

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ARDIŞIK KİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM İLE ATIK
SUDAN BOR GİDERİMİ**

Çağlar ATEŞ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2018**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Çağlar ATEŞ tarafından hazırlanan “Ardışık Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntem ile Atık Sudan Bor Giderimi” adlı tez çalışması 02/05/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Hale HAPOĞLU
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN
Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Afife GÜVENÇ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Hale HAPOĞLU
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

02.05.2018



Çağlar ATEŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ARDIŞIK KİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM İLE ATIK SUDAN BOR GİDERİMİ

Çağlar ATEŞ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hale HAPOĞLU

Fabrikaların kapasitelerinin ve sayılarının artışı, ülke gelişimine önemli katkı sağlamakla birlikte neden oldukları çevre kirliliği önemli bir sorun olarak ortaya çıkmıştır. Bu nedenle gerek dünyada gerekse ülkemizde çevre kirliliği son yıllarda ele alınan başlıca konular arasında yer almaktadır. Endüstriyel atık sularında bulunan ve biyolojik olarak parçalanamayan kimyasalların varlığı büyük çevresel tehditlerden biridir. Bu nedenle endüstriyel atık suların alıcı ortamlara bırakılmadan önce çeşitli yöntemlerle arıtılması gerekmektedir. Bu çalışmada ardışık kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak bor fabrikasından elde edilen atık suların arıtılması gerçekleştirilmiştir. Bor giderme işlemi, deşarj sınırları dikkate alınarak araştırılmıştır. Maksimum bor uzaklaştırma hedefini sağlamak için $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$, pH ve akım şiddeti değişkenlerinin optimum işletme değerleri elde edilmiştir. Bu parametrelerden pH elektrokimyasal adımda kontrol edilen değişken olarak seçilmiştir. Oransal-integral kontrol edici pH kontrolü için uygulanmıştır. Kontrol edici parametreleri Tyreus-Luyben yöntemi ile hesaplanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda optimum bor giderim koşulları 1gr bor oksit (B_2O_3) için 2,1 $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranı, 7,30 pH ve 4,5 A akım şiddeti olarak bulunmuştur. Optimum işletim koşullarında, maksimum % 92,05 bor giderimi pH kontrollü ardışık arıtım metodu ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu bor giderim yüzdesinin, pH kontrolsüz sonuçla karşılaştırılması, yaklaşık % 8 bor giderme artışı göstermiştir. Kimyasal proses basamağındaki pH kontrolü, parasibirskite mineral oluşumu durumunda etkili olmamasına karşın elektrokimyasal proses adımı pH kontrolüyle birlikte bor giderme yüzdesini önemli ölçüde artırabilmektedir. Elektrokoagülasyon basamağının pH kontrollü ve kontrolsüz bor giderme verimleri sırasıyla % 38.94 ve % 20.35 olarak bulunmuştur.

Mayıs 2018, 127 sayfa

Anahtar Kelimeler: Bor endüstrisi, bor giderimi, atık su arıtımı, kimyasal arıtım, elektrokimyasal arıtım

ABSTRACT

Master Thesis

BORON REMOVAL FROM WASTEWATER BY SEQUENTIAL CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL METHOD

Çağlar ATEŞ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hale HAPOĞLU

The increase in capacity and the number of factories causes significant environmental problems while contributing to the development of the country. Therefore in the world and also in our country, environmental pollution appears as an important research topic in the recent years. Existence of non-biodegradable chemicals in the industrial wastewater is one of the major environmental threats. Therefore industrial wastewater must be purified by different techniques before being discharged into the receiving environments. In this study, treatment of wastewaters obtained from boron factory using sequential chemical and electrochemical methods was executed. Boron removal process was investigated by considering discharge limits. Optimum operating values of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$, pH and current intensity variables were obtained to reach maximum boron removal goal. From these parameters the pH was chosen as the controlled variable in the electrochemical treatment step. Proportional-integral controller was applied for pH control. Tyreus-Luyben method was used to calculate the controller parameters. As a result of experimental studies, the optimum boron removal conditions were found as the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ratio of 2,1gr to 1gr, pH of 7,30 and current density of 4,5 A. At the optimal operating conditions, the maximum boron removal of 92,05 % was achieved by pH controlled sequential treatment method. The comparison of this boron removal percentage achieved with the result obtained without pH control showed about 7% boron removal increment. The pH control in the chemical process step was not effective in case of parasibirskite mineral formation whereas the electrochemical process step along with pH control could significantly increase boron removal percentage. The boron removal efficiencies of the electrocoagulation step with and without pH control were found as 38.94% and 20.35% respectively.

May 2018, 127 pages

Key Words: Boron industry, boron removal, wastewater treatment, chemical treatment, electrochemical treatment

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendirip, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek yetişme ve gelişmeme katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr. Hale HAPOĞLU'na (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), proses kontrol ve optimizasyon konusunda kendilerinden çok şeyler öğrendiğim ve bilimsel çalışmaların yanı sıra her aşamada pratik çözümleriyle bir hoca, bir arkadaş olarak destek olan Ankara Üniveritesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı araştırma görevlileri Dr. şule ÇAMCIOĞLU, Baran ÖZYURT'a, yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman bana yardımcı olan iř arkadaşım Bilal BAYRAKTAR'a, ve çalışmalarım süresince birçok fedakarlıklar göstererek beni destekleyen aileme en derin duygularla teşekkür ederim.

Çağlar ATEş

Ankara, Mayıs 2018

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Bor Elementi	3
2.2 Bor Mineralleri.....	5
2.3 Doğada Bor Minerallerinin Oluşumu	7
2.4 Dünya’da ve Türkiye’de Bulunan Bor Rezervleri	8
2.5 Dünya Bor Üretimi.....	9
2.6 Bor Ürünleri	10
2.6.1.Tabii bor ürünleri	11
2.6.2 Rafine bor ürünleri	12
2.6.3 Özel bor ürünleri.....	13
2.7 Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları	14
2.8 Borun İnsan Sağlığına Etkileri	16
2.9 Borun Çevresel Etkileri	17
2.10 Borun Sudaki Molekül Yapıları	18
2.11 Yönetmeliklerde Bor için Belirlenen Limit Değerler	21
2.12. Sudan Bor Giderim Yöntemleri.....	27
2.12.1 Adsorpsiyon	28
2.12.2 İyon değişimi prosesi.....	28
2.12.3 Ters osmoz prosesi	29
2.12.4 Çöktürme (Koagülasyon)	29
2.13 Elektrokoagülasyon Mekanizması.....	30

2.13.1 Elektrot türleri ve gerçekleşen tepkimeler	32
2.13.2 Elektrokogülasyona etki eden parametreler	36
2.14 Ardışık Kimyasal ve Elektrokimyasal Arıtım Prosesinin Değerlendirilmesinde Kullanılan Genel Kavramlar	38
2.15 PID Kontrol Sistemi	40
2.16 PID Kontrol Ediciler	42
2.17 PID Parametrelerini Ayarlama Yöntemi	44
2.18 Yanıt Yüzey Yöntemi	46
2.19 Kaynak Özetleri	53
3. MATERYAL ve YÖNTEM	58
3.1 Su Numunesi ve Kullanılan Kimyasallar	58
3.2 Deney Sistemi	58
3.2.1 Kimyasal çöktürme ile giderim sistemi	58
3.2.2 Elektrokimyasal giderim sistemi	59
3.3 Optimum Koşulların Belirlenmesi için Deney Yöntemi	60
3.4 pH Kontrolünde PI Parametrelerinin Belirlenmesi için Yapılan Deney Yöntemi	62
3.5 Deney Tasarımı	62
3.6 Yapılan Analizler	63
3.6.1 Bor tayini	63
3.6.2 SO ₄ tayini	63
3.6.3 Na, Mg ve Al tayini	63
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	64
4.1 Kontrol Çalışmaları	64
4.2 İstatiksel Deney Tasarımı	70
4.2.1 ANOVA varyans analizi	71
4.2.2 Bağımsız değişkenlerin bor giderimine etkisi	73
4.2.3 Yüzey yanıt ve kontur grafikleri	75
4.3 Parametrelerin Optimizasyonu	77
5 TARTIŞMA ve SONUÇ	79
KAYNAKLAR	84
EKLER	89

EK 1 Deney Prosedürleri.....	90
EK 2 pH Kontrol Çalışmalarına Ait Zamana Karşı Ph ve Asit Akış Grafikleri.....	108
EK 3 Yapılan Deneylere Ait Giderim ve Maliyet Tablosu.....	126
ÖZGEÇMİŞ.....	127



SİMGELER DİZİNİ

A	Amper
Al	Aluminyum
B	Bor
B ₂ O ₃	Bor oksit
Ba	Baryum
Ba(OH) ₂	Baryum hidroksit
°C	Santigrat
C _{B2O3}	Bor oksit derişimi
Ca	Kalsiyum
CaCO ₃	Kalsiyum karbonat
Ca(OH) ₂	Kalsiyum hidroksit
D _F	Birim hacimde çözünen elektrot kütlesi
F	Faraday sabiti (96485,3 Cloumb/mol ≈ 96500 C/mol)
Fe	Demir
g	Gram
G	Transfer fonksiyonu
I	Akım şiddeti
J	Akım yoğunluğu
K _c	Oransal kontrol değeri
K _I	İntegral kontrol değeri
K _D	Türevsel kontrol değeri
K _u	Son kazanç
L	Litre
M	Molekül kütlesi
Mg	Magnezyum
µg	Mikrogram
mS	Milisiemens
mg	Miligram
MgO	Magnezyum oksit
Mn	Mangan
Na	Sodyum
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat
(NH ₄) ₂ CO ₃	Amonyum karbonat
Ni	Nikel
P _u	Son periyot
rpm	Dakikada devir
S	Plaka yüzey alanı
t	Zaman
τ _I	İntegral hareket zamanı
τ _D	Türevsel hareket zamanı
Ti	Titanyum
V	Volt
v	Hücre hacmi
z	Elektroliz süresince iyon başına elektrotun verdiği elektron sayısı
Zn	Çinko
Zr	Zirkonyum

Kısaltmalar

BBD	Box-Behnken metodu
CCD	Merkezi bileşik tasarım
PI	Oransal integral
PID	Oransal integral türevsel
WHO	Dünya sağlık örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Türkiye’de çıkarılan boratlar	7
Şekil 2.2 Batı anadolu’da neojen havzalarındaki bor yataklarının oluşumunu gösteren genelleştirilmiş playa gölü çökelim modeli.....	8
Şekil 2.3 Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı B ₂ O ₃ bazında	10
Şekil 2.4 Bor ürünleri şematik gösterimi	11
Şekil 2.5 Tabi bor ürünlerinin basitleştirilmiş üretim diyagramı.....	12
Şekil 2.6 Rafine bor ürünleri üretim adımları	13
Şekil 2.7 Nihai kullanım bazında bor tüketimi	14
Şekil 2.8 Oluşan poliborat yapıları.....	19
Şekil 2.9 Düşük derişimlerde pH’a göre borun sudaki yapısı.....	20
Şekil 2.10 Yüksek derişimlerde pH’a göre borun sudaki yapısı.....	20
Şekil 2.11 Elektrokoagülasyon mekanizmaları.....	31
Şekil 2.12 Sulu çözeltideki demir iyonları için pourbaix diyagramları	33
Şekil 2.13 Sulu çözeltideki alüminyum iyonları için pourbaix diyagramları.....	35
Şekil 2.14 Geri beslemeli kontrol sisteminin blok diyagramı.....	41
Şekil 2.15 Çalışılan durum için kontrol sisteminin blok diyagramı.....	44
Şekil 2.16 Bode diyagramı.....	45
Şekil 2.17 Üç bağımsız değişken için deney tasarım matrisleri”	47
Şekil 2.18 Kuadratik bir modelin yüzey yanıt ve kontur grafikleri	52
Şekil 3.1 Deney düzeneği.....	59
Şekil 3.2 Ardışık sistem bor giderimi şematik gösterimi.....	61
Şekil 4.1 Asidik bölge için <bode diyagramı.....	64
Şekil 4.2 Nötr ve bozuk bölge için Bode diyagramı	66
Şekil 4.3 pH 7, Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃ 2,5 ve 2,5 A için % 10 H ₂ SO ₄ asit derişiminde yapılan PI kontrol deney	67
Şekil 4.4 pH 7, Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃ 1,75 ve 1,75 A için % 1 H ₂ SO ₄ asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyİ.....	68
Şekil 4.5 pH 9, Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃ 1,75 ve 2,5 A için % 1 H ₂ SO ₄ asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi	69
Şekil 4.6 Modelin normal olasılık grafiği (normal probability plot)	73
Şekil 4.7 Bağımsız değişkenlerin toplam bor giderimi üzerine etkileri.....	73

Şekil 4.8 Toplam bor giderimi üzerine bağımsız değişkenlerin etkileşim grafikleri.....	74
Şekil 4.9 Toplam bor giderimi üzerine akım şiddeti ve pH'ın etkilerini gösteren yanıt yüzey ve kontur grafikleri	75
Şekil 4.10 Toplam bor giderimi üzerine akım şiddeti ve Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃ oranının etkilerini gösteren yanıt yüzey ve kontur grafikleri	76
Şekil 4.11 Toplam bor giderimi üzerine pH ve Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃ oranının etkilerini gösteren yanıt yüzey ve kontur grafikleri	76
Şekil 4.12 Optimum nokta için önerilen değerler ve tahmini toplam bor giderimi	77
Şekil 5.1 Oluşan katının X-ışını kırınımı diyagramı	80



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Borun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	3
Çizelge 2.2 Ticari değeri olan bazı bor mineralleri.....	5
Çizelge 2.3 Ülkeler bazında dünya bor rezervleri.....	9
Çizelge 2.4 Ülkemizdeki bor mineralleri	9
Çizelge 2.5 2014 yılı dünya bor üretim kapasiteleri	9
Çizelge 2.6 Bor ürünlerinin kullanım alanları.....	15
Çizelge 2.7 Metalik olmayan maden sanayi (Bor Cevheri) ve kimya sanayi (Perborat ve Diğer Bor Ürünleri Sanayi)	21
Çizelge 2.8 Sulama suyunun kimyasal kalitesinin değerlendirilmesi için geliştirilmiş tablo	23
Çizelge 2.9 Bitkilerin bor'a karşı dayanıklılık dereceleri	24
Çizelge 2.10 Kaynak ve içme sularının kimyasal parametrik değerleri.....	26
Çizelge 2.11 Tyreus-Luyben'e göre kontrol edici ayarları	45
Çizelge 2.12 Model uygunluğunun doğrulamasında kullanılan terimler.....	50
Çizelge 3.1 Bandırma toprak havuz çözeltilisinin ortalama analiz değerleri.....	58
Çizelge 3.2 Bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek değerleri.....	62
Çizelge 4.1 Farklı deney koşulları için yanıtlar	70
Çizelge 4.2 Önerilen kuadratik modelin varyans analizi (ANOVA)	72
Çizelge 4.3 Optimum nokta, kontrollü deney ve kontrolsüz deney çalışma ve toplam bor giderim değerleri.....	78

1. GİRİŞ

Bor doğada Ca, Na ve Mg' un tuzları şeklinde bulunur, ABD' nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan bölgede yüksek konsantrasyonda bor bulunmaktadır (Ünlü vd. 2011). Bor bitkiler ve hayvanlar için temel bir mikro besleyicidir. Aynı zamanda cam ve seramik, temizlik ürünleri, yarıiletkenler, kanser tedavisi ve kozmetik ürünler için faydalı bir bileşendir (Anonim 2016a). Ayrıca bor, sebze ve meyvelerin normal gelişiminde önemli bir rol oynar. Öte yandan gerekli miktarlardan fazla kullanılan her kimyasal gibi borun fazlasının da kullanılması durumunda bitkilere ve insanlara toksik etki gösterebilir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) uzun yıllar boyunca içme suyundaki bor limitini 0,3 mg/L olarak belirlemiştir. Ancak 2011 yılında borun insan sağlığına etkilerinden ötürü bu değer 2,4 mg/L olarak revize edilmiştir (Kochkodan vd. 2015). Öte yandan AB içme suyundaki bor limitinin 1 mg/L olması gerektiğini söylemektedir (Güler vd. 2015). Türk Çevre mevzuatına göre ise denize deşarj edilecek sudaki bor miktarının 500 mg/L'i geçmemesi gerekmektedir (Anonim 2010).

Borun fazla miktarlarda varlığının her kimyasal gibi doğaya verebileceği muhtemel olumsuz etkilerin önüne geçebilmek için çeşitli su kaynaklarındaki bor miktarı kontrol altında tutulmalıdır ve bu nedenle günümüzde sulardan bor giderimi önemli bir araştırma konusu olmuştur. Bor bileşiklerinin antiseptik özelliğe sahip olmasından ötürü konvansiyonel biyolojik arıtma yöntemleri, atık sudan bor gideriminde kullanılamamaktadır (Yılmaz vd. 2012). Ancak borun çeşitli sulardan giderilmesi konusunda literatürde; adsorpsiyon (Li vd. 2011), iyon değiştirme (Yan vd. 2008), ters osmoz (Köseoğlu vd. 2010), elektrokoagülasyon (Yılmaz vd. 2005), elektrodializ (Yazıcıgil vd. 2006), sorpsiyon membran filtrasyonu (Wolska ve Bryjak 2011) ve çöktürme yöntemleriyle giderimine dair birçok çalışma yer almaktadır (Itakura vd. 2005).

Adsorpsiyon, elektrodializ ve sorpsiyon membran filtrasyonu ile bor giderimine dair yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlara ulaşılmakla beraber çoğunlukla düşük miktarda bor içeren sentetik çözeltilerle çalışılmıştır ve endüstride bu yöntemlerle arıtım

kendisine geniş bir kullanım alanı şimdilik bulamamıştır. İyon değiştirme çalışmalarında % 90-98 aralığında bor giderimi verimleri elde edilmiştir; ancak bu yöntemde de rejenarasyon maliyeti genel olarak önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Ters osmozla yapılan çalışmalarda, giderim ortalama % 63-82 olarak bulunmuş, pH'ın 10,5'e çıkarılması ile giderimin % 99'a kadar çıktığı görülmüştür. Ters osmoz yönteminde membranın stabilitesi, maliyeti ve membranın CaCO₃ ile kaplanması gibi konular yöntemin etkinliği konusunda soru işaretleri oluşturmaktadır. Ayrıca bu yöntemde daha kirli bir atık akımı çıkmaktadır ve bunun da bertaraf edilmesi ayrı bir problem teşkil etmektedir. Kimyasal ya da elektrokimyasal çöktürme yöntemleri ise basit, endüstriyel anlamda kolay kurulum, geniş uygulama alanı ve çöktürme sonucu ortaya çıkan bor içeren katı atığın imento ve seramik endüstrilerinde hammadde olarak kullanılabilirliği ile öne çıkmaktadır.

Literatürde bor içeren suyun ihtiva ettiği bor miktarına bağlı olarak uygun arıtım prosesinin seçilmesine dair genel bilgilere ulaşılabilmektedir. Çalışmalarda bor oksit (B₂O₃) miktarının 25g/L'den fazla (B>7850mg/L) olduğu durumlarda Ca(OH)₂, MgO, (NH₄)₂CO₃, Na₂CO₃ gibi maddelerle borun çözünürlüğü düşük tuzları oluşturularak giderimi önerilmektedir. Bor oksit (B₂O₃) miktarının 1-3 g/L arasında olduğu durumlarda (315<B<1000mg/L) (M(OH)_n, M = Al, Fe, Sn, Ti, Mn, Ni, Mg, Zn, Zr vb. sorbentler ya da iyon değiştirici reçineler ile giderim yöntemlerinin kullanılabileninden bahsedilmektedir. Son olarak B₂O₃ miktarının 1 g/L den daha az olduğu durumlarda ise (B<315mg/L) son zamanlarda çeşitli membran ya da elektrokimyasal yöntemlerle borun giderilebileceğine dair çalışmalara ulaşılabilmektedir (Bektaş vd. 2004).

