (1977). Kompleksometrinin esasları ve kompleksometrik titrasyonlar. Fatih Yayınevi, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayını, Sayı:2352, No:32.
- Günay, A. (2018). Su kimyası ve kimyasal temel işlemler. Balıkesir Üniversitesi Yayını.
- Günay, A., Ersoy, B., Dikmen, S., and Evcin, A. (2013). Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of Basic Blue 16 adsorption by montmorillonitic clay. *Adsorption*, 19, 757–768.
- Günay, A. (2007). Application of nonlinear regression analysis for ammonium exchange by natural (Bigadiç) clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 708-713.
- Gürbüz, G. (2015). Deri endüstrisi Atık sularının elektrokoagülasyon ve elektro-fenton yöntemleri ile arıtımında RSM kullanılarak proses optimizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi (Tez No.442577).
- Halim, A.A., Thaldiri, N.H., Avang, N., and Latif, M.T. (2012). Removing boron from an aqueous solution using turmeric extract-aided coagulation-flocculation. *American Journal of Environmental Science*, (8), 322-327.
- Hall, D.G. (2005). Boronic acids, Wiley-WCH Verlag GmBh&Co. KGaA, Weinheim.
- Helvacı, C. and Firman, R.J. (1976). Geological Setting and Mineralogy of Emet Borate Deposits Turkey. *Institution of Mining and Metallurgy, Transactions, Section B: Applied Earth Science*, 15, 142–152.
- Hesami, F., Bina, B., Ebrahimi, A., and Amin, M. M. (2012). Arsenic removal by coagulation using ferric chloride and chitosan from water. *International Journal of Health Engineering*, 1(9), 1-6.
- Ho, Y.S., and McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70 (2), 115–124.
- Iberhan, L., Wiśniewski, M. (2003). Removal of arsenic(III) and arsenic(V) from sulfuric acid solution by liquid–liquid extraction. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 659–665.
- Ipekoglu, U., and Polat, M. (1987). A General View to Boron Industry (In Turkish). *Madencilik*, 26 (1), 5-16.
- Isa, M.H., Ezechi, E.H., Ahmed, Z., Magram, S.F., and Kutty, S.R.M. (2014). Boron removal by electrocoagulation and recovery. *Water Research*, 51, 113-123.
- İlhan, F., Kurt, U., Apaydin, Ö., Arslankaya, E., Gönüllü, M.T. (2007). Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: Kati Atık Sızıntı Suyu Çalışması, Türkiye.
- İnan, K. (1972). New Borate District Eskişehir-Kırka Province, Turkey. *Institution of Mining and Metallurgy, Transactions, Section B: Applied Earth Science*, 81, 163–165.
- İnan, Y. (2012). Nano boyutlu çinko borat sentezinde reaksiyon koşullarının etkisi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.323715).
- Jacob, C. (2007). Sea water desalination: Boron removal by ion exchange technology. *Desalination*, 205, 47–52.

- Kabay, N., Yılmaz, I., Yamac, S., Samatya, S., Yüksel, M., Yüksel, U., Arda, M., Sağlam, M., Iwanaga, T., and Hirowatari, K. (2004). Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins. I. Laboratory Tests. *Reactive Functional Polymers*, 60, 163–170.
- Kabay, N., Yılmaz, I., Yamac, S., Yüksel, M., Yildirim, N., Aydoğdu, O., Iwanaga, T., and Hirowatari, K. (2004). Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion-exchange resins-II. FieldTests. *Desalination*, 167 (1-3), 427-438.
- Kabdaşlı, I. (1995). Kimyasal çöktürme ile sülfat giderilmesinde yaklaşımlar ve uygulama esasları (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.46231).
- Kandilcik, M. (2013). Tinkal mineralinin amonyum sülfat çözeltilerindeki çözünme kinetiği (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.338009).
- Karaca, F. (2022). Deri endüstrisi proses Atık sularının koagülasyon, UV/PS ve nanofiltrasyon yöntemi ile arıtımı / Treatment of leather industry (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.729186).
- Karagölge, Z., Alkan, M., and Dönmez, B. (2002). Removal of arsenic from colemanite ore containing arsenic by froth flotation. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 35 (3), 217-225.
- Karakaplan, M., Tural, S., Tural, B., Turgut, Y., and Hoşgören, H. (2007). The solvent extraction of boron with synthesized aliphatic 1,3-Diols: stripping and extraction behavior of boron by 2,2,5-Trimethyl-1,3-hexanediol. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 22 (6), 897–911.
- Kartic, D.N., Narayana, B.CH.A, and Arivazhagan, M. (2018). Removal of high concentration of sulfate from pigment industry effluent by chemical precipitation using barium chloride: RSM and ANN modeling approach. *Journal of Environmental Management*, 206, 69-76.
- Kasina, M.M., Joseph, K., John, M. (2020). Application of central composite design to optimize spawns propagation. *Open Journal of Optimization*, 9, 47-70.
- Kavak, D. (2009). Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 308–314.
- Kavak, D. (2011). Boron adsorption by clinoptilolite using factorial design. *Environmental Progress Sustainable Energy*, 30 (4), 527-532.
- Koçak, İ. (2007). Ters osmoz sistemi ile sudan borun uzaklaştırılması. (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.212402).
- Korkmaz, M. (2011). Bor içeren sulardan Purolite S 108 reçinesi kullanarak bor giderimi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.269373).
- Korkmaz, M., Özmetin, C., Özmetin, E., and Süzen, Y. (2020). Modelling of boron removal from solutions by ion exchange for column reactor design in boron mine wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 179, 63-74.
- Korkmaz, M., Özmetin, C., and Fil, B.A. (2016). Modelling of boron removal from solutions using Purolite S 108 in a batch reactor. *Clean – Soil, Air, Water*, 44 (8), 949–958.