Bu çalışmada ilk defa bor içeren atık sudan bor giderimi ardışık kimyasal ve elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile çalışılmış ve Türk evre mevzuatına göre denize deşarj edilebilir su üretimi başarıyla sonuçlandırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Bor Elementi

Bor, periyodik cetvelde B harfiyle gösterilen, atom ağırlığı 10,81, atom numarası 5, yoğunluğu 2,84 g/cm³, ergime noktası 2300°C ve kaynama noktası 2550°C olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip olan 3A grubuna mensup bir elementtir. (Kocabaş 2002). Sırasıyla B⁸,den B¹³,e izotoplara sahip olan bor, element bazında doğada B¹⁰ ve B¹¹ olarak adlandırılan iki ayrı kararlı izotoptan oluşmaktadır. B¹⁰ izotopunun doğada bulunma oranı yaklaşık % 20 iken B¹¹'in bulunma oranı ise yaklaşık % 80'dir (Anonim 2017a).

İlk defa 1808'de J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile H. Davy tarafından saf olarak elde edilmiş olan elementel bor altısı kristal ve biri de amorf halde olmak üzere yedi allotropik forma sahiptir (Gökdağ 2014).

Çizelge 2.1'de borun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri yer almaktadır.

Çizelge 2.1 Borun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri (<http://www.boren.gov.tr2017a>)

Atomik Çapı	1,17 Å
Atomik Hacmi	4,6 cm ³ /mol
Atomik Kütle	10,811
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ¹
İyonik Çapı	0,23 Å
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton sayısı	5

Çizelge 2.1 Borun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri (<http://www.boren.gov.tr2017a>)
(devam)

Valans Elektronları	$2s^2p^1$
Elektrokimyasal Eşdeğer	0,1344 g/amp-hr
Elektronegativite (Pauling)	2,04
Füzyon Isısı	50,2 kJ/mol
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190
Kaynama Noktası	4275 K - 4002°C - 7236°F
Termal Genleşme Katsayısı	0,0000083 cm/cm/°C (0°C)
Yoğunluk:	2,34 g/cc @ 300K
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Elastik Modülü	Bulk: 320/GPa
Atomizasyon Entalpisi	573,2 kJ/mol @ 25°C
Füzyon Entalpisi	22,18 kJ/mol
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mol
Sertlik	Mohs: 9.3
Buharlaşma Isısı	489,7kJ/mol
Ergime Noktası	2573 K - 2300°C - 4172°F
Molar Hacmi	4,68 cm ³ /mol
Fiziksel Durumu	(20°C & 1 atm): Katı
Spesifik Isısı	1,02 J/gK
Buhar Basıncı	0,348 Pa@2300°C

2.2 Bor Mineralleri

Bor, element olarak çok çeşitli bileşik yapma kapasitesine sahip olmasından dolayı doğada genellikle tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur (Anonim 2016a).

Doğada 250'ye yakın bor minerali bulunmaktadır. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle de bu minerallerin birçoğunda bor-oksijen bileşiği bulunmaktadır. Bor-oksijen bileşiklerinin genel adı ise borattır (Yılmaz 2002).

Bor mineralleri bileşimlerinde bulunan elementlerin oranlarına, kristal yapılarına ve buldukları su miktarına bağlı olarak farklı isimlerle adlandırılırlar. Bor madenlerinin değeri ise çoğunlukla ihtiva ettikleri B_2O_3 ile ölçülmekte ve yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir (Dursun 2007). Endüstriyel açıdan önemli bor bileşiklerinin isimleri, kimyasal formülleri ve B_2O_3 içerikleri çizelge 2.2'de verilmiştir. Türkiye'de yaygın olarak bulunan bor mineralleri ise; sodyum bazlı tinkal, kalsiyum bazlı kolemanit ve sodyum+kalsiyum bazlı üleksittir (Anonim 2016a) (Şekil 2.1).

Çizelge 2.2 Ticari değeri olan bazı bor mineralleri (Anonim 2016a)

Tip	Mineral	Bileşim	% B_2O_3
Hidrojen Boratlar	Sassolit	H_3BO_3	56,3
Sodyum Boratlar	Tinkal	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,5
	(Boraks)		
	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	48,8

Çizelge 2.2 Ticari değeri olan bazı bor mineralleri (Anonim 2016a) (devam)

Sodyum- Kalsiyum Boratlar	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43
	(Boronatrokalsit)		
Boratlar	Probertit	NaCaB ₃ O ₉ .5H ₂ O	49,6
	(Kramerit)		
Kalsiyum Boratlar	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8
	Pandermit	CaB ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8
	(Priseit)		
	Nobleit	CaB ₆ O ₁₀ .4H ₂ O	62
	İnyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37,6
	Meyerhofferit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .7H ₂ O	46,7
Kalsiyum Borosilikatlar	Datolit	CaBSiO ₄ OH	24,9
	Danburit	CaB ₂ Si ₂ O ₈	28,3
	Havlit	Ca ₄ Si ₂ B ₁₀ O ₂₃ .5H ₂ O	44,5
Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5
	İnderborit	CaMgB ₆ O ₁₁ .11H ₂ O	41,5
	Aşarit(szaybelit)	MgBO ₂ OH	41,4
	Pinnoit	MgB ₂ O ₄ .3H ₂ O	42,5
Diğer Boratlar	Kahnit	CaAsBO ₆ .2H ₂ O	11,7
	Vonsenit	(Fe,Mg) ₂ FeBO ₅	10,3
	Ludvigit	(Fe,Mg) ₄ Fe ₂ B ₂ O ₇	17,8
	Tunelit	SrB ₆ O ₁₀ .4H ₂ O	52,9

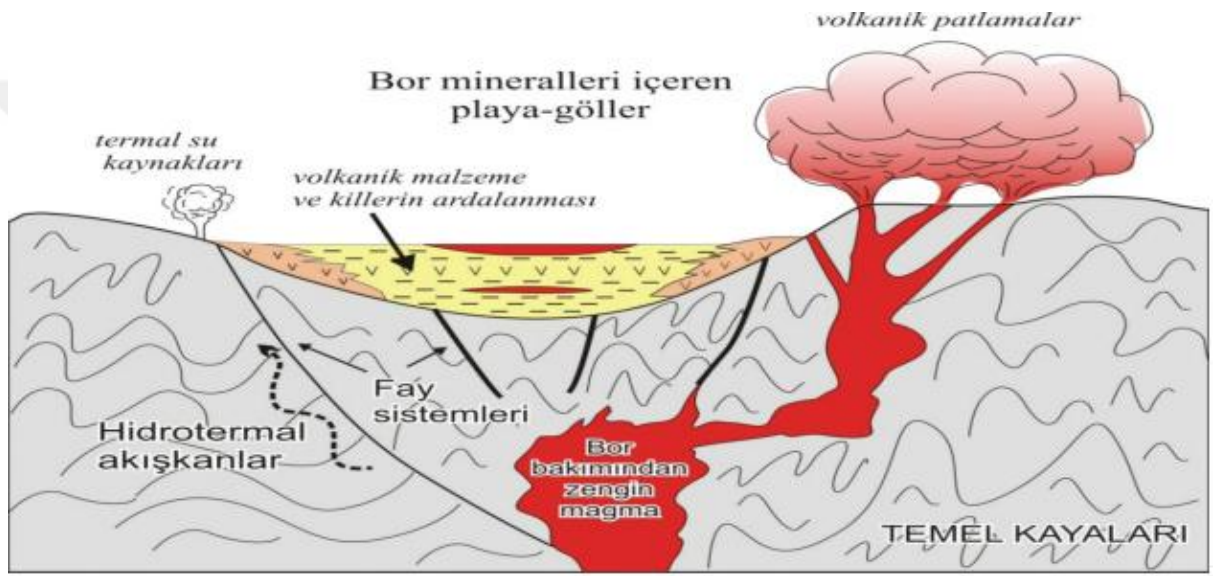


Şekil 2.1 Türkiye’de çıkarılan boratlar(Kochkodan vd. 2015)
a. tinkal, b. kolemanit, c. üleksit

2.3 Doğada Bor Minerallerinin Oluşumu

Bor mineralleri, belirli yerlerde yüksek derişimlerde bulunabilirler. Borat yataklarının oluşumu: demir oksit, silikatları kapsayan intrüziflerle ilişkili skarn grupları; denizel evaporit çökelleri içinde oluşmuş magnezyum oksit grubu; playa-göl tortulları ve patlamalı volkanik aktivite ile ilişkili, sodyum ve kalsiyum bor hidratlar grubu şeklinde sınıflanır. Volkanosedimanter playa-göl çökellerinde, ekonomik açıdan önemli bor yataklarının oluşumu şu koşullara bağlıdır: playa-göl ortamının oluşması; playa-gölde konsantrasyon, andezitik kaynaklı riyoitik volkanikler, havza içine doğrudan kül ya da graben fayları boyunca hidrotermal çözelti taşınımı; volkanizma çevresinde sıcak su kaynakları; kurak veya yarı-kurak iklim koşulları; ve göl suyunun pH aralığının 8,5 - 12 arasında olmasıdır. Borat yataklarını oluşturan playa göllerinin çevresinde volkanik faaliyetler çok yaygın olup, genellikle kalkalkalen karakterli ve asitten bazıge kadar değişen volkanitler ve tortullarla aralanmalı olarak piroklastik kayalar gözlenir. Tüm bor havzalarında volkanik kayaların bulunması, bor oluşumu için volkanizmanın gerekli olduğunu ve bor getiriminin ortaç ve asidik volkanik kayalara bağlı olduğunu ortaya koyar. Diğer taraftan bor havzalarındaki tortulların büyük bölümü volkanik kayalardan türemiş gereçler içerir. Borat yataklarını oluşturan playa göllerindeki tortulların litolojisi, birbirlerinden az çok farklılıklar göstermesine karşın, genellikle çakıltaşı, kumtaşı, tuf, tüfit, kıltaşı, marn ve kireçtaşlarından oluşur. Borat yataklarının oluştuğu düzeylerin alt ve üst kesimleri kireçtaşı ve kıltaşları ile sınırlanırlar. Borat içeren havzalardaki tortullar, yatay ve düşey fasiyes değişimlerine bağlı olarak açık bir

devirsellik gösterirler. Borat yataklarını oluşturan playa göllerinin çevresinde volkanik faaliyetler çok yaygın olup, genellikle kalkalkalen karakterli ve asitten bazığe kadar değişen volkanitlerin yanısıra, tortullarla ardalanmalı olarak bulunan piroklastik kayalar gözlenir. Tüm borat bölgelerinde volkanik kayaların bulunması, borat oluşumu için volkanizmanın gerekli olduğunu ve bor getiriminin ortaç ve asidik volkanik kayalara bağlı olduğunu ortaya koyar. Diğer taraftan borat havzalarındaki tortulların büyük bir bölümünün volkanik kayalardan türemiş gereçler içermesi bu varsayımı destekler yönde değerlendirilebilir (Helvacı 1984, Helvacı ve Orti 2004).



Şekil 2.2 Batı Anadolu'da neojen havzalarındaki bor yataklarının oluşumunu gösteren genelleştirilmiş playa gölü çökelim modeli (Anonim 2016b)

2.4. Dünya' da ve Türkiye' de Bulunan Bor Rezervleri

Dünya da bulunan en büyük bor rezervleri Türkiye, Rusya ve ABD'de bulunmaktadır. Ülkeler bazında dünya bor rezervleri çizelge 2.3, ülkemizdeki bor mineralleri ise çizelge 2.4 verilmiştir.

Çizelge 2.3 Ülkeler bazında dünya bor rezervleri (Anonim 2016a)

ÜLKELER	Toplam Rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Dağılım (%)
Türkiye	953300	72,8
A.B.D.	80000	6,1
Rusya	100000	7,6
Çin	47000	3,6
Arjantin	9000	0,7
Bolivya	19000	1,5
Şili	41000	3,1
Peru	22000	1,7
Kazakistan	15000	1,1
Sırbistan	24000	1,8
TOPLAM	1310300	100

Çizelge 2.4 Ülkemizdeki bor mineralleri (Anonim 2016a)

Cevher Cinsi	Toplam (Milyon ton)	Pay (%)
Kolemanit (Bigadiç)	586,3	17,9
Üleksit (Bigadiç)	45,5	1,38
Tinkal (Kırka)	832,7	25,3
Kolemanit+Probertit +Üleksit (Emet)	1815,3	55,2
Kolemanit (Kestelek)	5,3	0,22
Toplam	3285,1	100,00

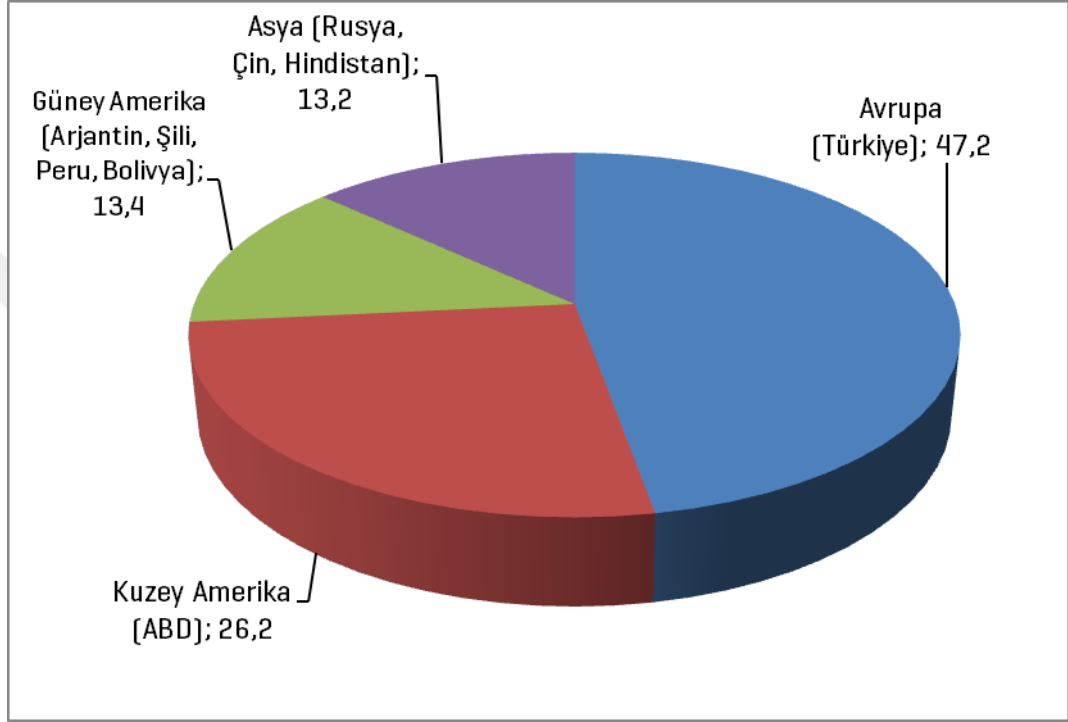
2.5 Dünya Bor Üretimi

Dünya bor minerali üretim kapasitesinin 2015 yılında yaklaşık 5,6 milyon ton (2,6 milyon ton B₂O₃) olduğu düşünülmektedir. Kurulu kapasitelerin ülkelere göre dağılımı ise çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5 2014 yılı dünya bor üretim kapasiteleri (Anonim 2016b)

Ülkeler	Kurulu Kapasite (Bin Ton B ₂ O ₃)
Avrupa (Türkiye)	1086
Kuzey Amerika (ABD)	645
Güney Amerika	396
Asya (Rusya, Çin, Hindistan)	460
Dünya Toplamı	2587

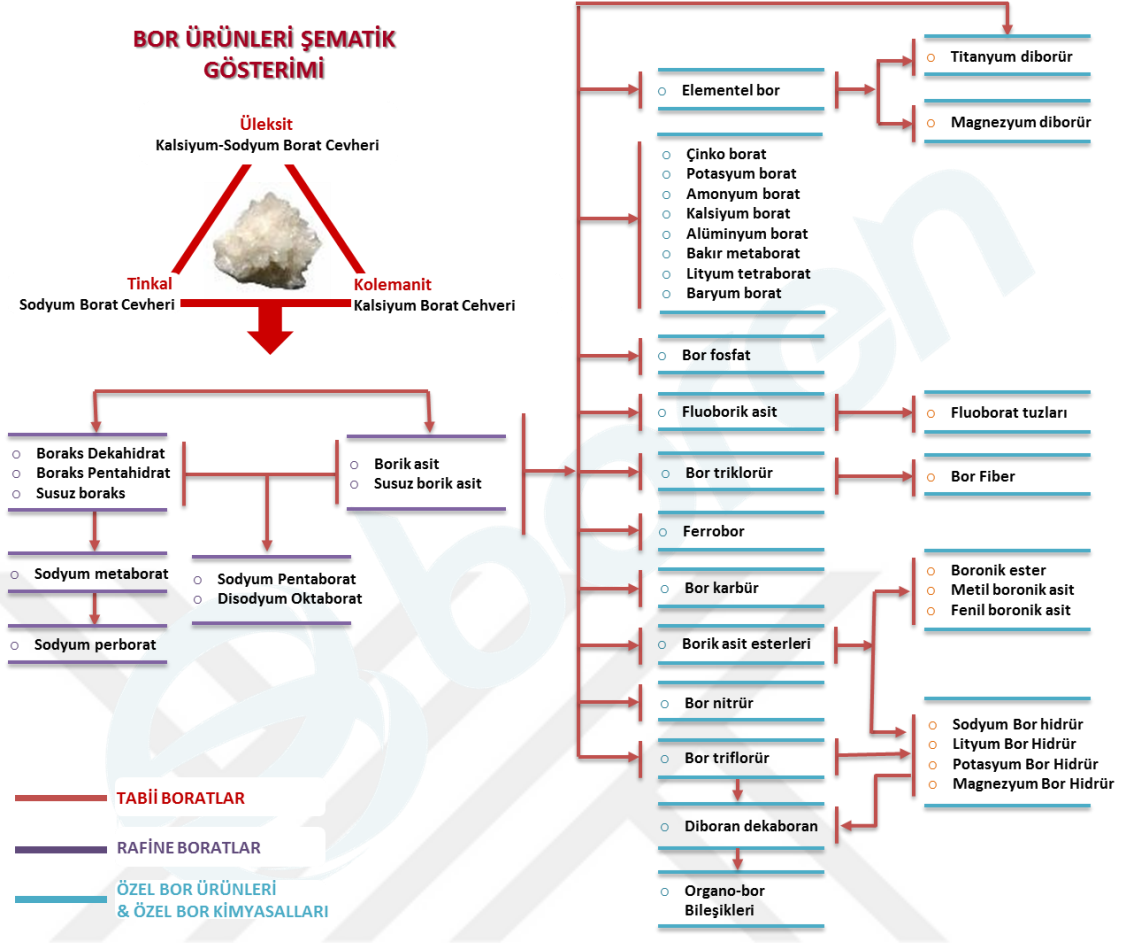
Dünya fiili bor üretimi 2014 yılında yaklaşık 4,6 milyon ton (2,13 milyon ton B_2O_3) civarında gerçekleşmiştir. Fiili bor üretiminde (B_2O_3 bazında); Türkiye % 47,2 pay ile birinci sırada yer alırken, Türkiye'yi sırasıyla Amerika Birleşik Devletleri, Güney Amerika (Arjantin, Şili, Peru, Bolivya) ve Asya (Rusya, Çin, Hindistan) takip etmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı B_2O_3 bazında, (Anonim 2016b)

2.6 Bor Ürünleri

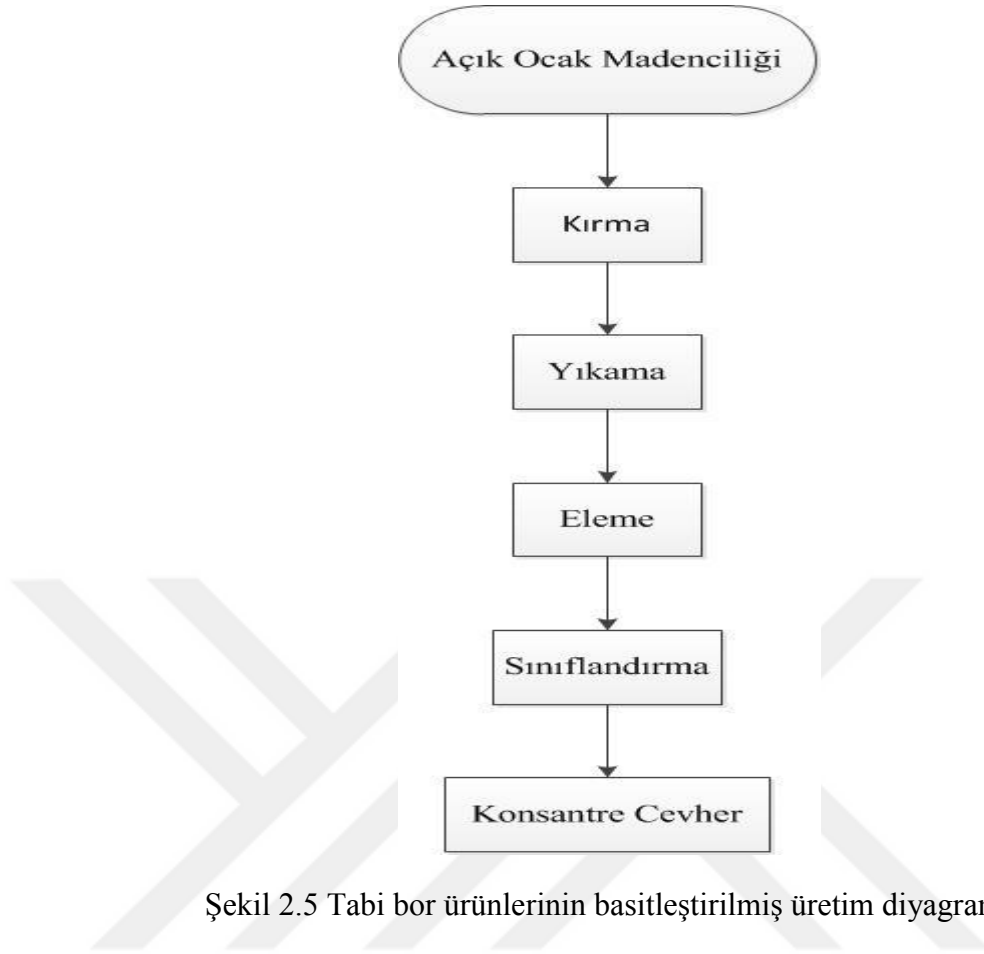
Bor cevherlerinin neredeyse tamamı bir zenginleştirme işleminden sonra kullanılabilir hale gelmektedir. Bor ürünleri uğradıkları fiziksel ya da kimyasal işlem adımlarına göre tabii bor ürünleri, rafine bor ürünleri ve özel bor kimyasalları olarak adlandırılmaktadır. Bor ürünleri ve aralarındaki ilişkiyi gösteren tablo ise aşağıda şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Bor ürünleri şematik gösterimi (Anonim 2017b)

2.6.1 Tabii bor ürünleri

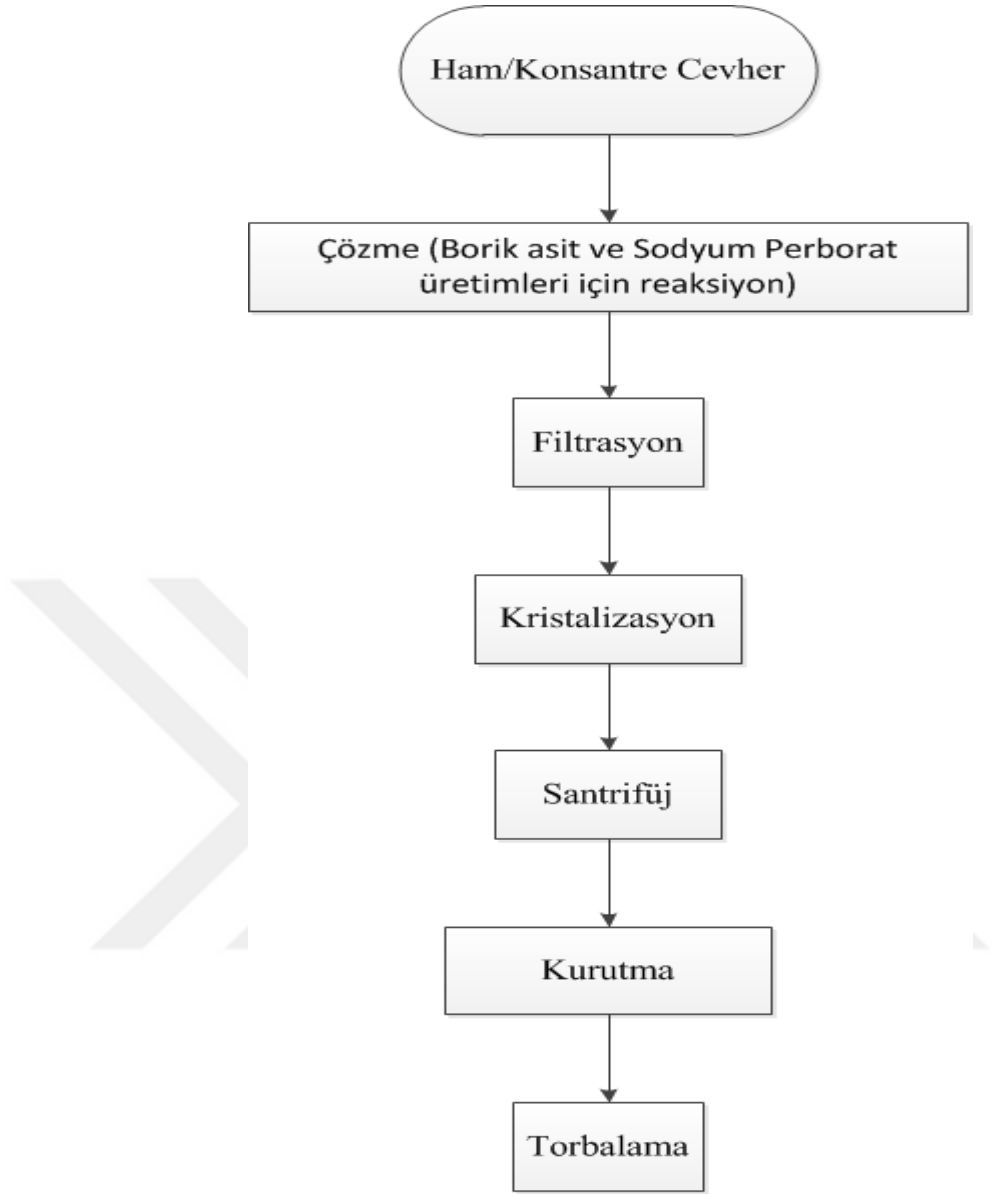
Maden cevherin sadece fiziksel işlemlerden geçtiği ve mineralin diğer safsızlıklardan arındırıldığı kırma, yıkama, eleme, sınıflandırma işlemleriyle B_2O_3 konsantrasyonunun artırıldığı ürünlerdir. Başlıca tabii bor ürünleri tinkal, kolemanit ve üleksit olup basitleştirilmiş üretim diyagramları şekil 2.5’ de verilmiştir.



Şekil 2.5 Tabi bor ürünlerinin basitleştirilmiş üretim diyagramı

2.6.2 Rafine bor ürünleri

Rafine bor ürünleri ham bor ürünlerinin bir kimyasal işleme tabii tutulduğu ya da rafinasyon prosesinden geçirilerek elde edilen ürünlerdir. Boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, borik asit, susuz borik asit, sodyum perborat, sodyum metaborat, sodyum okta borat gibi ürünler rafine bor ürünleri arasında sayılabilir. İşlem adımları şekil 2.6’da gösterilmiştir.



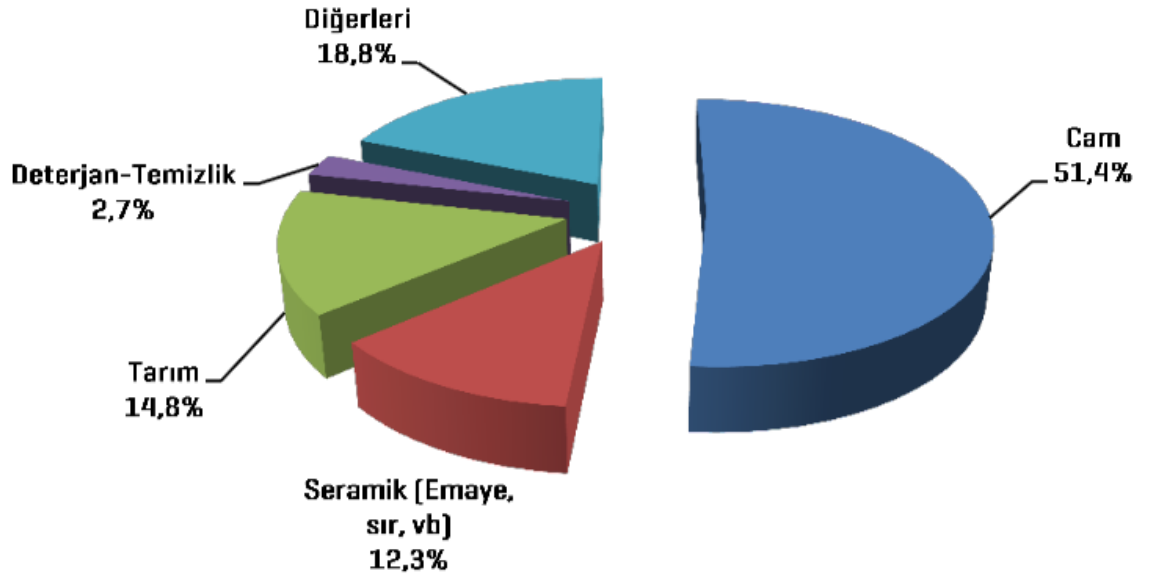
Şekil 2.6 Rafine bor ürünleri üretim adımları

2.6.3 Özel bor ürünleri

Bir diğer bor ürün grubu ise özel ya da uç bor ürünleri olarak adlandırılan ve B_2O_3 ya da borik asitten kimyasal yöntemlerle üretilen ürünlerdir. Çok sayıda bileşik bulunan bu gruptaki bor ürünlerinin üretim miktarları az olmasına rağmen birim fiyatları oldukça yüksektir. En çok bilinen özel bor ürünleri arasında çinko borat, ferrobor, bor karbür, bor nitrür, borhidrürler, trimetil borat, elementel bor ve floroboratlar sayılabilir.

2.7 Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları

Dünyada üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü tabii bor ürünleri olarak, geriye kalan kısmı ise rafine ürünler olarak tüketilmektedir. Gelişen teknolojiyle beraber ise yeni kullanım alanları ve taleplere bağlı olarak farklı bor ürünlerinin üretimi gündeme gelmektedir (Güyağüler 2001). Bor kimyasallarının düşük ergime sıcaklıkları ve ısı dayanıklılık sağlama özelliklerinin yanı sıra camsı yapı oluşumunu kolaylaştırma, ağartma ve leke çıkarma, alev geciktirme, antibakteriyel, anti-korrosif, antiseptik, özellikleri, yüksek iletkenlik ve nötron absorpsiyonu kapasiteleri gibi temel nitelikleri bu ürünlerin çok geniş bir kullanım alanında olmalarını sağlamaktadır. Bor ürünleri birçok kullanım alanına sahip olmakla birlikte; dört temel endüstri toplam tüketimin % 80'ini oluşturmaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Nihai kullanım bazında bor tüketimi (Anonim 2016b)

Aşağıda çizelge 2.6'da da ürün bazında kullanım alanları verilmiş olup teknolojik gelişmeler, bor bileşiklerine duyulan talep ve ihtiyacın artmasına yol açmaktadır. Nükleer sanayiden, kâğıt sanayine 250'ye yakın sanayi ürünüde bor ürünleri kullanılmaktadır. En fazla tüketimi olan bor ürünleri ise boraks pentahidrat ve borik asittir.

Rafine bor ürünleri ve bor kimyasalları birçok alanda üreticilere büyük avantajlar sağlamaktadır. Kimi bor ürünleri, mükemmel ergime maddeleri olmaları nedeniyle, metal arıtma ve çelik üretiminde; atomik reaktörlerde, geç ateşlemeli sigortalarda, radyo lambalarında ve güneş bataryalarında sıkça kullanılan vazgeçilmez maddelerdendir. Temel hammaddeleri bor bileşikleri olan “kübik bor nitrür”, elmastan daha sert olan “borazon” ticari adıyla bilinen maddenin yapımında; “bor nitrür” termik izolatör olarak; “bor karbür” dayanıklı malzemelerin yapımında; “bor triklorür”, “bor triflorür” ve bor esterleri ise çeşitli sanayi üretimlerinde, örneğin petrol rafinerilerinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, diboran (B_2H_6), pentaboran (B_5H_9), dekaboran ($B_{10}H_{14}$) ve alkali boronlar gibi bor bileşikleri geleceğin potansiyel jet ve roket yakıtları katkısı olarak görülmektedir. (Berrin 2010)

Çizelge 2.6 Bor ürünlerinin kullanım alanları (Berrin 2010)

Ürün	Kullanım alanları
Amorf ve kristal bor	Askeri piroteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde muhafaza, metallerde alaşım elemanı ve deoksidan, bakır ve alaşımlarında gaz giderici, alüminyum dökümlerinde tane rafinasyonu, yarı iletkenlerde
Bor esterleri	polimerisasyon reaksiyonları için katalist, polimer stabilizatörleri, yangın geciktiricileri
Bor filamentleri	Havacılık ve spor malzemeleri için kompozitler
Bor halidleri	İlaç sanayi, katalistler, elektronik parçalar, bor filamentleri, fiber optikler
Bor karbid	Kesme ekipman bileyicileri, endüstriyel yataklar, çok yüksek sıcaklarda korozyon ve oksitlenme direnci gerektiren ekipmanlar
Borazon	Yüksek hızda kesiciler
Özel sodyum boratlar	Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil bileşikleri, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiriciler, gübreler ve zirai ilaçlar
Fluoborik asit	Kaplama solisyonları, flouborat tuzlar, sodyum bor hidrürler

Çizelge 2.6 Bor ürünlerinin kullanım alanları (Berrin 2010) (devam)

Kalsiyum bor cevher(kolemanit)	Tekstil, kalite cam elyafı, bor alaşımları, cüruf yapıcı, nükleer atık muhafazası,
Borik asit	Antiseptikler, göz damlaları, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, dericilik, gübre, nikel kaplama, kimyasal katalist, cam, cam elyafı, emaye, sır vb.
Üleksit ve probertit	Yalıtım, cam elyafı, borosilikat cam,
Sodyum bor hidrürler	Özel kimyasalları saflaştırma, kâğıt hamuru beyazlaştırma, metal yüzeylerin temizlenmesi
Sodyum metaborat	Yapıştırıcı, deterjan, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Sodyum pentaborat	Yangın geciktirici, gübre,
Sodyum perborat	Deterjan ve beyazlatıcı, tekstil
Sodyum tetraborat (boraks)	Lehim ve kaynak işlemlerinde, metal yüzeylerin temizlenmesi, seramikler, sırlama, yüksek mukavemetli camlar vb.
Susuz boraks	Gübre, cam, cam elyafı, metalurjik cüruf yapıcı, emaye, sır, yangın geciktirici
Trimetil borat	Kaplama solüsyonları, flouborat tuzlar, sodyum bor hidrürler

2.8 Borun İnsan Sağlığına Etkileri

Borun insan sağlığı üzerine etkileri uzun süredir incelenmektedir. Araştırmalar ise borun insan sağlığı üzerine hem olumlu hem de olumsuz etkileri üzerinedir.

İnsanlar temel olarak dört farklı kaynaktan bor almaktadırlar. Bunlar; içtikleri sular, beslendikleri gıdalar, kullandıkları kozmetik ürünler ve madencilik faaliyetleridir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) insan sağlığı için içme sularındaki bor limitini 2,4mg/L B olarak kabul etmiştir (Jiang vd. 2018). ABD National Academies Institute of Medicine ise erişkin insanların alabileceği günlük maksimum miktarını 20mg B olarak belirlemiştir (Nielsen 2014).

Borun insan sağlığı üzerine olumlu etkilerinden en iyi bilinen etkisi kalsiyum metabolizması üzerine olan etkisidir. Bu özelliği nedeni ile bor kullanımının kemikleri güçlendirdiği ve ağrıları azalttığı sonucuna ulaşmış birçok bilimsel çalışma bulunmaktadır (Toker vd. 2016). Yapılan çalışmalar sonucunda borun insan sağlığına olan bir diğer olumlu etkisi ise magnezyum emilimini kolaylaştırılması ile meydana gelen etkileridir. Bunlar arasında ise dikkat, idrak, kavrama, kısa ve uzun dönem hafızaları, el becerilerinde artışlar olarak sayılabilir (Nielsen 2014).

Deney hayvanları üzerinde yapılan testler sonucunda ise yüksek dozda bora maruz kalmanın üreme ve gelişmeye olumsuz etkiler olduğu gözlenmiştir. Bu çerçevede bor ürünleri Kategori 2. Reprotoxic olarak sınıflandırılmışlardır (Berrin 2010).

İnsan üzerinde borun olumsuz etkileri arasında ise mide bulantısı, şiddetli kusma, karın ağrısı ve ishal, deri döküntüleri ile akut zehirlenmeler sayılabilir (Uygan ve Çetin 2004). Bor'un öldürücü dozu çocuklar için 5-6 g, yetişkinler için ise 10-25 g'dır (Uygan ve Çetin 2004).

2.9 Borun Çevresel Etkileri

Bor ürünlerinin her geçen gün kullanım alanlarını artması, beraberinde çeşitli çevre problemlerini de getirmektedir. Bor kullanıldığı yere bağlı olarak bazı durumlarda suda çözülebilir. Çeşitli temizlik ürünleri, yapay gübre ve kozmetik ürünlerindeki bor suda kolaylıkla çözünüp doğaya karışabilirken metalürji, seramik ve kompozit sanayi gibi kullanım alanlarında ise suya karışmadığı için çevre kirliliğine sebebiyet vermez.

Bor, nükleer santrallerde hem nötron tutucu olarak hem de soğutma suyunda kullanıldığı için santral proses atık akımlarında 2000 mg/L'e ulaşan bor değerleri görülebilir (Sheng vd. 2001). Ayrıca maden sahalarına yakın bölgelerdeki jeotermal kaynak sularında insan ve hayvan sağlığını etkileyecek, hatta öldürebilecek miktarda bor, arsenik, cıva, kadmiyum, kurşun, krom vb. elementler bulunabilmektedir (Burak vd. 1997).

Borat yataklarında ekonomik değeri yüksek olan kolemanit, üleksit ve boraks gibi bor mineralleri baskın olmasına rağmen, bu minerallere eşlik eden diğer bor ve bor olmayan mineraller (kalsit, dolomit, anhidrit, jips, sölestin, realgar ve orpiment) de mevcuttur. Ekonomik olmayan ve daha düşük oranda bulunan bu mineraller, yatakların tenörlerini olumlu veya olumsuz yönde etkileyebildikleri gibi işletme, stoklama, pazarlama sırasında sorunlar yaratabilirler. Ayrıca bor ile birlikte bulunan bu elementlerin çok kolay çözünüyor olması yeraltı suyu, yüzey suyunu kirletme gibi çevreye olumsuz etkileri de söz konusudur.