- Korkmaz, M., Özmetin, C., Özmetin, E., Çalgan, E., and Ziyanak, Ö. (2022). Boron removal from colemanite mine wastewater by coagulation using zinc hydroxide—A factorial optimization study. *Celal Bayar University Journal of Science*, 18 (1), 77-83.
- Korkmaz, M., Özmetin, E., Süzen, Y., Çalgan, E., and Özmetin, C. (2022). A new adsorbent (aluminum modified talc) for phosphate removal from alkaline solutions and optimization of data by central composite design. *Desalination and Water Treatment*, 245, 178–190.
- Korkmaz, M., Özmetin, C., Özmetin, E., and Ziyanak, Ö. (2020). Boron removal by coagulation using  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and factorial optimization of data for boron mine wastewater. *BAUN Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2), 687-697.
- Köse, T.E., and Öztürk, N. (2008). Boron removal from aqueous solutions by ion exchange resin: Column sorption-elution studies. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 744-749.
- Kuskay, B. and Bulutcu, A.N. (2011). Design parameters of boric acid production process from colemanite ore in the presence of propionic acid. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50 (4), 377-383.
- Kutlu, M., Aydoğan, G., and Mumcu, E. (2007). Mutagenicity analysis of water samples from Seydisuyu (Kırka, Turkey) stream under the influence of boron production complex. *Food and Chemical Toxicology*, 45 (10), 2064–2068.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (4), 1-39.
- Lesan, C., Bapat, S.S., Fries, B., Coman, D., and Florea, D. (2004). Arsenic removal from drinking water by ion exchange resins. *Environmental Engineering and Management Journal*, 3(3), 283-291.
- Lewis, A. E. (2010). Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, 104(2), 222–234.
- Luque, J.S.G. (1982). Uranium sorption from phosphoric acid solutions using selective ion exchange resins. Ph.D. Thesis, University of London, London.
- Mahdy, M.A., El-Hussaini, O.M., and Wahab, G.M.A. (Eylül, 2004). Extraction of boric acid from bittern solutions of Qaron Lake, Egypt by ion exchange. *Uluslararası Bor Sempozyumu*, (pp. 297-309), Eskişehir.
- Mamelkina, M.A., Tuunila, R., Sillanpaa, M., Hakkinen, A. (2019). Systematic study on sulfate removal from mining waters by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 216, 43-50.
- Minitab 16.0 programme help tool
- Mohan S., Sharath P., Nagabhushana, B.M., Chikkahanumantharayappa and Shivakumara, C. (2022). Electrocoagulation for the efficient removal of Eriochrome Black T from wastewater using copper electrodes. *Indian Journal of Chemistry*, 61, 1054-1064.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.P., Cocke, D.L. (2001). Electrocoagulation (EC)- Science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84 (1), 29-41.
- Mpinga, C.N. (2009). Removal and recovery of aluminium and sulphate ions from an alkaline medium using solvent extraction, Master of Technology: Chemical Engineering, Cape Peninsula Universitesi, South Africa.

- Na, J.W. and Lee, K.J. (1993). Characteristics of boron adsorption on strong-base anion-exchange resin. *Annual Nuclear Energy*, 20 (7) , 455-462.
- Niedenzu, K. (1965). Boron- nitrogen compounds, Academic Pres. Inc., Springer Verlag, 147-153.
- Nyangi, M.J. (2021). Remediation of arsenic from water using iron and aluminum electrodes in electrocoagulation technology: adsorption isotherm and kinetic studies. *Chemistry Africa*, 4, 943–954.
- Oo, M.H., Song, L. (2009). Effect of pH and ionic strength on boron removal by RO membranes. *Desalination*, 246, 605–612.
- Özbolat, G., and Tuli, A. (2016). Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri. *Archives Medical Review Journal*, 25(4), 502-521.
- Özdemir, M., Kıpçak, İ. (2007). Boron recovery from borax sludge using solid-liquid extraction followed by sorption with a boron selective resin in column. *Environmental Progress*, 26 (4), 375-383.
- Özmetin, C., and Aydın, Ö. (2007). A semi-empirical model for adsorption of magnesium ion from magnesium impurity-containing saturated boric acid solutions on Amberlite IR-120 resin. *Fresenius Environmental Bulletin*, 16(7), 720-725.
- Özmetin, C., and Korkmaz, M. (2019). Full factorial design of experiments for boron removal by iron hydroxide from colemanite mine wastewater. *BAUN Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(1), 244-253.
- Özmetin, C., Aydın, Ö., Kocakerim, M. M., Korkmaz, M., Özmetin, E. (2009). An empirical kinetic model for calcium removal from calcium impurity-containing saturated boric acid solution by ion exchange technology using Amberlite IR–120 resin. *Chemical Engineering Journal*, 148, 420–424.
- Özmetin, C., Kocakerim, M.M., Yapıcı, S., and Yartaşı, A. (1996). A semiempirical kinetic model for dissolution of Colemanite in aqueous CH<sub>3</sub>COOH solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (7), 2355-2359.
- Özmetin, C., Korkmaz, M., Özmetin, E., Süzen, Y., and Çalgan, E. (2019). Boron removal from solutions by talc clay. *Desalination and Water Treatment*, 172, 260–269.
- Özmetin, C., Mutlu, A., Korkmaz, M., and Süzen, Y. (2016). Toprak bileşenlerinin bor adsorpsiyonuna etkisi ve borun kirletilmiş topraklardan yonca bitkisi ile fitoremedasyonu. Balıkesir Üniversitesi BAP Projesi Kesin Raporu.
- Özmetin, E. (2007). İllitin elektrokinetik özellikleri ve sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.199525).
- Özmetin, E., and Kocakerim, M.M. (2018). Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by illite clay. *Desalination and Water Treatment*, 124, 279–286.
- Özmetin, E., Özmetin, C., Korkmaz, M., and Ziyanak, Ö. (2014). Sulardan borun kimyasal koagülasyon-çökeltme metoduyla giderimi. Balıkesir Üniversitesi BAP Birimi, Projesi Kesin Raporu, 2014.
- Özpeker, I. (1968). Batı Anadolu Borat Yataklarının Mukayeseli Jenetik Etüdü, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Doktora Tezi.