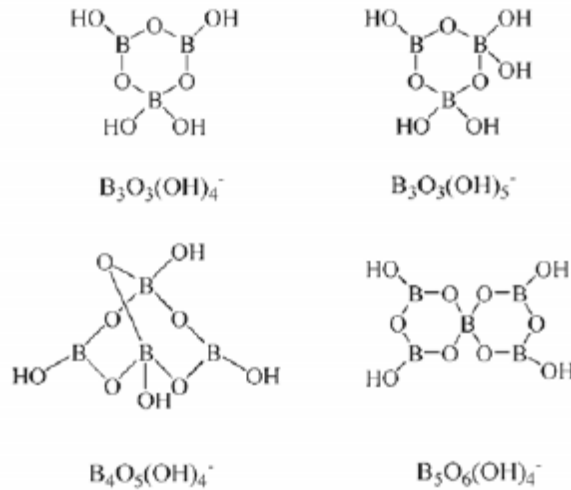
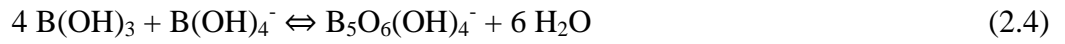
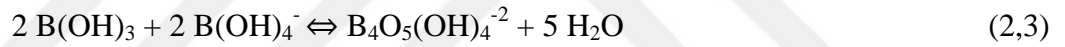
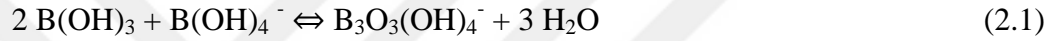
Gerek bor bileşiklerinin üretimi sırasında gerekse işlenmesi sırasında oldukça fazla miktarlarda atık üretilmektedir. Türkiye'deki tüm tesislerde bor konsantresi üretimi, su ile yıkama yoluyla killi malzemenin uzaklaştırılmasını takiben boyuta göre sınıflandırma esasına dayanmakta ve önemli oranlarda kaba ve ince atık birikimi olmaktadır. Ortaya çıkan atıklar atık barajına verilmekte ve her geçen gün bu miktar artmaktadır. Artan atık birikimi stoklama ve çevre kirliliği sorunlarını beraberinde getirmektedir (Aykul 2008).

2.10 Borun Sudaki Molekül Yapıları

Dünyadaki borun büyük bir kısmı karalardan ziyade denizlerde bulunmaktadır. Ortalama 4,5 mg/L bor derişimine sahip olan denizlerde derişim 0,5-9,6 mg/L arasında değişebilir (Guan vd. 2016). Örneğin Akdeniz'deki bor derişimi 9,6 mg/L gibi büyük bir değere sahiptir (Karahana vd. 2006).

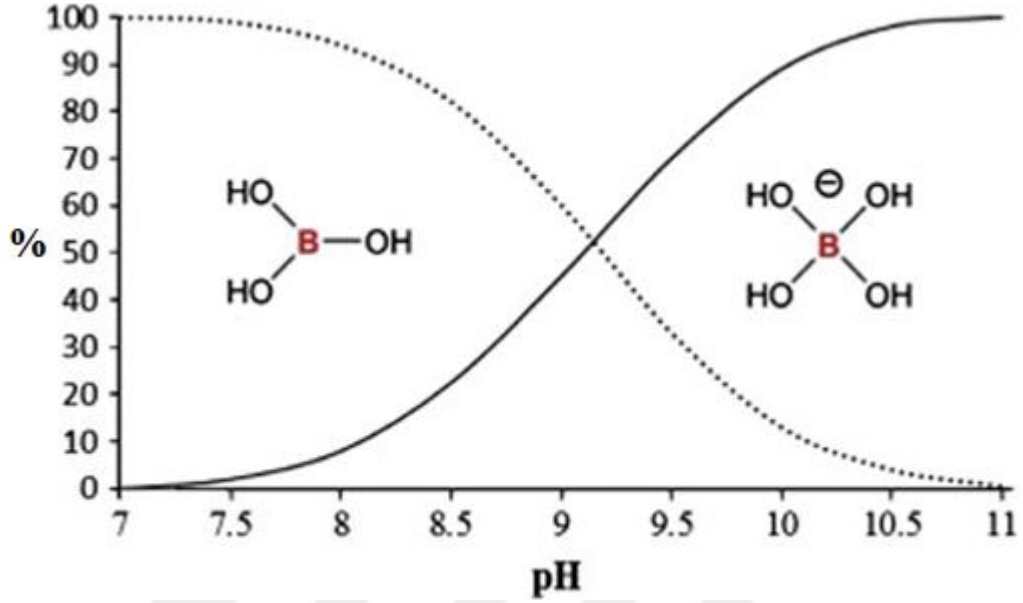
Yer altı ve yüzey sularında ise derişim görece çok daha azdır ve genellikle borat ve borosilikat yapılar içeren kayalardan geçip gelen sızıntılardan kaynaklanır. Yer altı sularındaki bor derişimi bazı bölgeler için 0,3 mg/L'nin altı bazı bölgeler için ise 100 mg/L üstü derişimlerde rapor edilmiştir (Guan vd. 2016).

Borun sudaki yapısı ise derişimi ve sahip olduğu pH'a bağlıdır düşük derişimlerde (<290mg/L B) borik asit (H₃BO₃) yapısı ile borat iyonu (BOH₄⁻) mono yapılarında bulunabilirken daha yüksek derişimlerde (0,025-0,6 M Bor) aşağıdaki reaksiyonlara girip poliboratlara dönüşebilir. Poliboratlarda moleköl yapıları ise şekil 2.8'de gösterilmiştir.

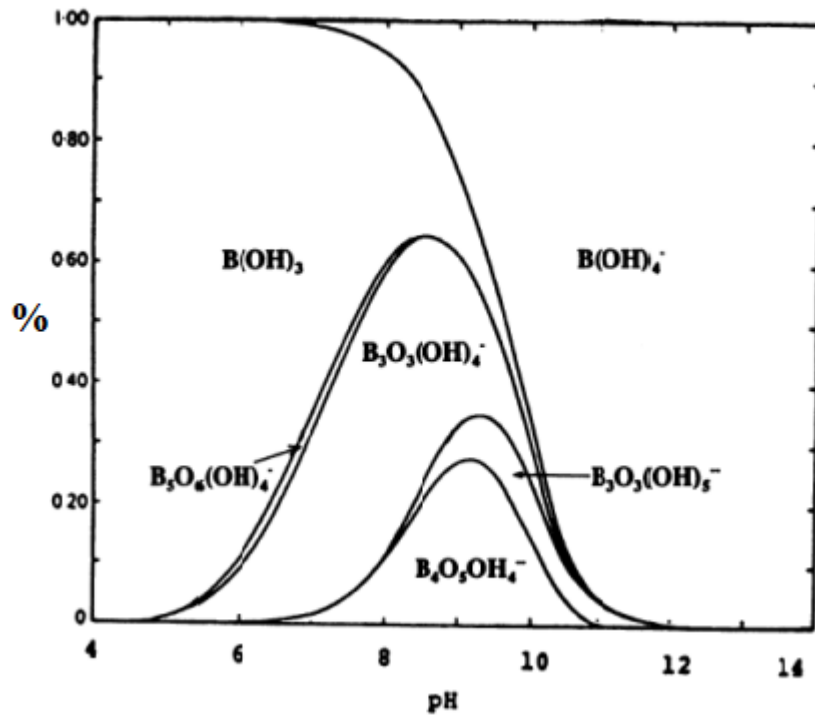


Şekil 2.8 Oluşan poliborat yapıları (Kochkodan vd. 2015)

Sırasıyla düşük ve yüksek derişimlerde borun pH'a bağı olarak suda aldığı yapıları gösteren grafikler şekil 2.9 - 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9 Düşük derişimlerde pH'a göre borun sudaki yapısı (Kochkodan vd. 2015)



Şekil 2.10 Yüksek derişimlerde pH'a göre borun sudaki yapısı (Kochkodan vd. 2015)

2.11 Yönetmeliklerde Bor için Belirlenen Limit Değerler

Ülkemiz yeraltı ve yerüstü su kaynaklarının en iyi şekilde korunması maksadıyla Türkiye Cumhuriyeti devleti tarafından çeşitli bakanlıklar kanalıyla su kirliliğinin kontrolü için çeşitli yönetmelikler ve tebliğler hazırlanmış ve yayınlanmıştır. Bu mevzuat çerçevesinde ise deniz, içme ve kullanma sularındaki kabul edilebilir bor derişimleri belirlenmiştir. Bor sınır değerleri, atık suların deşarj edilecekleri alıcı ortama göre değişiklikler göstermektedir.

Deniz suyuna deşarj kriterleri, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın 31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği" içerisinde "Maden Sanayi Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları" ve "Kimya Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları" başlıkları altında verilen Bor Cevheri ve Rafine Bor Ürünleri için hazırlanmış tablolarda belirlenmiştir. Hem maden sanayii için hem de kimya sanayii için verilmiş bu tablolar birebir aynıdır ve çizelge 2.7'de parametrelerin sınır değerleri, 2 saatlik kompozit numune bazında gösterilmektedir.

Çizelge 2.7 Metalik olmayan maden sanayi (Bor Cevheri) ve kimya sanayi (Perborat ve Diğer Bor Ürünleri Sanayi) (Anonim 2010)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/L	100
Bor (B)	mg/L	500
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	8
pH	-	6-9

Alıcı ortamda, Teknik Usuller Tebliğinde yer alan Tablo 4 Sulama Sularının Sınıflandırılmasında esas alınan Sulama Suyu Kalite Parametreleri ve Tablo 9 "Bitkilerin Bor Mineraline karşı dayanıklılıklarına göre sulama sularının sınıflandırılması kriterlerindeki Bor limit değerlerinin aşılmaması şarttır. Aşılması durumunda limit Bakanlıkça azaltılır.

Alıcı ortam, 31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde "Kıta içi Su Kaynağı" olarak ifade edilen; karalarda bütün yapay ve doğal yeraltı ve yüzeysel suları, denizle bağlantısı olan su kaynaklarında ise tatlı su sınır noktasına kadar olan sular, tanımına uygun özellikler taşıyor ise, bor konsantrasyonu için sınır değerlerin belirlenmesi özel şartlara bağlanmıştır. Genellikle

kıta içi su kaynakları, herhangi bir işlem görmeden sulama suyu olarak kullanılmaktadırlar. Bu sebeple sulamanın yapılacağı bölgede yetişen bitki türleri özellikle bor konsantrasyonu sınır değerleri için belirleyici bir rol oynamaktadır. Bu doğrultuda Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın yayınlamış olduğu "Atık Su Arıtma Tesisleri Teknik Usüller Tebliği"nde, atık suların sulama suyu olarak kullanılan kıta içi su kaynaklarına deşarjında veya araziye direkt olarak verilmeye uygun olup olmadığını belirlemek için incelenmesi gereken en önemli parametrelerin bor, ağır metal ve toksik olabilecek diğer maddelerin derişimi olduğu belirtilmektedir. Atık sudaki çözünmüş tuzlar, bor, ağır metal ve benzeri toksik maddeler yörenin iklim şartlarına, toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine bağılı olarak ortamda birikebilmekte, bitkiler tarafından alınabilmekte veya suda kalabilmektedir. Bu nedenle arıtılmış atık suların arazide kullanılması ve bertarafı söz konusu ise suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametreler açısından öngörülen sınır değerlere uygunluğunun yanı sıra, bölgenin toprak özellikleri, iklim, bitki türü ve sulama metodu gibi etkenler de dikkate alınmalıdır.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın, 20.03.2010 tarih ve 27527 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan "Atık Su Arıtma Tesisleri Teknik Usüller Tebliği"ne göre; Sulama suyunun kimyasal kalitesinin değerlendirilmesi için oluşturulmuş tabloda, sulama suları üç sınıfa ayrılmıştır;

Çizelge 2.8 Sulama suyunun kimyasal kalitesinin değerlendirilmesi için geliştirilmiş tablo (Anonim 2010)

		Kullanımda zarar derecesi		
Parametreler	Birimler	Yok (1. sınıf su)	Az-orta (2. sınıf su)	Tehlikeli (3. sınıf su)
Tuzluluk				
İletkenlik	µS/cm	<700	700-3000	>3000
Toplam çözünmüş madde	mg/L	<500	500-2000	>2000
Geçirgenlik				
SAR _{Tad} 0-3		≥0,7	0,7-0,2	<0,2
SAR _{Tad} 3-6		≥1,2	1,2-0,3	<0,3
SAR _{Tad} 6-12		≥1,9	1,9-0,5	<0,5
SAR _{Tad} 12-20		≥2,9	2,9-1,3	<1,3
SAR _{Tad} 20-40		≥5,0	5,0-2,9	<2,9
Özgül iyon toksistitesi				
Sodyum (Na)				
Yüzey sulama	mg/L	<3	3-9	>9
Damlatma sulama	mg/L	<70	>70	
Klorür (Cl)				
Yüzey sulama	mg/L	<140	140-350	>350
Damlatma sulama	mg/L	<100	>100	
Bor (B)	mg/L	<0,7	0,7-3,0	>3,0

Fakat yönetmelikte, ülkemizde bazı yörelerde bor elementinin taşıdığı önem dolayısıyla, çizelge 2.8'de verilen sulama suyu sınıflandırmalarına ek olarak bitkilerin bora dayanıklılığını göz önünde bulunduran ek bir artırılmış atıksu sulama suyu

sınıflandırmasına gerek duyulmuştur. Çizelge 2.9’da bitkilerin bora karşı hassasiyet dereceleri verilmiştir.

Çizelge 2.9 Bitkilerin bora karşı dayanıklılık dereceleri (Anonim 2010)

Bitki ismi	Hassaslık*			
	Toleranslı	Orta toleranslı	Orta hassas	Hassas
	Bor> 4,0mg/L	Bor: 2,0-4,0mg/L	Bor: 1,0-2,0mg/L	Bor: 0,5-1,0mg/L
Tarla Bitkileri				
Arpa		X		
Fasulye				X
Mısır		X		
Pamuk	X			
Yer fıstığı				X
Yulaf		X		
Sorgum	X			
Şeker pancarı	X			
Buğday				X
Sebzeler				
Enginar		X		
Kuşkonmaz	X			
Kırmızı Pancar	X			
Lahana		X		

Çizelge 2.9 Bitkilerin bor'a karşı dayanıklılık dereceleri (Anonim 2010) (devam)

Havuç			X	
Kereviz		X		
Salatalık			X	
Marul		X		
Soğan				X
Patates			X	
Domates	X			
Şalgam		X		
Yem bitkileri				
Kaba yonca	X			
Arpa (at yemi)				X
Börülce				X
Meyveli ağaçlar				
Kayısı				X
Böğürtlen				X
Üzüm				X
Portakal				X
Şeftali				X
Erik				X

*Hassaslık, iklime, toprak durumuna ve kültürel şartlara göre değişebilir.

Sonuç olarak, “bor” konsantrasyonu sınır değerlerinde çizelge 2.9’da verilen tablo belirleyici rol oynamaktadır.

Sulama dışında, içme ve kullanma söz konusu olduğunda, bu kategori insani bir tüketimi de barındırdığı için çok daha hassas bir konu durumundadır. Sağlık Bakanlığı'nın, 17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan "İnsani Tüketim Amaçlı Sular" hakkındaki yönetmeliğine göre; kaynak suyu, içme suyu, içme-kullanma sularında bor konsantrasyonu maksimum 1 mg/L olmalıdır. Çizelge 2.10'da içme suyunda bor ve diğer parametreler için belirlenen sınır değerler verilmiştir.

Çizelge 2.10 Kaynak ve içme sularının kimyasal parametrik değerleri (Anonim 2005)

PARAMETRE	PARAMETRİK DEĞER	BİRİM
Akrilamid	0,10	µg/L
Antimon	5,0	µg/L
Arsenik	10,0	µg/L
Benzen	0,1	µg/L
Benzo (a) piren	0,010	µg/L
Bor	1,0	mg/L
Bromat	10,0	µg/L
Kadmiyum	5,0	µg/L
Krom bakır	50,0	µg/L
Siyanür	2,0	µg/L
1,2-dikloroetan	3,0	µg/L
Epikloridin	0,10	µg/L
Florür	1,5	mg/L
Kurşun	10,0	µg/L
Cıva	1,0	µg/L
Nikel	20,0	µg/L

Çizelge 2.10 Kaynak ve içme sularının kimyasal parametrik değerleri (Anonim 2005)
(devam)

Nitrat	50,0	mg/L
Nitrit	0,50	mg/L
Pestisitler	0,10	µg/L
Toplam Pestisitler	0,50	µg/L
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar	0,10	µg/L
Selenyum	10,0	µg/L
Tetrakloreten ve Triklloreten	10,0	µg/L
Trihalometanlar-toplam	100,0	µg/L
Vinil Klorür	0,50	µg/L

2.12 Sudan Bor Giderim Yöntemleri

Borun fazla miktarlarda varlığının her kimyasal gibi doğaya verebileceği muhtemel olumsuz etkilerin önüne geçebilmek için çeşitli su kaynaklarındaki bor miktarı kontrol altında tutulmalıdır ve bu nedenle günümüzde sulardan bor giderimi önemli bir araştırma konusu olmuştur. Bor bileşiklerinin antiseptik özelliğe sahip olmasından ötürü konvansiyonel biyolojik arıtma yöntemleri atık sudan bor gideriminde kullanılamamaktadır. Ancak borun çeşitli sulardan giderilmesi konusunda literatürde; adsorpsiyon, iyon değiştirme, ters osmoz, çöktürme yöntemleriyle ve elektrokimyasal giderimine dair birçok çalışma yer almaktadır. Aşağıda bu yöntemlerden bazılarına dair bilgiler yer almaktadır.

2.12.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyonla bor giderimi oldukça yaygın ve etkin metotlardan biridir ve çok farklı adsorbentler ile yapılmış çalışmalar mevcuttur. Bunlar arasında kitosan ile *Lemna gibba* bitkisinden oluşturulan kompozit bir malzeme (Türker ve Baran 2017), uçucu kül ve zeolit (Kluczka vd. 2015), magnezit ve bentonit kil kompoziti (Masindi vd. 2016), *Phoenix dactylifera* tohumu külü (Haddabi vd. 2016), çeşitli kimyasallarla emprenye edilmiş palmye külü (Chieng ve Chong 2013) gibi maddeler yer almıştır. Adsorpsiyon prosesleri kullanılan adsorbentlerden dolayı; mali açıdan bakıldığında oldukça masraflı proseslerdir. Bu sebeple; kullanılan adsorbentin rejenerasyonla yeniden kullanılabilir hale getirilmesi önem arz etmektedir ve giderime paralel düşünülmesi gereken önemli bir husustur. Bu nedenle bor gideriminde kullanılan adsorbentler rejenera edilerek yeniden kullanılabilir. Ayrıca bazı adsorbentler de (lületaşı ve alümina) adsorpladıkları bor ile birlikte çimentoya katılarak rejenera edilmeyen kullanılmış adsorbentlerin yeni bir bor kirliliği oluşturması önlenmektedir.

2.12.2 İyon değişimi prosesi

İyon değişimi prosesi atık suda bor içeriğinin 2000-3000 mg/L olması durumunda kullanılır. Düşük bor konsantrasyonlarında, çözültide yalnızca mono borat iyonları bulunur ve bu iyonlar iyon değiştirici reçinedeki karşı iyon OH⁻ ile yer değiştirir ve reçinenin toplam iyon değiştirme kapasitesi hesaplanır. Borun iyon değiştirici tarafından tutulma derecesi reçinenin bazititesine, iyonların yapısına ve suyun pH değerine bağlıdır. İpek vd. yapmış oldukları çalışmada bir jeotermal su kaynağından bor iyon reçine ile bor giderimini incelemiş ve pH 8-10 aralığında yaptıkları deneysel çalışmalarda en iyi bor gideriminin pH 8,4'de gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir (İpek vd. 2013). Ayrıca Amberlite IRA743 ticari isimli reçine ile yapılan bor giderim çalışmasında reçine partikül boyutu, bor derişimi, pH ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda reçinenin bor tutma kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğu ve reçinenin 5,0 mg/L'lik başlangıç bor derişimi durumunda 5,41mg B/g reçine tutma kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir (Darwish vd. 2015).

2.12.3 Ters osmoz prosesi

Ters osmoz, etkili bir su arıtım yöntemidir ve bor giderimi için özel membran tasarımları vardır. Di Vincenzo vd. (2015) yapmış oldukları bir çalışmada deniz suyundan bor giderimine yönelik üretmiş oldukları membran ile 4,5 mg/L bor derişimine sahip sudan % 90'lık bir verimle bor giderimi sağlamış ve 0,45 mg/L bor derişimine sahip temiz su üretmişlerdir. Yine Hu vd. (2016) yapmış oldukları çalışmada Di Vincenzo vd. çalışmalarına benzer sonuçlara ulaşmış ve nötr koşullarda dahi deniz suyundan % 90,6 verimle bor gidermeyi başarmışlar ve WHO içme suyu standartlarında su üretmişlerdir. Ancak ters osmoz prosesleri yüksek miktarda bor içeren atık suların arıtılmasında etkili bir çözüm sağlamaktan uzaktır ve her ne kadar mevzuata göre deşarj edilebilir su seviyesine indirilebilse de temiz çıkış suyunun yanı sıra ortaya çıkan daha kirli suyun bertaraf edilmesi ciddi bir problemdir, aynı zamanda membranların CaCO_3 ile tıkanma tehlikesi de göz önünde bulundurulması gereken bir konudur.

2.12.4 Çöktürme (Koagülasyon)

Çöktürme yöntemi basit, endüstriyel anlamda kolay kurulum, geniş uygulama alanı ve çöktürme sonucu ortaya çıkan bor içeren katı atığın çimento ve seramik endüstrilerinde hammadde olarak kullanılabilirliği ile öne çıkan bir yöntemdir. Özellikle yüksek bor derişimli sulardan bor gideriminde yaygın bir şekilde kullanılan çöktürme prosesi deşarj limitlerine bağlı olarak hem tek başına hem de çok kademeli arıtım proseslerinde bir birim olarak kullanılabilir. Bor gideriminde çok uzun süredir kullanılan çöktürme yönteminde özellikle ucuz olmasından dolayı Ca(OH)_2 kullanılmaktadır. Çöktürme ile bor giderim proseslerinde çoğunlukla oluşan katı alkali/toprak alkali monoborat formunda olup, Ba(OH)_2 H_2O_2 ile yapılan yeni çalışmalarda kimyasal okso çökelme (chemical oxo-precipitation) tepkimesiyle bu yapı alkali/toprak alkali perborat formunda da oluşturulmaya başlanmıştır. Yılmaz vd. (2012) yapmış oldukları çalışmada Ca(OH)_2 kullanarak pH, bor derişimi, Ca(OH)_2 miktarı, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin bor giderimi üzerine etkilerini incelemişler ve % 96 verim ile bor giderimini başarmışlardır. Ayrıca oluşan katıyı da inceleyen ekip katının $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formunda bir monoborat olduğunu tespit etmişlerdir. Lin vd.

(2016) yapmış oldukları çalışmada ise oda koşullarında $Ba(OH)_2$ ile sudan bor giderimi çalışmışlar, H_2O_2 kullanarak kimyasal okso çökeltme (chemical oxo-precipitation (COP)) tepkimesiyle dört saatte 1000mg/L bor derişiminden 3mg/L bor derişimine inmeyi başarmışlardır. Tepkime sonrası ise oluşan amorf katının kimyasal okso çökeltme tepkimesine istinaden ve elementel kütle analizi sonucu $BaB_2(O_2)_2(OH)_n^{4-}(OOH)_n$ molekül yapısında olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

2.13 Elektrokoagülasyon Mekanizması

Koagülasyon temel olarak, atık suyun çevreye deşarj edilmeden önce arıtılması için faz ayrımının kullanıldığı geleneksel bir fizikokimyasal arıtma yöntemidir (Hakizimana vd. 2017). Elektrokoagülasyon ise koagülant molekülün temel elementinin (Al, Fe, Mg vb.) direkt olarak suya iyon olarak verildiği su arıtım yöntemidir. Konvansiyonel koagülasyon mekanizması ile ilgili olan bu yöntem 2000’li yılların başlarından günümüze kadar sürekli artan bir ilgi ile kullanılmaya devam etmektedir (Sahu ve Chaudhari 2013).

İşlem, bir kolloidin oluşumu ve bu kolloidin metalik ve organik kirleticiler ile bir araya gelip arıtılmış sudan uzaklaştırılması temeline dayanır (Jiang 2015). Agregasyonun oluşumu, Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) teorisi ile açıklanmaktadır; bu teoride, bir agregasyonun oluşumunun, Van der Waals ve çift katman kuvvetlerine bağlı olduğu varsayılmaktadır (Matilainen vd. 2010). Kuvvetlerin mekanizmadaki etkilerini açıklamak için ise iki farklı fikir ortaya atılmıştır. Bunlardan basit olanında (homo-agregasyon) çift katman kuvvetinin itici, Van der Waals’ın ise çekici kuvvet olduğu ve agregasyonun meydana gelebilmesi için çekici gücün itici gücü yenmesi gerektiği düşünülmektedir. Daha kompleks olan fikirde ise (hetero agregasyon) çift katmanlı kuvvetlerin itici, çekici ya da her iki durumda birden olabilme durumudur (Garcia-Segura vd. 2017).

Koagülasyon ile su arıtım prosesinde, koagülant maddelerinin (Fe^{3+} veya Al^{3+} tuzları gibi) ilavesi, kirletici agregaların oluşumuna ve daha sonra da çökeltme veya yüzdürme yoluyla sudan fiziksel olarak ayrılmasını sağlar (Garcia-Segura vd. 2017).

Elektrokoagülasyon yöntem konvansiyonel koagülasyona nazaran birçok avantajlar sunar (Garcia-Segura vd. 2017). Bu avantajlardan bazıları:

- (i) konvansiyonel koagülasyondan daha etkili ve hızlı organik madde ayrımı,
- (ii) Koagülantlar tuzları halinde değil de doğrudan iyonik halde suya verildiği için klorür veya sülfat iyonları çözeltiliye eklenmemesi ve sonuç olarak rekabetçi anyonları ortadan kalkması,
- (iii) Az miktarda çamur oluşumu,
- (iv) İşletme maliyetlerinin konvansiyonel teknolojilerden çok daha düşük olmasıdır.

Ancak elektrokoagülasyonun avantajlarının yanı sıra dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar:

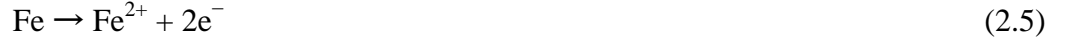
- (i) Sürekli prosesde elektrotların çalışmasını engelleyebilecek olası anot pasivasyonu ve / veya çamur birikimi,
- (ii) arıtılmış suda oluşabilecek muhtemel metal iyon derişimlerin artışı, bu nedenle de, çevre mevzuatına uygun olabilmek için, elektrokoagülasyon prosesi sonrasında metalik iyon konsantrasyonunu azaltmak için yeni bir prosesin kurulması,
- (iii) Anotların periyodik olarak değiştirilmesinin gerekmesidir.

2.13.1 Elektrot türleri ve gerçekleşen tepkimeler

Bu bölümde elektrokoagülasyon prosesinde sudan kirlenici malzemenin uzaklaştırılmasında temel malzeme olan elektrotlardan ve gerçekleşen tepkimelerden bahsedilecektir.

Demir Elektrot

Elektrokoagülasyon prosesinde demir bir elektrot kullanıldığı zaman anotta aşağıdaki tepkime meydana gelir ve suya Fe^{2+} iyonları salınır (Garcia-Segura vd. 2017):

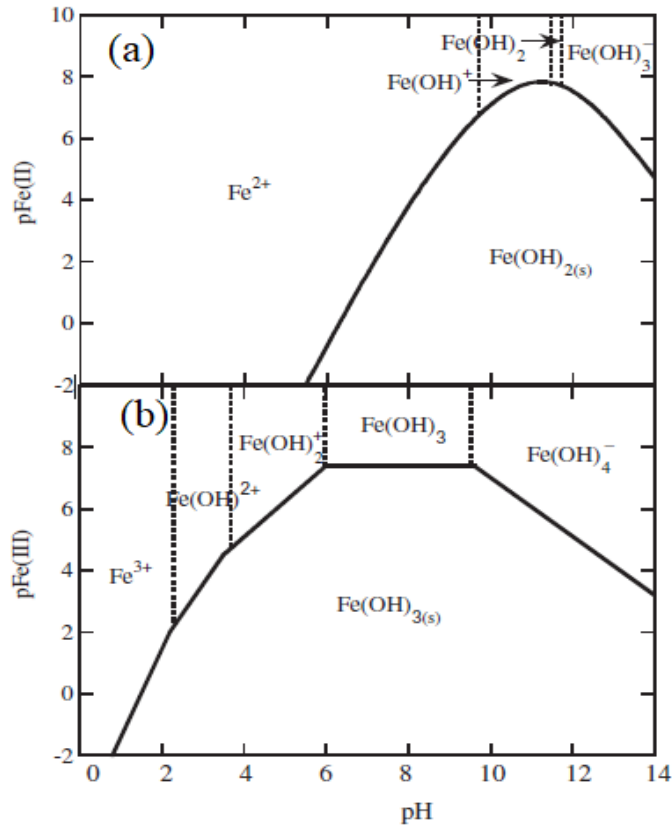


Bu arada, anotta 2.5 nolu eşitlikteki tepkime meydana gelirken, katotta su indirgenmesiyle hidroksil iyonu ve H₂ gazı üretilir.



2.6 nolu eşitlikteki tepkimede üretilen hidroksil iyonları pH'nın yükselmesine sebep olurken, bu arada da kompleks demirhidroksit yapılarının oluşumuna yol açar.

Şekil 2.12'de, demir (II) ve demir (III) iyonları ile bunların hidroksit yapılarının pH'a bağlı kararlılıklarını gösteren pourbaix diyagramları görülmektedir.



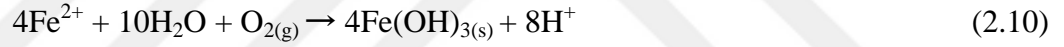
Şekil 2.12 Sulu çözeltideki demir iyonları için pourbaix diyagramları (Garcia-Segura vd. 2017)

a. Fe(II), b. Fe(III)

Şekil 2.12.a'dan anlaşılacağı üzere katı Fe(OH)_2 , Fe^{2+} iyonu ile dengeli bir halde pH 5,5 ve 9,5 arası oluşurken, pH 9,5'dan 11,4'e kadar Fe(OH)^+ ile 11,8'den 14,0 arasında ise Fe(OH)_3 ile dengede kalır. Koagülasyonun oluşmasındaki en önemli bileşik olan Fe(OH)_2 nin oluşum tepkimesi eşitlik 2.7'de verilmişken, elektroliz süresince oluşan tüm eşitliklerin (2.5-2.7) genel hali eşitlik 2.8'de verilmiştir.



Ayrıca demir anot kullanılan proseslerde uygulanan voltaja bağlı olarak Fe(OH)_3 yapısında oluşabilir (Eşitlik 2.9-2.10).



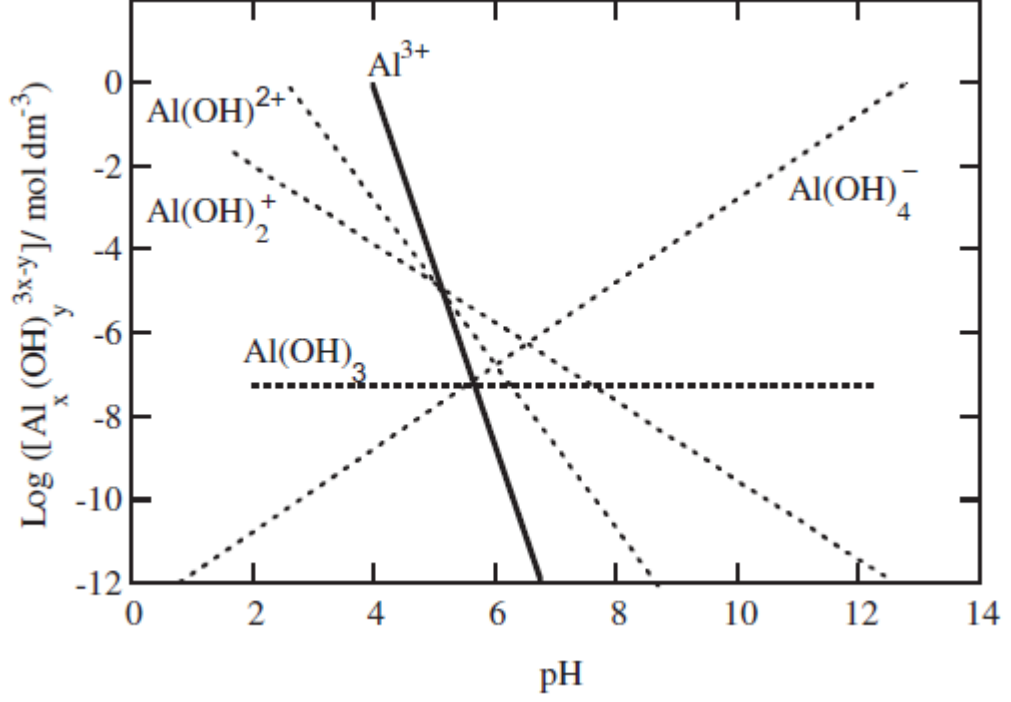
Şekil 2.12.b'de görüldüğü üzere katı Fe(OH)_3 pH'nın 1,0'den büyük olduğu her durumda farklı monomerik türlerle denge halinde oluşmaktadır.

Alüminyum Elektrot

Elektrokoagülasyon prosesinde alüminyum bir elektrot kullanıldığı zaman ise katotta eşitlik 6 ile hidrosit iyonu ve H_2 gazı meydana gelirken anotta Al^{3+} iyonları oluşur (Eşitlik 2.11).



Sulu ortamdaki alüminyum iyonları, pH'a bağlı olarak Al(OH)_2^+ , Al(OH)_2^{2+} , Al(OH)_3 ve Al(OH)_4^- gibi farklı monomerik türler ile kompleks bir denge oluşturur (Şekil 2.13) (Garcia-Segura vd. 2017).



Şekil 2.13 Sulu çözeltideki alüminyum iyonları için pourbaix diyagramları (Garcia-Segura vd. 2017)

Sudaki kirleticilerin floklanmasını sağlayan Al(OH)_3 molekülünün oluşma tepkimesi ise eşitlik 2.12'de verilmiştir.



Ayrıca yukarıdaki eşitliklerde gösterilen tepkimelerin yanı sıra bir elektrokoagülasyon hücresine yüksek miktarda akım verildiğinde anotta eşitlik 2.13'deki tepkime meydana gelerek O_2 gazı çıkışına, katotta ise eşitlik 2.14'deki tepkime meydana gelerek H_2 çıkışına sebebiyet vererek suyun hidrolize olmasına neden olur.





Yine atık suda klor iyonları varsa, sudan klor gazı çıkışı ve hipoklorür oluşumu meydana gelir (Eşitlik 2.15-2.16).



2.13.2. Elektrokogülasyona etki eden parametreler

Elektrokoagülasyon mekanizması bir sulu çözelti içerisinde bir elektrik akımı ile gerçekleşen bir proses olduğu için hem çözelti kimyası hem elektrik iletim mekanizmasıyla doğrudan ilgilidir.

Elektrokoagülasyon mekanizmasına etki eden parametreler aşağıda sıralanmıştır.

- a) Akım şiddeti ve elektriksel yük: Elektrokogülasyon sisteminde akım miktarı, elektrotlardan ayrılan Al^{+3} ve Fe^{+2} miktarını belirleyen parametredir. Elektrokimyasal eşdeğer kütle alüminyum için 335,6 mg/(A.saate), demir için 1041 mg/(A.saate)'dir (Berrin 2010).

Yüksek akım verimliliğini sağlamak için akım yoğunluğunun seçimi elektrolit akış hızı, pH ve sıcaklık gibi işletme parametreleri ile yapılmalıdır.

Arıtılmış suyun kalitesi, üretilen iyonların miktarına (mg) veya elektriksel yüke, akım verimine ve zamana bağlıdır. Atık suyun arıtılması için kritik değerde elektriksel yüke ihtiyaç vardır. Elektriksel yük kritik değere ulaştığında akımı daha fazla artırmak çıkış suyunun kalitesinde önemli bir değişiklik meydana getirmez.

- b) Destek elektrolit: Arıtılacak su veya atık suyun iletkenliğini artırmak için genelde tuz kullanılır. Ortamda klorür iyonlarının bulunması elektriksel yüke katkıda bulunabileceği gibi, katotta kaplanan film tabakasını inceltir, HCO_3^- ve SO_4^{-2} gibi anyonların olumsuz etkilerini de önemli ölçüde azaltır.

Karbonat veya sülfat iyonlarının varlığı elektrotların yüzeyinde izolasyon tabakasını oluşturan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının çökmesine neden olur. Bu izolasyon tabakası ise, elektrotlar arasındaki potansiyeli artırarak akım veriminde önemli bir azalışa sebep olmaktadır (Yılmaz 2009).

- c) pH'nın etkisi: Elektrokoagülasyon üzerine su veya atık su pH'nın etkisi hem akım verimi hem de metal hidroksitlerin çözünürlüğü ile olmaktadır. Alüminyumun akım verimi genellikle asidik ya da alkali şartlarda nötral durumdan daha yüksektir. Arıtım verimi kirleticinin doğasına bağlı olmakla birlikte en iyi kirletici gideriminin yaklaşık olarak pH 7'de olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte enerji tüketimi iletkenliğin değişiminden dolayı nötral pH'da daha yüksektir. İletkenliğin yüksek olduğu durumlarda pH'nın etkisi önemsizdir (Garcia-Segura vd. 2017).

- d) Sıcaklık: Literatürde yapılan çalışmalar, alüminyumun akım veriminin sıcaklığın 60°C 'ye kadar artmasıyla arttığını göstermektedir. Daha fazla sıcaklık artışı elektrokoagülasyon veriminde düşüşe neden olur. Sıcaklıkla elektrokoagülasyon verimindeki artışın nedeni olarak, sıcaklığın elektrot yüzeyindeki alüminyum oksit filminin yok edilmesine katkıda bulunması gösterilebilir. Bununla birlikte sıcaklık çok yüksek olduğu zaman $\text{Al}(\text{OH})_3$ jelinin büyük parçaları büzüşecek ve bu durum elektrot yüzeyinde muhtemelen daha fazla tortu oluşmasına neden olacaktır (Yılmaz 2009).

2.14 Ardışık kimyasal ve elektrokimyasal arıtım prosesinin değerlendirilmesinde kullanılan genel kavramlar

Birim atık su başına işletme maliyeti atık su arıtım prosesinin seçiliminde en önemli parametrelerden biridir. İşletme maliyetinin önemli bir kısmı ise arıtım süresince kullanılacak olan kimyasallardan ve harcanan enerjiden oluşmaktadır. Bu tez kapsamında önerilmiş olan ardışık kimyasal ve elektrokimyasal arıtım yönteminde prosesi temelde iki birime ayırarak olursak birinci adım olan kimyasal giderim adımında en büyük sarf malzeme gideri olarak karşımıza Ca(OH)_2 çıkmaktadır. Ca(OH)_2 kullanım miktarı ise atık suyun ihtiva ettiği B_2O_3 derişiminin bir fonksiyonu olduğuna göre birinci adımda kullanılan Ca(OH)_2 miktarı aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$m_{\text{Ca(OH)}_2}/V_{\text{atıksu}} = C_{\text{B}_2\text{O}_3} \times (\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3) \quad (2.17)$$

$m_{\text{Ca(OH)}_2}/V_{\text{atıksu}}$ birim hacim atık su başına kullanılan Ca(OH)_2 kütlesi (kg/m^3), $C_{\text{B}_2\text{O}_3}$ atık sudaki bor derişimi (kg/m^3), $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ (kg/kg) ise kütlece orandır.