- Özpeker, I. (Ekim, 2002). Bor yataklarının değerlendirilmesi. *I. Uluslar Arası Bor Sempozyumu* (s. 6–14), Kütahya.
- Öztürk, N., and Kavak, D. (Eylül, 2004). Adsorption of boron from aqueous solutions by sepiolite using full factorial design: I. Batch studies. *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, (s.477-485), Eskişehir.
- Öztürk, N., Köse, T.E. (2008). Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: Batch studies. *Desalination*, 227, 233–240.
- Öztürk, Y., and Ekmekçi, Z. (2020). Removal of sulfate ions from process water by ion exchange resins. *Minerals Engineering*, 159, 106613.
- Parschova, H., Mistova, E., Matejka, Z., Jelinek, L., Kabay, N., and Kauppinen, P. (2007). Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate. *Reactive Functional Polymers*, 67 (12), 1622-1627.
- Pavlikova, P., Balintova, M., and Holub, M. (2018). Study of sulphate ions removal from acidic waters using ion exchange resin. *Journal of Civil Engineering*, 13 (1), 51-58.
- Prieto García, F., Moreno, F.P., and Santillán, Y.M. (2012). Study of arsenic removal with ionic exchange resins in drinking water from Zimapán, Hidalgo State, Mexico. *International Journal of Applied Science and Technology*, 2 (6), 14-16.
- Ref. Minitab 16.0 Yardımcı Aracı
- Qasim, M., Badrelzaman, M., Darwish, N.N., Darwish, N.A. and Hilal, N. (2019). Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. *Desalination*, 459, 59-104.
- Resmi Gazete, 2004. Su kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. Tarih: 31.12.2004, Sayısı: 25687
- Resmi Gazete, (2005). İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik. T.C. Sağlık Bakanlığı, Sayı 25730.
- Rydberg, J., and Cox, M., Musikas, C., and Choppin, G.R. (2004). Solvent Extraction and Practice, Second Edition. Florida: Marcel Dekker.
- Sadik, R., Lahkale, R., Hssaine, N., ElHatimi, W., Diouri, M., and Sabbar, E. (2015). Sulfate removal from wastewater by mixed oxide-LDH: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Materials Environmental Science*, 6(10), 2895-2905.
- Sayiner, G., Kandemirli, F., Dimoglo, A. (2008). Evaluation of boron removal by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Desalination*, 230, 205–212.
- Song, Z., Williams, C.J. ve Edyvean, R.G.J., (2004). Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination*, 164, 249-259.
- Sumathi, T., and Alagumuthu, G. (2014). Adsorption studies for arsenic removal using activated Moringa oleifera. *International Journal of Chemical Engineering*, 3, 1-6.
- Şahin, S. (1990). Absorption of boron from waste solution. *Chimica Acta Turcia*, 18, 59-74.
- Şahin, S. (1993). Removal of boron from wastewater by coagulation. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 10, 83-97.
- Şahin, S. (2002). A mathematical relationship for the explanation of ion exchange for boron adsorption. *Desalination*, 143, 35-43.