Kimyasal adımdaki Ca(OH)_2 maliyeti ($\$/\text{m}^3$) birim atık su hacminde kullanılan Ca(OH)_2 miktarı ile Ca(OH)_2 birim kütle fiyatı ($\$/\text{kg}$) çarpılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Maliyet}_{\text{Ca(OH)}_2/V_{\text{atıksu}}} = (m_{\text{Ca(OH)}_2}/V_{\text{atıksu}}) \times Y_{\text{Ca(OH)}_2} \quad (2.18)$$

Elektrokimyasal adımda genellikle bilimsel çalışmalar ve endüstriyel uygulamalarda hesaplamalar doğrudan akım şiddeti üzerinden değil akım yoğunluğu üzerinde yapılır, eşitlik 2.19'da akım yoğunluğu hesaplama denklemi verilmiştir.

$$J = I/S \quad (2.19)$$

Eşitlik 2.19'da I akım şiddeti, S akımın geçtiği yüzey alanı J ise akım yoğunluğu anlamına gelir.

Tez kapsamında önerilmiş olan ardışık kimyasal ve elektrokimyasal artırım yönteminde prosesinin ikinci adımı olan elektrokimyasal “elektrokoagülasyon” adımı ise iki önemli gider kalemi tüketilen elektrot ve harcanan enerji maliyetleridir. Birim atık su hacmi başına harcanan elektrot miktarı eşitlik 2.20’de gösterilen Faraday kanunu ile hesaplanır;

$$D_F = \frac{I \times t \times M}{z \times F \times v} \quad (2.20)$$

Bu eşitlikte D_F Faraday kanununa göre birim hacimde çözünen elektrot kütlesidir (kg/m^3), I akım şiddeti (A), t süre (sn), M anot metalinin atom kütlesi ($M_{Al} = 27$ g/mol, $M_{Fe} = 55$ g/mol), z elektroliz süresince iyon başına elektrotun verdiği elektron sayısı ($Z_{Al}=3$; $Z_{Fe} = 2$), F Faraday sabiti ($96485,3$ Cloumb/mol ≈ 96500 C/mol) ve son olarak v hücre hacmidir.

Elektrokoagülasyon süresince gerçekte plakalardan çözünen metal kütlesinin Faraday kanunu ile hesaplanan teorik kütleyle yüzde oranı akım verimi olarak tanımlanmaktadır (Eşitlik 2.21).

$$\% \text{ Verim} = \frac{D_{gerçek}}{D_{teorik}} \times 100 \quad (2.21)$$

Elektrokimyasal adımdaki birim atık su başına harcanan elektrot maliyeti, verim % 100 kabulü yapılarak eşitlik 2.22 ile hesaplanmıştır Y_{elektrot} elektrot metalinin birim kütle fiyatıdır (\$/kg).

$$Maliyet_{DF} = D_F \times Y_{\text{Plaka}} \quad (2.22)$$

Enerji tüketimi ise eşitlik 2.23 ile hesaplanmıştır.

$$C_{Enerji} = \frac{V \times t \times I}{v} \quad (2.23)$$

Enerji tüketimi eşitliğinde ise C_{Enerji} birim atık su hacmi için harcanan enerji miktarı (kWh/m^3), V potansiyel fark (V), t süre (sn), I akım şiddeti (A), v hücre hacmidir (m^3).

Elektrokimyasal adımdaki birim atık su başına enerji maliyeti eşitlik 2.24 ile hesaplanmıştır Y_{Elektrik} elektrik enerjisinin birim fiyatıdır ($\$/\text{kWh}$).

$$Maliyet_{C_{Enerji}} = C_{Enerji} \times Y_{\text{Elektrik}} \quad (2.24)$$

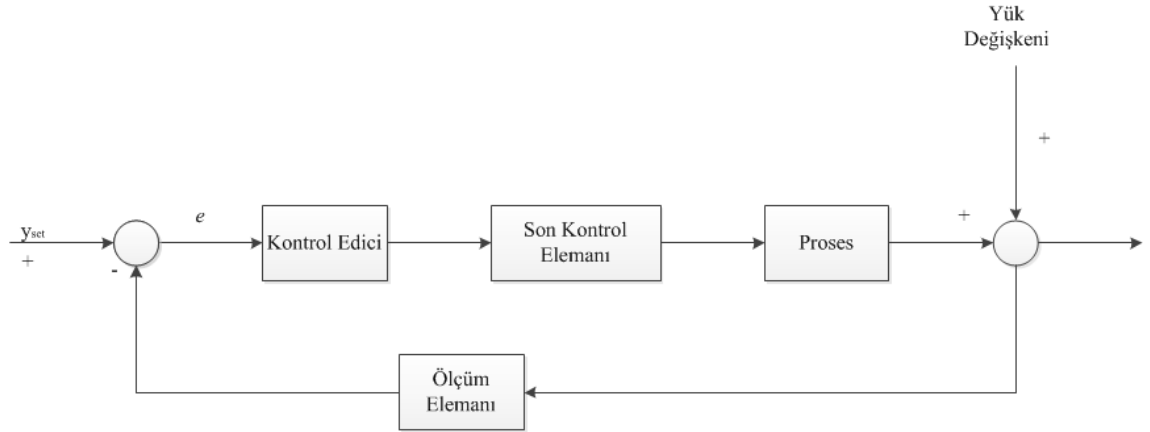
Sonuç olarak ise birim hacim atık suyun toplam arıtım maliyeti eşitlik 2.18, 2.22 ve 2.24'ün toplanması ile hesaplanmıştır (Eşitlik 2.25).

$$Toplam\ Maliyet = Maliyet_{\text{Ca(OH)}_2/\text{Vatıksu}} + Maliyet_{\text{DF}} + Maliyet_{C_{Enerji}} \quad (2.25)$$

2.15 PID Kontrol Sistemi

Bu tez çalışması kapsamında kontrol edilen değişken olan pH'nın kontrolü için geri beslemeli kontrol yöntemi uygulanmıştır. Geri beslemeli kontrol sistemleri temelde geleneksel ve ileri kontrol yöntemleri olarak ayrılabilir. Yapılan tez çalışması kapsamında geleneksel kontrol sistemlerinden PI kontrol uygulanmıştır.

Geri beslemeli kontrol yönteminin temel mantığı kontrol edilecek olan çıkış değişken değerinin bir sinyal olarak alınıp kontrol edicide set değeri ile karşılaştırılarak hata sinyalinin oluşturulması ve uygun hesaplamalarla oluşturulan kontrol sinyalinin, prosesin bir girdisini ayarlama işlemidir. Şekil 2.14'de geri beslemeli kontrol sisteminin blok diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 2.14 Geri beslemeli kontrol sisteminin blok diyagramı

PID kontrol ismi İngilizce “proportional (oransal)”, “integral (integral)”, derivative (türevsel)” sözcüklerinden türetilmiş olan bir geri besleme hesaplamasıdır ve üç temel yapısı vardır. C_s kontrol edicinin çıktısı e ise t 'inci andaki hata değeri olmak üzere temel yapı taşları aşağıda gösterilmiştir.

Oransal kontrol

$$C_s = K_c \times e(t) \quad (2.26)$$

İntegral kontrol

$$C_s = K_i \times \int_0^t e(t) dt \quad (2.27)$$

Türevsel kontrol

$$C_s = K_D \times \frac{de(t)}{dt} \quad (2.28)$$

İletim fonksiyonlarındaki K_C genellikle boyutsuz sayı olup, K_I ve K_D zaman boyutunda sayılardır. Bu ayar parametreleri çeşitli yöntemler ile hesaplanabilir. Oransal, integral ve

türevsel hareketlerin birleştirilmesi ile PID kontrolün iletim fonksiyonu oluşturulur (Eşitlik 2.29).

$$C_s = K_C \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt + \tau_D \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (2.29)$$

Eşitlik 2.29'da gösterilen PID iletim fonksiyonundaki τ_I ve τ_D değerleri sırasıyla integral hareket zamanı ve türevsel hareket zamanı olup; çıkarımları eşitlik 2.30-2.31'de verilmiştir.

$$\tau_I = \frac{K_C}{K_i} \quad (2.30)$$

$$\tau_D = \frac{K_D}{K_C} \quad (2.31)$$

2.16 PID Kontrol Ediciler

PID kontrol ediciler temelde iki farklı formdaki denklemler üzerine kurulur, bunlar yer ve hız formu denklemlerdir. PID kontrol edicinin kesikli zaman formunu türetmenin direk yolu integral ve türevsel terimlerin sonlu farklar yaklaşımı ile yer değiştirmesidir.

$$\int_0^t e(t^*) dt^* \approx \sum_{j=1}^k e_j \Delta t \quad (2.32)$$

$$\frac{de}{dt} \approx \frac{e_k - e_{k-1}}{\Delta t} \quad (2.33)$$

Eşitlik 2.32 – 2.33'deki Δt kontrol edilen değişkenin iki ölçümü arasında geçen süre e_k ise her örnekleme anındaki hata değeri olup PID kontrol edici paralel formunda (Eşitlik 2.34) integral ve türevsel terimler yerine konulursa yer formu elde edilmiş olunur (Eşitlik 2.35).

$$p(t) = p_0 + K_C \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt + \tau_D \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (2.34)$$

$$p_k = p_0 + K_C \left[e_k + \frac{\Delta t}{\tau_I} \sum_{j=1}^k e_j + \frac{\tau_D}{\Delta t} (e_k - e_{k-1}) \right] \quad (2.35)$$

Eşitlik 2.35’de p_k k anındaki kontrol edilen değişkenin değeridir. Eşitlik 2.35’de integral hareketi bütün hataların toplamını kapsamaktadır.

Hız formu kontrol edicide ise kontrol edilen değişkendeki değişim hesaplanır.

$$p_{k-1} = p_0 + K_C \left[e_{k-1} + \frac{\Delta t}{\tau_I} \sum_{j=1}^{k-1} e_j + \frac{\tau_D}{\Delta t} (e_{k-1} - e_{k-2}) \right] \quad (2.36)$$

Değişim hesaplanırken eşitlik 35’den eşitlik 36 çıkarılır ve eşitlik 37’deki hız formuna ulaşılır.

$$\Delta p_k = p_k - p_{k-1} = K_C \left[(e_k - e_{k-1}) + \frac{\Delta t}{\tau_I} e_k + \frac{\tau_D}{\Delta t} (e_k - 2e_{k-1} + e_{k-2}) \right] \quad (2.37)$$

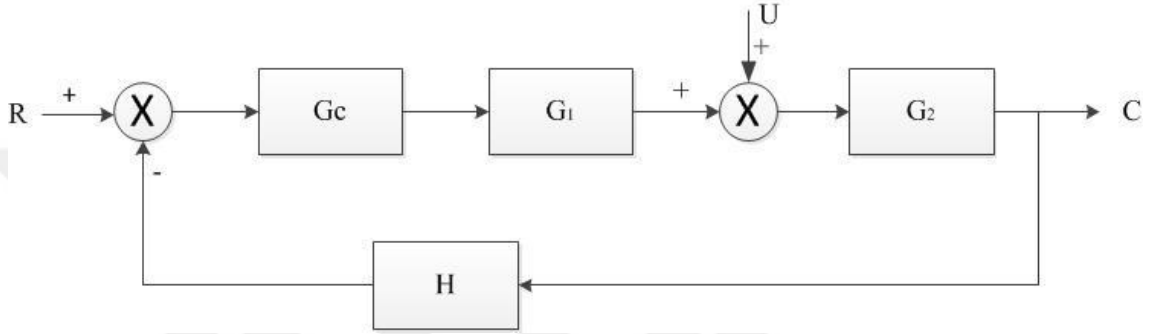
Hız formunun yer formuna kıyasla üç temel avantajı vardır bunlar:

1. Doğası gereği sınırlamasız bitiş içerir.
2. Çıktı, kontrol vanası gibi bazı son kontrol elemanları tarafından kullanılan Δp_k formunda ifade edilebilir.
3. Hız algoritması için, kontrol ediciyi manüelden otomatik modele dönüştürmek çıktı için başlangıç değerinin girilmesini gerektirmez.

Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalarda bu avantajlar öngörülerek hız formu kullanılmıştır.

2.17 PID Parametrelerini Ayarlama Yöntemi

PID kontrol parametrelerinin optimum değerlerinin hesaplanması için, Yuwana Seborg, Jutan Rodriguez, Cohen-Coon, Ziegler-Nichols ve Tyreus-Luyben yöntemleri kullanılabilir. Bu tez çalışmasında PI kontrol parametrelerinin optimum değerlerinin hesaplanması için Tyreus-Luyben yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 2.15 Çalışılan durum için kontrol sisteminin blok diyagramı

Tyreus-Luyben ile ayar parametresi hesabı için şekil 2.15’de gösterilen oransal kontrol edici bulunduran geri beslemeli kontrol blok diyagramından, çalışılan durum için açık hat (G_{OL}) transfer fonksiyonu, kontrol edici transfer fonksiyonun 1’e eşit alındığı durum için aşağıdaki eşitliklerde gösterildiği gibi elde edilir.

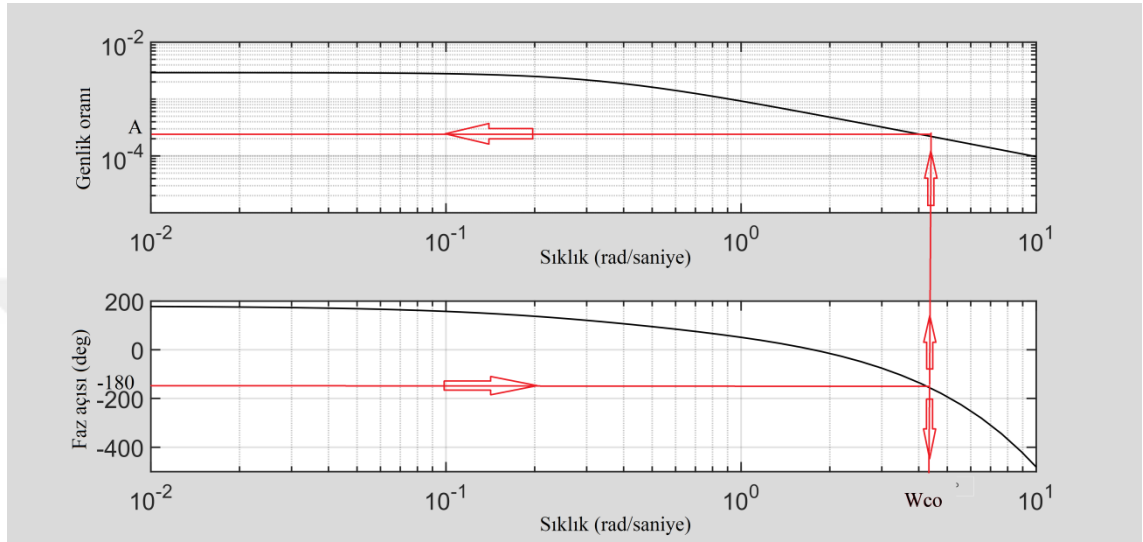
$$G_{OL} = G_C \times G_1 \times G_2 \times H \quad (2.38)$$

$G = G_1 \times G_2 \times H$ ve $G_C = 1$ durumunda açık hat (G_{OL}) fonksiyonu (Eşitlik 2.38)

$$G_{OL} = G_C \times G \quad (2.39)$$

halini alır.

Daha sonra $G_C = 1$ yapılarak kontrol edici devre dışı bırakılmış halde, $G_1G_2H(jw)$ için Bode diyagramı çizilir (Şekil 2.16) ve çizilen diyagramdan faydalanılarak K_u ve P_u değerleri hesaplanır (Eşitlik40-41). Hesaplanan K_u ve P_u değerlerinden ise çizelge 2.11'deki işlemler ile τ_I ve K_c değerleri hesaplanır.



Şekil 2.16 Bode diyagramı

$$K_{u_{G_C=1}} = \frac{1}{A} \quad (2.40)$$

$$P_{u_{G_C=1}} = \frac{2\pi}{W_{co_{G_C=1}}} \quad (2.41)$$

Çizelge 2.11 Tyreus-Luyben'e göre kontrol edici ayarları (Seborg vd. 2010)

	K_c	τ_I	τ_D
PI	$0,31K_u$	$2,2P_u$	
PID	$0,45K_u$	$2,2P_u$	$P_u/6,3$

2.18 Yanıt Yüzey Yöntemi

Yanıt yüzey yönteminde, deneyler sonucu elde edilmiş olan matematiksel modeller, bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkileri tanımlar. Yani bu matematiksel modeller hem doğrudan bağımsız değişkenlerin hem de bağımsız değişkenler arasındaki ilişkilerin bağımlı değişkenimiz üzerindeki etkilerini analiz etmede kullanılır. Aynı zamanda bu matematiksel model cevabın optimizasyonunda kullanılır. Sonuçlar ise genellikle iki ya da üç boyutlu grafiklerle gösterilir. Yanıt yüzey yöntemi ile bir matematiksel model oluşturulabilmesi için istatistiksel deneysel tasarımı, doğrusal regresyon modelleme ve optimizasyon yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir.

Yanıt yüzey yönteminin uygulanma adımları ise sırasıyla aşağıdaki gibidir.

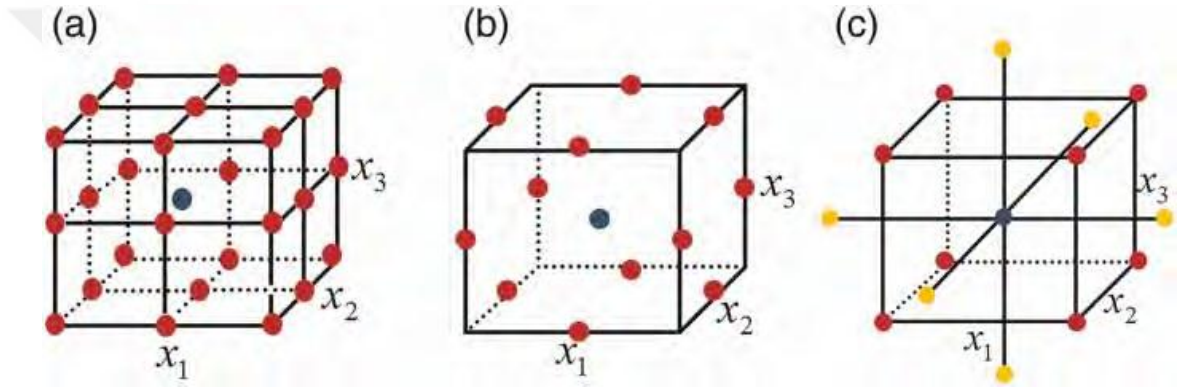
1. Bağımsız değişkenlerin seçimi ve deneysel aralıkların belirlenmesi
2. Deneysel tasarım modelinin seçilmesi ve deneylerin yapılması
3. Deneyler sonucu elde edilen datalar ile matematiksel modelin oluşturulması
4. Modelin istatistiksel açıdan incelenmesi ve yeterli olduğunun doğrulanması
5. Modelden hareketle grafiklerin oluşturulması ve optimizasyon yapılması

Yukarıdaki maddeleri açıklayacak olursak;

1. Bağımsız değişkenlerin seçimi ve deneysel aralıkların belirlenmesi: Çok sayıda bağımsız değişkenin (faktör), bağımlı değişkenimizi etkileme ihtimali vardır. Ancak çoğunlukla ekonomik nedenlerden dolayı etki edebilecek bütün değişkenleri bağımsız değişken olarak seçmek mümkün değildir. Bundan dolayı bağımlı değişkenimizi en çok etkileyen parametrelerin önceden belirlenmesi gerekmektedir. En etkili bağımsız değişkenlerin belirlenmesi için ise tek ya da iki bağımsız değişkenin bağımlı değişkenimiz üzerindeki etkilerini görmek için bir kaç deney yapmak gerekir. Deneysel çalışma aralığının seçilmesi de bir diğer önemli

durumdur. Çalışma aralığının uygun olarak seçilmesi için ise literatürde elde edilen eski bilgiler ışığında olabilir.