- Şen, A. (2015). Endüstriyel atık sularda bakır, nikel, çinko sülfür selektif çöktürme şartlarının optimizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.381840).
- Şimşek, O. (2006). Kırka tıncal cevherinin dekriptasyon yöntemiyle zenginleştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.184090).
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1970). *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York.
- Tajernia, H., Ebadi, T., Nasernejad, B., and Ghafari, M. (2014). Arsenic removal from water by sugar cane bagasse: An application of response surface methodology (RSM). *Water Air Soil Pollution*, 225 (2028), 1-22.
- Tanaydın, Z.B., Tanaydın, M.K., İnce, M., and Demirkıran, N. (2022). Ponza ile bakır ve kurşun iyonlarının adsorpsiyon karakteristikleri. *GUFBD / GUJS*, 12(2), 581-596.
- Tariq, M. and Mott, C.J.B. (2007). The significance of boron in plant nutrition and environment-a review. *Journal of Agronomy*, 6(1),1-10.
- Temur, H., Yartaşı, A., Çopur, M., and Kocakerim, M.M. (2000). The kinetics of dissolution of Colemanite in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (11), 4114-4119.
- Tıraş, İ. (2007). Boraksın sülfürik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.179389).
- Tokmak, B. (Eylül, 2004). Bor uç ürünleri be BM bor teknolojileri tecrübesi. *İUluslararası Bor Sempozyumu*, (s.105-108), Eskişehir.
- Tuğrul, N., and Acarali, N.B. (2011). Synthesis of zinc borate: Effects of different modifying agents and isopropyl alcohol on yield and hydrophobicity by using zinc carbonate. *International Conference on Chemistry and Chemical Process IPCBEE*, (pp.55-558), ACSIT Press, Singapore.
- Turan, M.D. and Altundoğan, H.S. (2011). Hidrometallurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin (YYY) kullanımı. *Madencilik*, 50 (3), 11-23.
- Ukaegbu, E.C., and Chigbu, P.E. (2017). Evaluation of orthogonally blocked central composite designs with partial replications. *Sankhya:The Indian Journal of Statistics*, 79 (1), 112-141.
- Uygan, D., Çetin, Ö. (Eylül, 2004). Bor'un Tarımsal ve Çevresel Etkileri: Seydisuyu Su Toplama Havzası. *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, (s. 527-540), Eskişehir.
- Uykan, B. (2022). Kimyasal koagülasyon ile ön arıtma uygulanmış sızıntı suyunun mikrodalga yöntemi ile aktive edilen persülfat oksidasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.707796).
- Volkan, N., and Özmetin, E. (2022). Maxilon blue GRL boyar maddesinin illit kil minerali ile gideriminin optimizasyonu. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 10, 216-232.
- WHO (World Health Organization) 1993. Guidelines for drinking-water quality. Volume 1: Recommendations. 2nd edition, Geneva.
- WHO (World Health Organization) 2017. Guidelines for drinking-water quality: First addendum. 4th edition, Geneva.

- Xu, L., Liu, Y., Hu, H., Wu, Z., and Chen, Q. (2012). Synthesis, characterization and application of a novel silica based adsorbent for boron removal. *Desalination*, 294, 1-7.
- Xua, Y., Jianga, J.Q., Quill, K., Simon, J., and Shettle, K. (2009). Electrocoagulation: a new approach for the removal of boron containing wastes. *Desalination and Water Treatment*, 2 (1-3), 131-138.
- Yağmur, F., Hancı, İ.H. (2002). Arsenik. *Sted*, 11(7 ), 250-251.
- Yamba, S., Moutloali, R.M., and Mabuba, N. (2020). Corrugated iron sheets for electrocoagulation of sulphate ions in industrial effluents. *CSCEE*, 100061.
- Yaprak, R.E. (2019). Tekstil endüstrisi Atık sularının yeniden kullanımının taguchi deneysel tasarım metodu ile optimizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.381840).
- Yegül, E.E. (2007). Bor zenginleştirme tesislerinde ara ürün tenörlerinin arttırılması için yöntemlerin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.213752).
- Yıldız Y.Ş., Koparal A.S., Keskinler, B. (2008). Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, 138, 63-72.
- Yılmaz, A. (2005). Magnezyum ve bakır boratların sentezi ve üretim teknolojilerinin geliştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.198339).
- Yılmaz, A.E. (2009). Endüstriyel Atık sulardan elektrokoagülasyon yöntemi ile bor giderimi (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.244768).
- Yılmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M.M., and Kocadağistan, E. (2008). An empirical model for kinetics of boron removal from boron containing wastewaters by the electrocoagulation method in a batch reactor. *Desalination*, 230, 288-297.
- Yılmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M.M., Yılmaz, M.T., and Paluluoğlu, C. (2008). Boron removal from geothermal waters by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 146-151.
- Yılmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R., and Kocakerim, M.M. (2007a). An empirical model for parameters affecting energy consumption in boron removal from boron-containing wastewaters by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 101-107.
- Yılmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R., and Kocakerim, M.M. (2007b). A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution. *Journal of Hazardous Material*, 149 (2), 475-81.
- Yılmaz, İ., Holdich, R.I., Kabay, N., Bryjak, M., and Yüksel, M. (2007). Kinetics behaviour of boron selective resins for boron removal using seeded microfiltration system. *Reactive&Functional Polymers*, 67 (12),1628-1634.
- Yılmaz, M. (2019). Ters osmoz membranlarının kimyasal temizleme stratejilerinin araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.594744).



- Yu, J., and Lu, J., and Kang, Y. (2018). Removal of sulfate from wet FGD wastewater by co-precipitation with calcium hydroxide and sodium aluminate. *Water Science and Technology*, 77(5), 1336–1345.
- Zeki, A. (1985). Etibank borak fabrikası atıklarından, ham boraks, saf boraks, borik asid, perborat, üretim şartlarının araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.1876).
- Zelmanov, G., and Semiat, R. (2014). Boron removal from water and its recovery using iron (Fe<sup>+3</sup>) oxide/ hydroxide-based nanoparticles (NanoFe) and NanoFe-impregnated granular activated carbon as adsorbent. *Desalination*, 333(1), 107-117.
- Zhang, R., Xie, Y., Song, J., Xing, L., Kong, D., Mei Li, X., and He, Tao. (2016). Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol. *Hydrometallurgy*, 160, 129-136.
- Zhu, C., Li, Wu., Nai, X., Zhu, D., Guo, F., and Song, S. (2012). Preparation of copper aluminum borate whiskers via flux method. *Crystal Research Technology*, 47 (1), 73 – 78.
- Zia, P.P.S., Pattanayak, A., and Bhattacharya, P. (2007). Removal of arsenic from drinking water by chemical precipitation – A Modeling and simulation study of the physical-chemical processes. *Water Environmental Research*, 79(4), 357-66.