2. Deneysel tasarım modelinin seçilmesi ve deneylerin yapılması: Uygulamada birçok farklı deney tasarımı mevcuttur ve bu tasarımlar seçilen deney noktaları, deney sayılarına bağlı olarak birbirlerinden farklılıklar gösterir. Yaygın olarak kullanılan deney tasarımları arasında full faktöriyel tasarım, merkezi bileşik tasarım (central composite design-CCD) ve Box-Behnken (BBD) tasarım gibi tasarımlar sayılabilir. Bu tasarımların kullanıldığı üç bağımsız değişken için deneysel tasarım matrisleri şekil 2.17’de sunulmuştur.



Şekil 2.17 Üç bağımsız değişken için deney tasarım matrisleri (k=3) (Nair vd. 2014)

a. full faktöriyel tasarım (n=27), b. Box-Behnken tasarımı (n=15) ve c. Merkezi bileşik tasarım (n=17)
“k: bağımsız değişken sayısı, n: deney sayısı”

İkiden fazla bağımsız değişkenin incelendiği deneylerde üç seviyeli faktöriyel tasarım kullanılabilir. Ancak şekil 2.15’de de görüleceği üzere üç bağımsız değişken için full faktöriyel tasarım 27 deney isterken Box-Behnken tasarımı 15, merkezi bileşik tasarım 17 deney istemektedir ve bundan dolayı çoğunlukla bu yöntem tercih edilmez, genellikle Box-Behnken tasarımı ya da merkezi bileşik tasarım kullanılır.

Box ve Behnken tarafından 1960’da önerilen Box-Behnken tasarımı, iki aşamalı faktöriyel tasarım ile tamamlanmamış blok tasarımı birleştirilerek oluşturulmuştur. Box-Behnken tasarımı, şekil 2.15.b’de gösterildiği gibi, tam faktöriyel tasarımla karşılaştırıldığında daha az sayıda deney içerir, ayrıca Box-Behnken tasarımı, kübik bölgenin köşelerinde herhangi bir deneysel nokta içermediğinden, bu noktadaki

deneylerin pahalı ya da uygulanamaz olması durumunda avantajlı olabilir. Deneylerin sayısı $2k(k-1)+cp$ ifadesi ile hesaplanır, burada k bağımsız değişken sayısı iken cp merkezi noktadaki tekrar deneylerinin sayısıdır (Box ve Behnken 1960).

Merkezi bileşik tasarım 1951 yılında Box ve Wilson tarafından önerilmiş bir tasarımdır. İki aşamalı full faktöriyel tasarım, merkez nokta ile a noktalarındaki deneylerin bir araya getirildiği bir yöntemdir. a değeri genellikle \sqrt{k} olarak alınır ve deney sayısında $2k+2k+cp$ eşitliği ile hesaplanır. Burada k bağımsız değişken sayısı iken cp merkez noktada yapılan deney sayısıdır. Çok sayıda bağımsız değişkenin bulunduğu deneylerde kullanımı çok daha makul olan merkezi bileşik tasarım bu gibi deneylerde oldukça anlamlı sonuçlar vermektedir (Montgomery 2010).

Bu tez çalışması kapsamında ise endüstriyel anlamda yaygın ve kolay kullanımı ve az sayıda bağımsız değişkenimiz olması nedeniyle Box-Behnken tasarımı kullanılmıştır.

3. Deneyler sonucu elde edilen datalar ile matematiksel modelin oluşturulması: Birçok yanıt yüzey tasarım probleminde, bağımsız değişkenler ile bağımlı değişken arasındaki ilişki biçimi bilinmediğinden, bağımsız değişkenler ile bağımlı değişken arasındaki uygun yaklaşımın bulunması gerekmektedir. En yaygın kullanılan matematiksel model ise kuadratik (ikinci dereceden) polinomlardır (Eşitlik 2.42).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.42)$$

Burada β_0 , β_i , β_{ii} , β_{ij} değerleri sırasıyla kesişme, doğrusal, kuadratik ve etkileşim fonksiyonlarının katsayılarıdır, x_i ve x_j kodlanmış bağımsız değişkenlerdir ε ise deneylerle ilişkili kalıntılardır (Nair vd. 2014).

4. Modelin istatistiksel açıdan incelenmesi ve yeterli olduğunun doğrulanması: Matematiksel model seçildikten sonra, gerçek sistemde kullanmadan önce modelin tahmin yeteneği doğrulanmalı, böylelikle de modelin gerçek sisteme ne kadar uygun

olduğu anlaşılmalıdır. Çizelge 2.12’de modelin uygunluğu için kullanılan farklı ifadeler yer almaktadır. Bir modelinin tahmin verimliliği genellikle determinasyon katsayısı (R^2) ile ifade edilmektedir. R^2 regresyon kareler toplamının (regression sum of squares SS_{Res}) kareler toplamına (total sum of squares SS_T) oranıdır. Tahminin iyi olduğu bir model için R^2 değerinin 1’e yakın olması gerekmektedir (Nair vd. 2014). Ancak R^2 , istatistiksel öneminden bağımsız olarak, modeldeki terimlerin sayısının artmasıyla arttığı için R^2 ’nin tek başına değerlendirilmemesi ve deneydeki bağımsız değişken sayısının etkisini de yansıtan ayarlanmış determinasyon katsayısı (R_{adj}^2)’ye de bakmak gerekir (Montgomery, 2010). Eğer R^2 ile R_{adj}^2 arasında ciddi bir fark varsa matematiksel modelde anlamsız parametrelerin bulunduğu anlamına gelir. Tahmini ve gerçek değer arasındaki fark ise artık (residual) olarak adlandırılır ve model yeterliliğini değerlendirmede önemli bir rol oynamaktadır. Bir modelin tahmin yeteneğini ölçmek için kullanılan bir başka istatistik ise, deney modelinin yeni bir denemedeki yanıtı ne kadar iyi tahmin edebileceğinin bir ölçütü olan karelerin tahmin hatası toplamıdır (PRESS) ve iyi bir sonuç için küçük PRESS değerleri arzu edilir. Tahminlerin determinasyon katsayısı ($R_{predicted}^2$) matematiksel model tarafından yeni yanıtlar için verilmiş olan değerlerin tahmin yeteneğini gösteren bir değerdir ve (R^2) ile uyumlu olması gerekmektedir (Myers vd. 2016). Her faktörün ve birbirleri arasındaki etkileşimlerin önemi ise Fisher testi yardımıyla kontrol edilir. Modelin ve bağımsız değişkenlerin F-değeri ne kadar büyükse model ve bağımsız değişkenler o kadar anlamlıdır. Buna karşılık $p > F$ değeri ne kadar küçükse yine model o kadar anlamlıdır. ‘ $p > F$ ’ değeri 0.05’in altındaysa, model % 95 güven aralığında anlamlı olduğu anlaşılır. Ayrıca model, uyum eksikliği testi (Lack of Fit) ile de değerlendirilebilir. Uygunluk eksikliği testi, deneysel alandaki veri noktalarını temsil eden model başarısızlığını, kalan hata ile çoğaltılan deneysel tasarım noktalarından gelen saf hatayla karşılaştırarak ölçer ve önemsiz olmalıdır. Bu oran tablanmış F değerinden daha büyükse, uygunsuzluğun işareti olduğu ve modelin iyileştirilmesi gerektiği sonucuna varılır (Nair vd. 2014). Son olarak normal olasılık grafiği (normal probability plot) ile de modelin uygunluğu test edilebilir. Bu grafikte artıkların dağılımı incelenir ve değerlerin köşegene yakın geçmesi modelin uygunluğunun işaretidir (Anderson ve Whitcomb 2016).

Çizelge 2.12 Model uygunluğunun doğrulamasında kullanılan terimler (Nair vd. 2014)

Terim	Matematiksel ifade	Yorum
Determinasyon katsayısı	$R^2 = \frac{SS_{Res}}{SS_T}$	R^2 1'e yakın olmalıdır.
R^2_{adj}	$R^2_{adj} = 1 - \frac{SS_{Res}/(n-p)}{SS_T/(n-1)}$	R^2_{adj} 1'e yakın olmalıdır.
Karelerin tahmin hatası toplamı (PRESS)	$PRESS = \sum_{i=1}^n [y_i - \hat{y}_i]^2$	PRESS küçük bir değere sahip olmalıdır.
$R^2_{predicted}$	$R^2_{predicted} = 1 - \frac{PRESS}{SS_T}$	$R^2_{predicted}$ R^2_{adj} 'den maksimum 0,2 değerinde farklı olmalıdır.
Regresyonun anlamlılığı	$F_0 = \frac{\text{Modelin ortalama karesi}}{\text{Artıkların ortalama karesi}}$	İyi bir model için bu değer F tablosundaki değerden daha büyük olmalıdır.
Uyum eksikliği testi (LOF)	$F_{LOF} = \frac{SS_{LOF}/(f-p)}{SS_{PE}/(n-p)}$	İyi bir model için bu değer F tablosundaki değerden daha küçük olmalıdır.

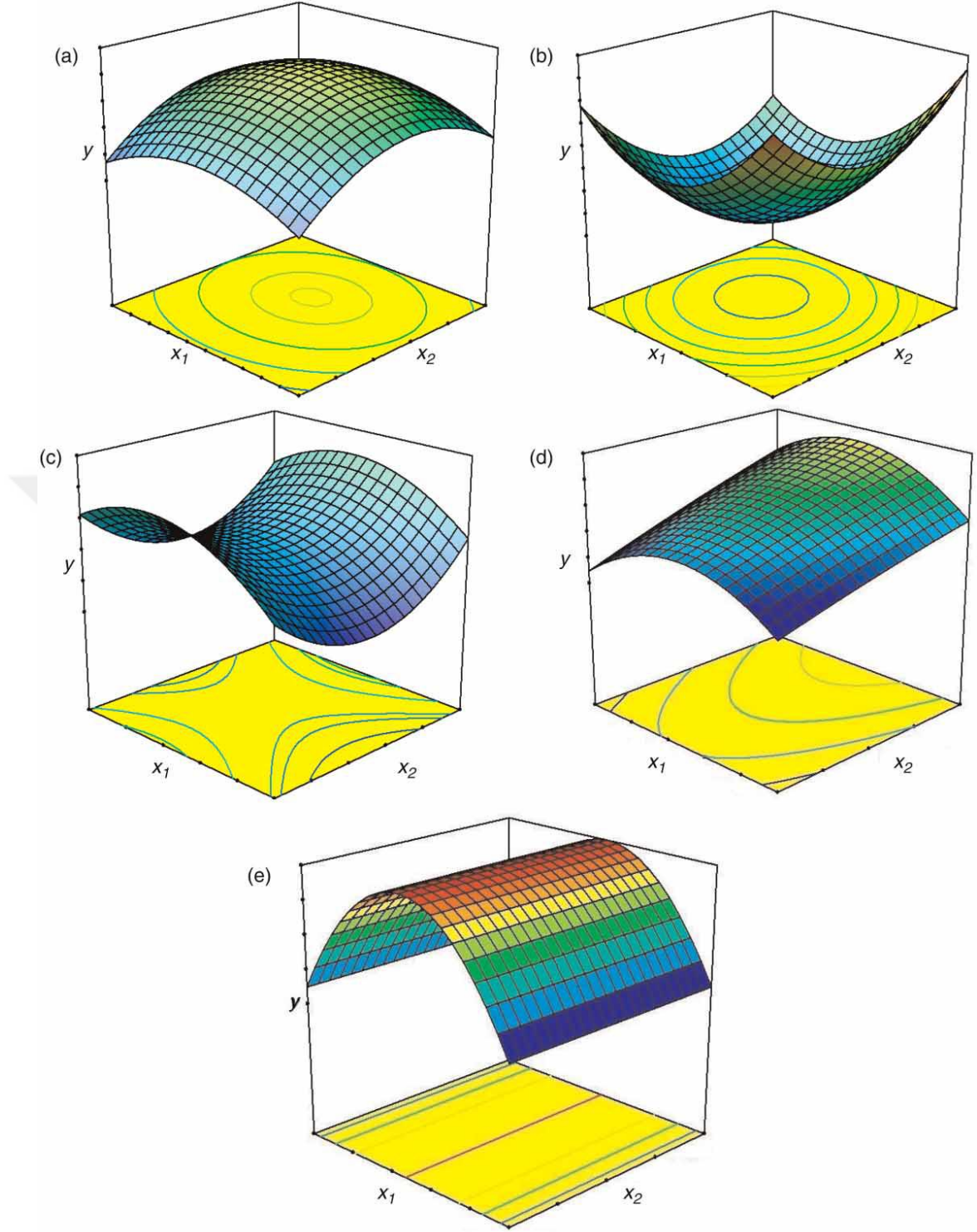
SS_{Res} = regresyon kareler toplamı, SS_T = kareler toplamı, n =deney sayısı, f =faktörlerin kombinasyonlarının sayısı, p =modeldeki parametrelerin sayısı, y_i =gözlemlenen değer, \hat{y}_i =tahmin edilen değer

5. Modelden hareketle grafiklerin oluşturulması ve optimizasyon yapılması: Yanıt yüzey yönteminde regresyon modelinin görselleştirilmesi, yüzey yanıt çizimleri ve kontur çizimleri ile elde edilebilir. Uygun modelin üç boyutlu grafik gösterimi yanıt

yüzeyi olarak adlandırılırken, iki boyutlu çizim kontur çizimi olarak bilinir. Bu grafik çizimleri, cevabın doğasını anlamaya yardımcı olur ve oldukça faydalıdır.

Şekil 2.18'de eşitlik 38 temelinde oluşabilecek yüzey yanıt grafikleri gösterilmektedir. Şekil 2.18.a ,b'de maksimum ve minimum değerlerin deney alanı içinde kaldığı yüzey yanıt grafikleri ile elips ve daireler içeren kontur grafikleri görülmektedir. Şekil 2.18.c' de olduğu gibi bir hiperbolik yapı görüldüğünde ise maksimum ve minimum değerlerin deney alanı içinde yer almadığı çıkarımı yapılır. Şekil 2.18.d'de maksimum değer deneysel bölgenin dışında iken şekil 2.18.e'de bir plato oluşumu vardır ve z koordinatı boyunca değişim maksimum değeri değiştirmez.

Yanıt yüzey yöntemi optimum koşulların belirlenmesinde de etkin bir şekilde kullanılabilir. Elde edilen matematiksel model kullanılarak optimizasyon yapılabileceği gibi yüzey yanıt ve kontur grafikleri ile de optimizasyon yapılabilir. Üçten fazla bağımsız değişkenin olduğu durumlarda optimum koşulların belirlenmesi görece daha zor olabileceği için her tepki, 0 ila 1 aralığında değişen bireysel bir arzu edilebilirlik işlevine dönüştürülür. Yanıt hedefin üzerindeyse, arzu edilebilirlik fonksiyonu 1 eğer cevap kabul edilebilir bir bölge dışındaysa, arzu edilebilirlik fonksiyonu 0 olur (Nair vd. 2014).



Şekil 2.18 Kuadratik bir modelin yüzey yanıt ve kontur grafikleri (Nair vd. 2014)
a.maksimum, b. minimum, c. eyer, d. deneysel bölgenin dışında maksimum ve e. plato

2.19 Kaynak Özetleri

Literatür araştırmalarında elektrokimyasal yöntemler kullanılarak sudan bor giderimi ile ilgili makaleler incelenmiştir.

Literatürde elektrokoagülasyon ile bor giderimi ile ilgili ulaşabilen ilk çalışma Bektaş vd. tarafından 2004 yılında yayınlanmıştır. Çalışmada, sentetik olarak hazırlanmış olan bor çözeltisinden alüminyum elektrotlar kullanarak elektrokoagülasyon ile bor giderimi üzerine akım yoğunluğu (10, 20, 30 mA/cm²), başlangıç bor derişimi (1, 2,5, 5g/L) ve süre (5, 10, 20, 30, 50 dk) parametreleri etkilerini incelemişlerdir. Yapılan deneylerde başlangıç pH'ı 8, tepkime sıcaklığı 20°C, plakalar arası mesafe 3mm olarak belirlemişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda % 92-96 aralığında bor giderim verimlerine ulaşmışlardır.

Yılmaz vd. (2005) çalışmada, alüminyum elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon ile atıksulardan bor giderimini incelemişlerdir. Yüksek bor giderim verimlerine ulaşabilmek için pH, akım yoğunluğu, başlangıç bor derişimi ve destek elektrolit tipi ve miktarı gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. pH 5, 6, 7, 8, 9' da yapılan deneylerde en iyi sonuca pH 8'de ulaşmışlar ve pH 8'e kadar artışlarda bor giderim verimi artarken 8'den sonra bor giderim veriminin azaldığını tespit etmişlerdir. Akım yoğunluğunun incelendiğı deneylerde ise 100, 250, 500, 1000mg/L başlangıç bor derişimine sahip çözeltilerde pH 8 de 1,2, 2,4, 3,6, 4,8, 6,0 mA/cm² akım yoğunluklarında deneyler yapılmış ve her başlangıç bor derişim değerinde artan akım yoğunluğu ile bor giderim veriminin arttığını gözlemlemişlerdir. Buna neden olarak artan akım miktarı ile Al/B oranını artması olduğunu iddia etmişlerdir. Elektrolit türünün bor giderim verimi üzerine etkilerinin incelendiğı deneylerde sırasıyla NaCl, KCl, Na₂SO₄, CaCl₂ tuzları incelenmiş ve en iyi bor giderim veriminin CaCl₂ tuzu ile sağlandığını gözlemlemişlerdir.

Sayiner vd. (2006) çalışmada, alüminyum ve demir elektrotları eş zamanlı kullanarak elektrokoagülasyon ile bor giderimi çalışmışlardır. Deneysel çalışmalarda başlangıç bor

derişimini, akım yoğunluğunu ve süre en önemli parametreler olarak bulmuşlardır. Zamanın etkisinin incelendiği çalışmalarda, tepkime süresi arttıkça bor giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir. 20mA/cm² akım yoğunluğu ve 100mg/L başlangıç bor derişimi koşullarında alüminyum plakaların anot elektrot olarak kullanıldığı durumda 20 dakikada bor giderim verimi % 50 iken süre 60dk çıktığından verim % 75'e çıkmaktadır. Akım yoğunluğundaki artışta yine bor giderim verimini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Alüminyum plakaların anot elektrot olarak kullanıldığı 100mg/L başlangıç bor derişimi 30 dakika sürede 10mA/cm² akım yoğunluğunda bor giderim verimi % 50 iken akım yoğunluğu 30mA/cm² çıktığında verim % 75'e çıkmaktadır. Başlangıç bor derişiminin artışı ile beraber bor gideriminin de arttığı gözlemlenmiştir.