# **EKLER**



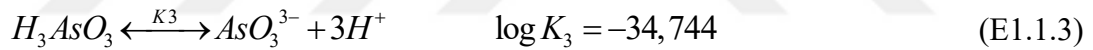
### EK-1: Çözünmüş Bileşenlerin pH'a bağlı dağılımları

Bileşenlerin aktiviteleri:  $\{ \}$  ile, ve konsantrasyonları  $[ ]$  notasyonları ile ifade edilir. Aktivite katsayısı ise  $\gamma$  sembolü ile gösterilir.

Nötr (iyonik olmayan) moleküller için kabul edilen aktivite katsayısı 1'dir. 4,67 mS/cm iletkenlik değeri için değeri 1 ya da -1 olan bileşenleri aktivite katsayısı  $\gamma = 0,7776$ 'dır.

Konsantrasyon-pH diyagramları, herhangi bir pH değerleri için denklemdeki birinci bileşen non-linear regresyon tekniğine göre hesaplanıp, akabinde diğer bileşenlerin çözünürlük eşitliklerinden hesaplanmıştır. Daha sonra birden fazla pH değeri için aynı işlemler tekrarlanarak oluşturulan pH-konsantrasyon tabloları grafiğe dönüştürülmüştür. Sentetik çözelti için aktivite katsayısı iyon ya da moleküller için 1'dir.

#### Ek 1.1: Arsenik (III) bileşenlerinin pH ile değişimi



(Ball & Nordstrom, 1991).

$$\frac{\{H_2AsO_3^{-1}\} \times \{H^+\}}{\{H_3AsO_3\}} = K_1 \quad (E1.1.5)$$

$$\frac{\{HAsO_3^{2-}\} \times \{H^+\}^2}{\{H_3AsO_3\}} = K_2 \quad (E1.1.6)$$

$$\frac{\{AsO_3^{3-}\} \times \{H^+\}^3}{\{H_3AsO_3\}} = K_3 \quad (E1.1.7)$$

$$\frac{\{H_4AsO_3^+\}}{\{H_3AsO_3\} \times \{H^+\}} = K_4 \quad (E1.1.8)$$

$$\{H_2AsO_3^{-1}\} = \frac{K_1 \times \{H_3AsO_3\}}{\{H^+\}} \quad (E1.1.9)$$

$$\{HAsO_3^{2-}\} = \frac{K_2 \times \{H_3AsO_3\}}{\{H^+\}^2} \quad (E1.1.10)$$

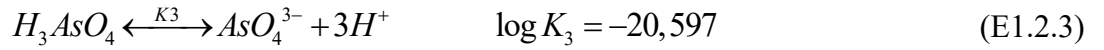
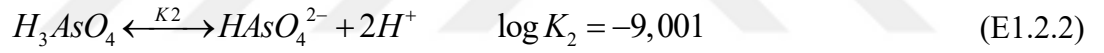
$$\{AsO_3^{3-}\} = \frac{K_3 \times \{H_3AsO_3\}}{\{H^+\}^3} \quad (E1.1.11)$$

$$\{H_4AsO_3^+\} = K_4 \times \{H_3AsO_3\} \times \{H^+\} \quad (E1.1.12)$$

$$C_{T-As(III)} = \{H_3AsO_3\} + \{H_2AsO_3^{-1}\} + \{HAsO_3^{2-}\} + \{AsO_3^{3-}\} + \{H_4AsO_3^+\} \quad (E1.1.13)$$

$$C_{T-As(IV)} = 1 \times [H_3AsO_3] + \frac{K_1 \times 1 \times [H_3AsO_3]}{(\gamma \times [H^+])} + \frac{K_2 \times 1 \times [H_3AsO_3]}{(\gamma \times [H^+])^2} + \frac{K_3 \times 1 \times [H_3AsO_3]}{(\gamma \times [H^+])^3} + K_4 \times 1 \times [H_3AsO_3] \times \gamma \times [H^+] \quad (E1.1.14)$$

**Ek 1.2:** Arsenik (IV) bileşenlerinin pH ile değişimi



(Ball & Nordstrom, 1991).

$$\frac{\{H_2AsO_4^{-1}\} \times \{H^+\}}{\{H_3AsO_4\}} = K_1. \quad (E1.2.4)$$

$$\frac{\{HAsO_4^{2-}\} \times \{H^+\}^2}{\{H_3AsO_4\}} = K_2 \quad (E1.2.5)$$

$$\frac{\{AsO_4^{3-}\} \times \{H^+\}^3}{\{H_3AsO_4\}} = K_3 \quad (E1.2.6)$$

$$\{H_2AsO_4^{-1}\} = \frac{K_1 \times \{H_3AsO_4\}}{\{H^+\}} \quad (E1.2.7)$$

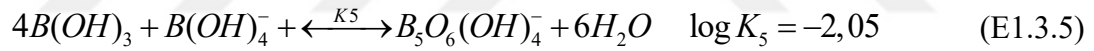
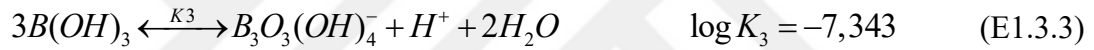
$$\{HAsO_4^{2-}\} = \frac{K_2 \times \{H_3AsO_4\}}{\{H^+\}^2} \quad (E1.2.8)$$

$$\{AsO_4^{3-}\} = \frac{K_3 \times \{H_3AsO_4\}}{\{H^+\}^3} \quad (E1.2.9)$$

$$C_{T-As} = \{H_3AsO_4\} + \{H_2AsO_4^{-1}\} + \{HAsO_4^{2-}\} + \{AsO_4^{3-}\} \quad (E1.2.10)$$

$$C_{T-As} = 1 \times [H_3AsO_4] + \frac{K_1 \times 1 \times [H_3AsO_4]}{(\gamma \times [H^+])} + \frac{K_2 \times 1 \times [H_3AsO_4]}{(\gamma \times [H^+])^2} + \frac{K_3 \times 1 \times [H_3AsO_4]}{(\gamma \times [H^+])^3} \quad (E1.2.11)$$

**Ek 1.3:** Bor bileşenlerinin pH ile değişimi



(Graff, Barrez, Baranek, Bachet, & Benezeth, 2017)

$$\frac{\{B(OH)_4^-\} \times \{H^+\}}{\{B(OH)_3\}} = K_1 \quad (E1.3.6)$$

$$\frac{\{B_2O(OH)_5^-\} \times \{H^+\}}{\{B(OH)_3\}^2} = K_2 \quad (E1.3.7)$$

$$\frac{\{B_3O_3(OH)_4^-\} \times \{H^+\}}{\{B(OH)_3\}^3} = K_3 \quad (E1.3.8)$$

$$\frac{\{B_4O_5(OH)_4^{2-}\} \times \{H^+\}^2}{\{B(OH)_3\}^4} = K_4 \quad (E1.3.9)$$

$$\frac{\{B_5O_6(OH)_4^-\}}{\{B(OH)_3\}^4 \{B(OH)_4^-\}} = K_5 \quad (E1.3.10)$$

$$\{B(OH)_4^-\} = \frac{K_1 \times \{B(OH)_3\}}{\{H^+\}} \quad (E1.3.11)$$

$$\{B_2O(OH)_5^-\} = \frac{K_2 \times \{B(OH)_3\}^2}{\{H^+\}} \quad (E1.3.12)$$

$$\{B_3O_3(OH)_4^-\} = \frac{K_3 \times \{B(OH)_3\}^3}{\{H^+\}} \quad (E1.3.13)$$

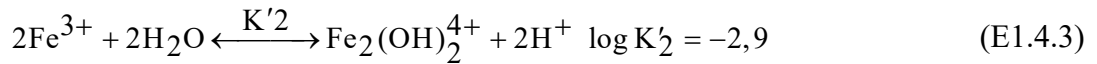
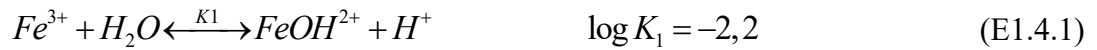
$$\{B_4O_5(OH)_4^{2-}\} = \frac{K_4 \times \{B(OH)_3\}^4}{\{H^+\}^2} \quad (E1.3.14)$$

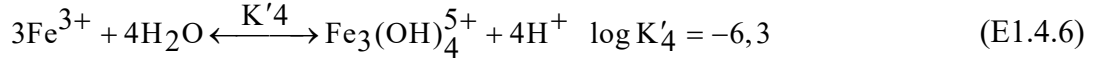
$$\{B_5O_6(OH)_4^-\} = K_5 \times \{B(OH)_3\}^4 \times \{B(OH)_4^-\} \quad (E1.3.15)$$

$$C_{T-B} = \{B(OH)_3\} + \{B(OH)_4^-\} + \{B_2O(OH)_5^-\} + \{B_3O_3(OH)_4^-\} \\ + \{B_4O_5(OH)_4^{2-}\} + \{B_4O_5(OH)_4^{2-}\} \quad (E1.3.16)$$

$$C_{T-B} = 1 \times [B(OH)_3] + \frac{K_1 \times 1 \times [B(OH)_3]}{(\gamma \times [H^+])} + 2 \frac{K_2 \times (1 \times [B(OH)_3])^2}{(\gamma \times [H^+])} \\ + 3 \frac{K_3 \times (1 \times [B(OH)_3])^3}{(\gamma \times [H^+])} + 4 \frac{K_4 \times (1 \times [B(OH)_3])^4}{(\gamma \times [H^+])^2} \quad (E1.3.17) \\ + 5 \times K_5 \times \left( (\gamma \times [B(OH)_3])^4 \times \frac{K_1 \times 1 \times [B(OH)_3]}{(\gamma \times [H^+])} \right)$$

**Ek 1.4:**Demir bileşenlerinin pH ile değişimi (Sentetik çözelti için)





$$\{\text{FeOH}^{2+}\} = \frac{K_1 \times \{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{H}^+\}} \quad (\text{E1.4.7})$$

$$\{\text{Fe}(\text{OH})_2^+\} = \frac{K_2 \times \{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{H}^+\}^2} \quad (\text{E2.4.8})$$

$$\{\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}\} = \frac{K'_2 \times \{\text{Fe}^{3+}\}^2}{\{\text{H}^+\}^2} \quad (\text{E2.4.9})$$

$$\{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{aq})}^0\} = \frac{K_3 \times \{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{H}^+\}^3} \quad (\text{E1.4.10})$$

$$\{\text{Fe}(\text{OH})_4^-\} = \frac{K_4 \times \{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{H}^+\}^4} \quad (\text{E1.4.11})$$

$$\{\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}\} = \frac{K'_4 \times \{\text{Fe}^{3+}\}^3}{\{\text{H}^+\}^4} \quad (\text{E1.4.12})$$

$$C_{T-\text{Fe}} = \{\text{Fe}^{3+}\} + \{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}\} + \{\text{Fe}(\text{OH})_2^+\} + \{\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}\} \\ + \{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{aq})}^0\} + \{\text{Fe}(\text{OH})_4^-\} + \{\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}\} \quad (\text{E1.4.13})$$

$$C_{T-\text{Fe}} = \{\text{Fe}^{3+}\} + \frac{K_1 \times \{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{H}^+\}} + \frac{K_2 \times \{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{H}^+\}^2} + 2 \frac{K'_2 \times \{\text{Fe}^{3+}\}^2}{\{\text{H}^+\}^2} \\ + \frac{K_3 \times \{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{H}^+\}^3} + \frac{K_4 \times \{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{H}^+\}^4} + 3 \frac{K'_4 \times \{\text{Fe}^{3+}\}^3}{\{\text{H}^+\}^4} \quad (\text{E1.4.14})$$

## EK-2

**Tablo Ek 2.1:** Kalsiyum hidroksitle bor gideriminin pH ile değişimi (15 g/l, 30 °C, 300 rpm, 500 ml).

Zaman (dk)	pH=1		pH=2,5		pH=4		pH=5,32		pH=7		pH=8,5	
	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç
00	0,0	1,0	0,0	2,5	0,0	4,0	0,0	5,3	0,0	7,0	0,0	8,5
5	57,7	8,4	69,8	12,1	75,9	12,1	67,3	12,0	61,8	12,0	53,7	12,6
15	65,4	8,7	75,5	12,2	85,2	12,3	85,5	12,3	63,6	12,2	59,3	12,6
30	67,3	8,9	81,1	12,3	87,0	12,4	87,3	12,4	76,4	12,2	68,5	12,7
60	71,2	9,7	86,8	12,3	88,9	12,3	89,1	12,4	78,2	12,3	79,6	12,7
90	71,2	10,3	88,7	12,3	90,4	12,3	89,1	12,3	81,8	12,3	81,5	12,7
120	71,2	10,3	88,7	12,3	90,7	12,3	89,1	12,3	83,6	12,2	79,6	12,7
150	71,2	10,3	86,8	12,3	88,9	12,3	89,1	12,3	85,5	12,3	81,5	12,7

**Tablo Ek 2.2:** Kalsiyum hidroksitle bor gideriminin karıştırma hızı ile değişimi (15 g/l, 30 °C, pH=5,3-5,4, 500 ml).

Zaman(dk)	150 rpm		225 rpm		300 rpm		375 rpm	
	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç
0	0,0	5,4	0,0	5,4	0,0	5,3	0,0	5,4
5	68,2	12,1	68,8	12,2	67,3	12,0	74,8	11,7
15	73,8	12,2	78,0	12,3	85,5	12,3	83,8	12,3
30	81,3	12,3	83,5	12,4	87,3	12,4	85,6	12,4
60	85,0	12,4	87,2	12,4	89,1	12,4	89,2	12,4
90	86,9	12,4	89,0	12,4	89,1	12,3	89,2	12,3
120	88,8	12,3	89,0	12,4	89,1	12,3	89,2	12,3
150	86,9	12,4	89,0	12,4	89,1	12,3	87,4	12,3



**Tablo Ek 2.3:** Kalsiyum hidroksitle bor giderimine sıcaklık etkisi (300 rpm, pH=5,38-5,47, 500 ml, 15 g/l).

Zaman(dk)	20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç
0	0,0	5,5	0,0	5,3	0,0	5,5	0,0	5,4
5	79,6	12,5	67,3	12,0	70,6	10,7	63,6	9,4
15	87,0	12,7	85,5	12,3	74,3	11,5	69,1	9,8
30	90,7	12,7	87,3	12,4	72,5	11,8	70,9	10,4
60	90,7	12,7	89,1	12,4	76,1	12,0	70,9	11,6
90	90,7	12,7	89,1	12,3	79,8	12,0	70,9	11,7
120	90,7	12,7	89,1	12,3	85,3	12,0	80,0	11,7
150	90,7	12,6	89,1	12,3	81,7	12,1	83,6	11,7

**Tablo Ek 2.4:** Kalsiyum hidroksit miktarı ile bor giderimi değişimi (30 °C, 300 rpm, 500 ml, pH=5,38-5,64).

Zaman(dk)	10 (g/l)		12 (g/l)		15 (g/l)		20 (g/l)		25 (g/l)	
	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç	Verim,%	pHç
0	0,0	5,5	0,0	5,6	0,0	5,3	0,0	5,5	0,0	5,5
5	67,9	9,4	64,6	10,6	67,3	12,0	65,1	12,2	69,5	12,2
15	69,8	10,1	66,4	11,0	85,5	12,3	67,0	12,3	73,3	12,3
30	67,9	10,4	68,1	11,4	87,3	12,4	78,0	12,4	81,0	12,4
60	67,9	10,4	84,1	11,9	89,1	12,4	83,5	12,4	82,9	12,4
90	67,9	10,4	87,6	12,1	89,1	12,3	87,2	12,4	86,7	12,4
120	69,8	10,5	87,6	12,1	89,1	12,3	87,2	12,4	88,6	12,4
150	69,8	10,5	85,8	12,1	89,1	12,3	89,0	12,4	88,6	12,4

**Tablo Ek 2.5:** Magnezyum hidroksitle bor giderimine pH etkisi (30 °C, 300 rpm, 20 g/l, 500 ml atık su hacmi),

Zaman(dk)	pH=8,5		pH=9,5		pH=10		pH=10,5		pH=11	
	%	pHç	%	pHç	%	pHç	%	pHç	%	pHç
0	0	8,5	0,00	9,5	0,00	10	0,00	10,5	0,00	11
5	0	8,5	5,88	9,51	12,96	10,05	9,09	10,43	3,77	11,01
15	0	8,5	7,84	9,51	11,11	10,05	9,09	10,38	3,77	11,01
30	0	8,5	9,80	9,52	11,11	10,05	9,09	10,38	5,66	11,01
60	0	8,5	7,84	9,52	9,26	10,05	9,09	10,43	5,66	11,01
90	-	-	-	-	11,11	10,05	7,27	10,43	5,66	11,01

**Tablo Ek 2.6:** Magnezyum hidroksitle bor giderimine karıştırma hızı etkisi (30 °C, pH 10, 20 g/l, 500 ml atık su hacmi),

Zaman(dk)	150 rpm		225 rpm		300 rpm		375 rpm	
	%	pHç	%	pHç	%	pHç	%	pHç
0	0,00	10	0,00	10	0,00	10	0,00	10
5	5,56	10	9,26	10	12,96	10,05	3,70	10
15	9,26	10	9,26	10	11,11	10,05	5,56	10
30	9,26	10	11,11	10	11,11	10,05	5,56	10
60	5,56	10	9,26	10	9,26	10,05	5,56	10
90	9,26	10	12,96	10	11,11	10,05	9,26	10

**Tablo Ek 2.7:** Magnezyum hidroksitle bor giderimine sıcaklık etkisi (pH 10, 300 rpm, 20 g/l, 500 ml atık su hacmi),,

Zaman(dk)	15 °C		30 °C		45 °C	
	%	pHç	%	pHç	%	pHç
0	0,00	10	0,00	10	0,00	10
5	7,41	10,13	12,96	10,05	9,26	9,93
15	9,26	10,12	11,11	10,05	9,26	9,93
30	9,26	10,12	11,11	10,05	1,85	9,93
60	9,26	10,12	9,26	10,05	1,85	9,93
90	9,26	10,12	11,11	10,05	1,85	9,93

**Tablo Ek 2.8:** Magnezyum hidroksitle bor giderimine katı etkisi (30 °C, 300 rpm, pH 10, 500 ml atık su hacmi),

Zaman(dk)	20 g/l		25 g/l		80 g/l	
	%	pHç	%	pHç	%	pHç
0	0,00	10	0,00	10	0,00	10
5	12,96	10,05	5,66	10	9,26	10
15	11,11	10,05	7,55	10	9,26	10
30	11,11	10,05	3,77	10	9,26	10
60	9,26	10,05	5,66	10	7,41	10
90	11,11	10,05	7,55	10	7,41	10

**Tablo Ek 2.9:** Demir hidroksitle bor giderimine pH etkisi (20 °C, 200 rpm, 15 g FeCl<sub>3</sub>/l, 500 ml atık su hacmi, Seyreltme 5 kat),

Zaman(dk)	pH=6,5	pH=7,5	pH=8,5	pH=9,5	pH=10,5
	Verim,%	Verim,%	Verim,%	Verim,%	Verim,%
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	31,11	49,90	21,72	46,87	27,39
10	39,46	54,08	54,77	52,18	27,39
20	39,46	54,08	56,51	46,87	23,85
30	41,55	54,08	53,03	45,10	20,30

**Tablo Ek 2.10:** Demir hidroksitle bor giderimine demir klorür miktarı etkisi (20 °C, 200 rpm, pH 8,5, 500 ml atık su hacmi, Seyreltme 5 kat),

Zaman(dk)	10 g/l	15 g/l	20 g/l
	Verim, %	Verim, %	Verim, %
0	0,00	0,00	0,00
5	52,18	21,72	69,89
10	50,41	54,77	68,12
20	50,41	56,51	66,35
30	48,64	53,03	66,35

**Tablo Ek 2.11:** Demir hidroksitle bor giderimine seyreltme oranı etkisi (20 °C, 200 rpm, 15 g FeCl<sub>3</sub>/l ml, 500 ml atık su hacmi, pH 8,5),

Zaman(dk)	0 Kat (Hacim:Hacim)	5 Kat (Hacim:Hacim)	25 Kat (Hacim:Hacim)
	Verim, %	Verim, %	Verim, %
0	0,00	0,00	0,00
5	76,69	21,72	36,26
10	76,69	54,77	72,68
20	78,15	56,51	72,68
30	77,42	53,03	72,68

**Tablo Ek 2.12:** Demir hidroksitle bor giderimine sıcaklık etkisi (Seyreltme 5 kat, 200 rpm, 15 g FeCl<sub>3</sub>/l, 500 ml atık su hacmi, pH 8,5)

Zaman(dk)	10 °C	20 °C	30 °C
	Verim,%	Verim,%	Verim,%
0	0,00	0,00	0,00
5	65,22	21,72	60,00
10	67,39	54,77	60,00
20	67,39	56,51	60,00
30	69,57	53,03	60,00

### **Kişisel Bilgiler**

Adı Soyadı : Mustafa KORKMAZ

Doğum tarihi ve yeri

e-posta

### **Öğrenim Bilgileri**

<b>Derece</b>	<b>Okul/Program</b>	<b>Yıl</b>
Y, Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Çevre Mühendisliği	2007-2011
Lisans	Atatürk Üniversitesi/ Çevre Mühendisliği	2000-2004
Lise	Kardelen Koleji/ Nevşehir	1996-2000