Yılmaz vd. (2007) çalışmada, alüminyum plaka kullanarak elektro koagülasyon yöntemiyle bor giderimini ve AlCl₃ ile kimyasal koagülasyon yöntemi ile bor gideriminin nicel bir karşılaştırmasını yapmışlardır. Bu nicel karşılaştırmayı yaparken pH (4, 6, 8, 10), harcanan Al⁺³ iyon miktarı (1,42, 2,88, 4,37, 5,92, 7,45 g Al⁺³), sıcaklık (elektrokoagülasyon için 283, 293, 303 ve 313K; kimyasal koagülasyon için 293, 313, 333 ve 353K), başlangıç bor derişimi (100, 500 ve 1000mg/L) parametrelerinin giderim üzerine etkilerini incelemişlerdir. Deneysel çalışmaların sonucunda her iki yöntem için en yüksek bor giderim verimine pH 8'de ulaşıldığını gözlemlemişlerdir. Al⁺³ iyon miktarının ve tepkime sıcaklığının artışının da yine her iki yöntemde de bor giderim veriminde artışa neden olduğunu tespit etmişlerdir. Başlangıç bor derişiminin artışının ise bor giderim verimini negatif yönde etkilediğini tespit etmişlerdir. Elektrokoagülasyon ile kimyasal koagülasyon yöntemleri kıyaslandığında ise her koşulda elektrokoagülasyon yönteminin kimyasal koagülasyona göre çok daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Örneğin başlangıç bor derişimi 500mg/L, pH 8 ve Al⁺³ miktarı 7,45g/L olduğu koşullarda bor giderim verimi elektrokoagülasyon için % 94iken kimyasal koagülasyonda bu verim % 24'lere kadar düşmüştür.

Vasudevan vd. (2011) çalışmada, çinko anot plakalar kullanarak sudan bor giderimini çalışmış ve başlangıç pH'ı, akım yoğunluğu, elektrot konfigürasyonu, elektrotlar arası mesafe ve diğer iyonların varlığı parametrelerinin sudan bor giderimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bor derişiminin ölçümünü standart MERCK kiti kullanarak UV

spektrofotometrede yapmışlardır. $Zn(OH)_2$ varlığı SEM ve FTIR analizleri ile tespit edilmiştir. Ayrıca karbonat, silikat, bakır ve fosfat iyonlarının derişimlerinin tespitini yine standart MERCK kit'i kullanarak UV spektrofotometrede yapmışlardır. Başlangıç pH'ının etkisini bulabilmek için pH 2-12 arası 11 farklı pH'da, akım yoğunluğun etkisini bulabilmek için 0,1 ve $0,4A/dm^2$ arası 4 farklı akım yoğunluğunda, elektrod konfigürasyonunun etkisini görebilmek için monopolar ve bipolar düzeninde ve son olarak elektrotlar arası mesafenin etkisini ineleymek için 0,003, 0,005, 0,007, 0,009 ve 0,011 m mesafelerinde deneysel çalışmalar yapmışlardır. Yapılan çalışmalar sonuncunca en iyi sonuçlara % 93,2 giderim verimiyle $0,2 A/dm^2$ akım yoğunluğunda pH 7'de, 0,005m elektrotlar arası mesafede ulaşmışlardır. 5mg/L üstünde karbonat ve fosfat derişimlerinde bor giderim verimini ciddi şekilde düşürdüğünü; bakır ve silikat derişimlerinin artışının ise bor giderimi üzerinde negatif bir etki oluşturduğunu da gözlemlemişlerdir.

Ezechi vd. (2014a) çalışmada, petrol ve gaz sondajlarındaki atık sudan bor giderimi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada öncelikle sentetik atık su üzerinde çalışmalar yapmışlar, ardından ulaşılan optimum koşullarda gerçek suda da deneysel çalışmalar yapmışlardır. Atık sudan bor gideriminde alüminyum plakalar kullanarak dört farklı parametre inceleyen ekip, deneysel çalışmaları 3-11 pH, 1200-3600Ah/m³ yük, 15-90 dakika süre, 10-30mg/L derişim koşulları altında gerçekleştirmişlerdir. 15mg/L bor derişimine sahip gerçek atık sudan pH 7, yük 2400 Ah/m³ ve 90 dakika koşulları altında % 98'lik verimle bor giderim değerine ulaşılmışlardır. Bu çalışmanın sonucunda petrol ve gaz sondajlarında kullanılan sudan bor gideriminde elektrokoagülasyon ile arıtım yönteminin kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Isa vd. (2014b) çalışmada, bir atık sudan elektrokoagülasyon ile bor giderimini ve ardından hidrominerilizasyon ile borun geri kazanımını çalışmışlardır. Deneysel tasarımı Box-Behnken metodu kullanarak yapmışlardır. Çalışmada öncelikle, hazırlanmış olan sentetik bor çözeltisinden bor giderimi üzerine pH, akım yoğunluğu, derişim ve süre parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Yanıt yüzey yöntemini "Box-Behnken Metodu" seçilen parametrelerin bor giderimi üzerine etkilerini incelemek amacıyla kullanmışlardır. Yapılan çalışmaların ardından, optimum koşulları başlangıç

derişim 10,4mg/L, pH 6,3 akım yoğunluğu 17,4 mA/cm² ve zaman 89 dakika olarak belirlemişler ve % 99,7 bor giderim verimine ulaşmışlardır. Sonuçlar artan akım yoğunluğu ve zamanla beraber bor giderim veriminin arttığı pH 4 ile 7 arasnda pH artışıyla verimin arttığını pH 10'da ise dūřtūęunū gōstermiřtir. Yapılan adsorpsiyon kinetiği çalışması, reaksiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modeli izlediğini ortaya koymuştur. Ayrıca termodinamik çalışmaları, bor adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal adsorpsiyon olduğunu ve reaksiyonun doğada endotermik olduğunu gōstermiřtir. Gerçek atık suyun elektrokoagūlasyon ile arıtım verimini % 98 olarak bulmuşlardır. Hidrotermal mineralizasyon çalışması ise, atık su elektrokoagūlasyon arıtımı sonucu ortaya çıkan flokların geri dōnūřimū sonucu borat minerallerinin (Inyoit, Takadaite ve Nifontovit), oluşabileceğini gōstermiřtir.

Sari ve Chellam (2015) alıřmada, yaklařık 10mg/L bor içeren hidrolik kırma atık suyu kullanmıřlardır. Bu atık sudan bor giderimi için alūminyum plakaların kullanıldıęı bir elektrokoagūlasyon deney tasarımı yapmıřlardır. Deneysel çalıřmalarda alūminyum miktarı (0-1350mg/L), pH (4,6 ve 8), akım yoğunluęu (20–80 mA/cm²) parametrelerini incelemiřlerdir. Yapılan alıřmalar sonucunda pH 8 ve ūstū deęerlerde artan alūminyum dozajı ile birlikte bor giderim veriminin arttıęını gōzlemlemiřlerdir. Ancak akım yoğunluęunun bor giderim verimi ūzerinde önemli bir etkiye sahip olmadıęını 20mA/cm² akım yoğunluęu ve ūstū durumlarda giderim veriminin çok deęiřmedięini gōzlemlemiřlerdir. Kūtlece Al/B oranının 70'den būyūk olduęu durumlarda bor giderim veriminin % 90'ın ūstūne çıktıęı sonucuna ulařmıřlardır.

Kartikaningsih vd. (2016) alışmada, alūminyum plakalar kullanarak bir bor ōzeltisinden elektrokoagūlasyon ile bor giderimi çalışmışlardır. Elektrokoagūlasyon ile bor giderimi çalışmasında pH, akım yoğunluğu ve başlangıç bor derişimini incelenecek parametre olarak seçmişlerdir, parametre çalışma aralıklarını sırasıyla pH 4-12, akım yoğunluğu 1,25-5,0mA/cm², başlangıç bor derişimi 10-100mg/L olarak belirlemişlerdir. Deney sonuçları pH 4-8 aralığında artışıyla beraber bor giderim veriminin arttığını pH 8'den sonra ise verimin gitgide azaldığını gōstermiřtir. Başlangıç bor derişimin bu koşullar altında bor giderimi verimi ūzerine bir etkisinin olmadığı sonucuna ulaşmışlardır. Akım yoğunluğunun artışıyla beraber ise yine bor giderim verimin arttığı

sonucuna ulaşan ekip, alüminyum plaka ve enerji sarfiyatlarını göz önünde bulundurarak en uygun akım yoğunluğunun $2,5 \text{ mA/cm}^2$ olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca ekip destekleyici elektrolit olarak NaCl'nin kullanıldığı durumlarda alüminyumun elektrod yüzeyinden Faraday yasası tarafından öngörülenden daha fazla anodik erime sağlandığını gözlemlemiş ve bu artışta bor giderim verimi üzerine pozitif bir etkisi olduğu sonucuna ulaşmıştır. Borun giderim veriminin % 95 olduğu ve 100 mg/L bor derişiminin 5 mg/L bora ulaştığı en optimum koşul olarak pH 8, 180 dakika süre ve $2,5 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu olarak belirlemişlerdir. Floklar üzerinde yapılan X-ışını toz difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri çöken hidroksit kristal yapılarının düzensiz bayerit ve boehmit fazlarından eşzamanlı olarak oluştuğunu göstermiştir.

Dolati vd. (2017) çalışmada, bazı parametrelerin alüminyum plaka kullanılarak elektrokoagülasyon yöntemi ile düşük bor derişimli sudan bor giderimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bu parametreler pH, elektrotlar arası mesafe, akım yoğunluğu, tepkime süresi, başlangıç bor derişimi ve karbonat, sülfat, klorür gibi iyonların derişimleridir. Bor derişimi KOH ile titrasyon yöntemi ile bulunmuştur. 100 mg/L bor derişimine sahip sudan bor gideriminde en optimum koşulları pH 8, elektrotlar arası mesafe 10 mm , tepkime süresi 60 dakika ve akım yoğunluğu $5,5 \text{ mA/cm}^2$ olarak bulmuşlar ve % 70'e ulaşan bor giderim verimine ulaşmışlardır. Yöntemin adsorpsiyon kinetiğini de inceleyen ekip, reaksiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modeli izlediğini ortaya koymuştur. İyonların etkilerinin incelendiği deneylerde ise karbonat iyonlarının etkisinin klorür ve sülfat iyonlarından daha fazla olduğunu ve 2 mol karbonat iyonun bor giderim veriminde % 15'lik bir azalmaya sebebiyet verdiğini gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak, ekip 50 mg/L bordan daha fazla bor derişimine sahip olan atık sulardan bor gideriminde elektrokoagülasyon yönteminin uygulanabilir olduğunu söylemişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Su Numunesi ve Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü Tesislerindeki atık su havuzundan alınmış ve analiz değerleri çizelge 3.1’de verilmiş olan atık su çözeltisi kullanılmıştır. Kimyasal çöktürme ile giderim deneylerinde kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2 , % 99, Merck), elektrokimyasal giderim deneylerinde alüminyum plaka (Al, AA3105, Assan) ve her iki giderim adımında pH ayarlamalarında sülfürik asit (H_2SO_4 , % 95-98, Merck) kullanılmıştır. Atık sular, $+4^\circ\text{C}$ ’de buzdolabında saklanmış ve deneylerden önce sıcaklığı oda koşullarına getirilmiştir.

Çizelge 3.1 Bandırma toprak havuz çözeltisinin ortalama analiz değerleri

B_2O_3 (g/L)	B (g/L)	SO_4 (mg/L)	Na (mg/L)	Mg (mg/L)	Al (mg/L)	Ca (mg/L)	pH (-)	İletkenlik (mS/cm)
12,930	4,06	48396,18	4737,332	28.500	1,175	4,7521	9,46	12,55

3.2 Deney Sistemi

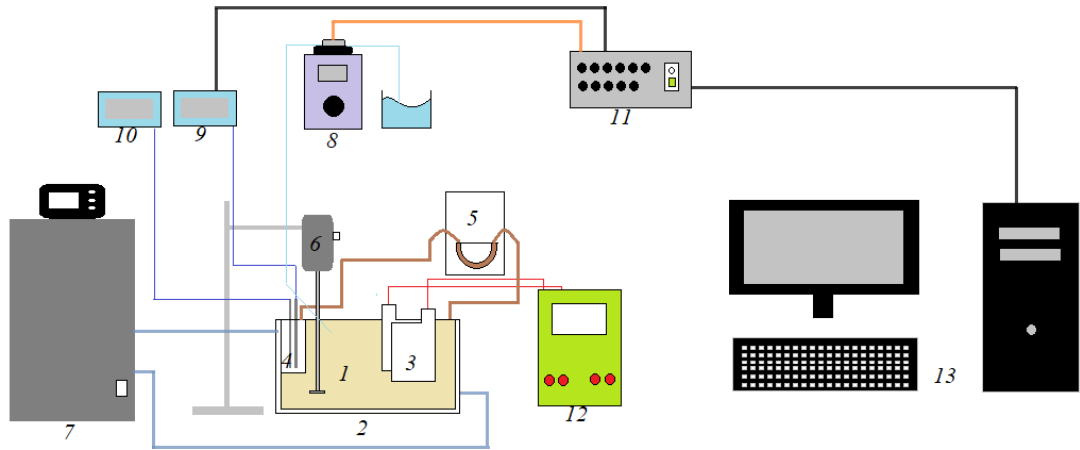
Deneysel çalışmalar ardışık iki adımda gerçekleştirilmiş olup birinci adımda Ca(OH)_2 kullanılarak çözeltide bulunan borun büyük bir kısmı alınmış, ikinci adımda ise alüminyum plakalar kullanılarak sabit pH’da elektrokoagülasyonla bor giderimi gerçekleştirilmiştir.

3.2.1 Kimyasal çöktürme ile giderim sistemi

Kimyasal çöktürme adımı manyetik karıştırıcı (MTOPS MS3000) üzerinde 2 L’lik bir beherde gerçekleştirilmiştir.

3.2.2 Elektrokimyasal giderim sistemi

Elektrokimyasal giderim adımımda 2 L'lik fiberglastan yapılmış ceketli bir reaktör kullanılmıştır. Deney süresince reaksiyon sıcaklığı, Hoefler RCB 20-PLUS marka su sirkülatörü kullanılarak bir açma-kapama valfi vasıtasıyla reaktör ceketinden geçen su ile istenilen değerde sabit tutulmuştur. Her deneyde reaktör içine monopolar paralel şekilde yerleştirilmiş aralarında 3mm mesafe bulunan 60mm x 60mm x 2mm boyutlarında sekiz alüminyum plaka kullanılarak 1 L atık su arıtılmıştır. Deney boyunca sabit akım için 0-5 A güç kaynağı (Sunline SL-305D Sabit Akım Güç Kaynağı) kullanılmıştır. Reaktör içinde homojen dağılım 150-2000 rpm aralığında çalışabilen MTOPS MS3200 marka karıştırıcı kullanılarak sağlanmıştır. Deney boyunca, pH metre, iletkenlik ölçer ve termokupl (Mettler Toledo M200 Easy) atık su içine sürekli takip amacıyla daldırılmıştır. pH metreden gelen online sinyaller veri toplama cihazı (MAY 11-ESA Elektroforez Kontrolü Birimi) vasıtasıyla MATLAB/Simulink'de tasarlanan kontrolöre aktarılmış ve kontrolörden hesaplanan sinyaller, pH'ı istenen değerde sabit tutmak için veri toplama cihazı aracılığıyla ilgili ayarlanabilen değışkene (asit akış hızı) aktarılmıştır. Elektrokimyasal deney sistemi şekil 3.1'de gösterilmiştir.

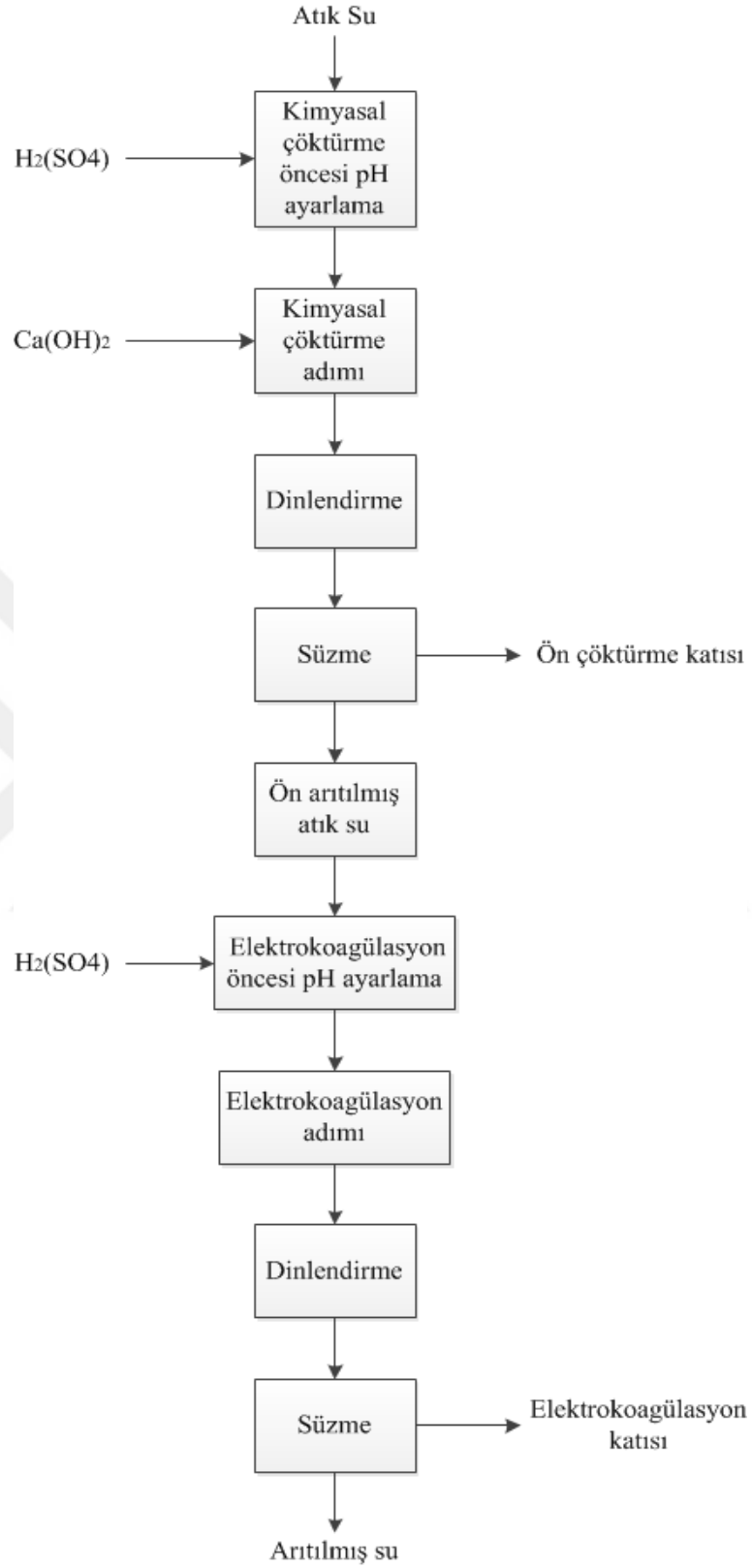


Şekil 3.1 Deney düzeneği

(1:reaktör, 2:ısıtıcı/soğutucu ceket, 3:elektrotlar, 4:pH metre ve iletkenlik ölçer, 5:numune sirkülasyon pompası, 6:mekanik karıştırıcı, 7:ısıtıcı/soğutucu su sirkülatörü, 8:asit pompası, 9:pH metre göstergesi, 10:iletkenlik göstergesi, 11:kontrol ünitesi, 12:doğrusal akım güç kaynağı, 13:bilgisayar)

3.3 Optimum Koşulların Belirlenmesi için Deney Yöntemi

Atık sudan bor giderimi kimyasal ve elektrokimyasal giderim basamaklarından oluşan iki adımlı bir deney tasarımı ile çalışılmıştır. Deneylede öncelikle oda sıcaklığına getirilmiş olan atık su numunesinin pH değeri ve B_2O_3 derişimi ölçülmüş ve atık su numunesinden 1,5 L behere aktarılmıştır. Beherde 1000 rpm karıştırma hızında H_2SO_4 eklemesi yapılarak pH deneyin yapılacağı seviyeye getirilmiş sonrasında belirlenen miktarda $Ca(OH)_2$ eklemesi yapılarak 1 saat süresince tepkime gerçekleştirilmiştir. Bu sürenin sonunda karıştırma hızı 900 rpm'e düşürülerek 15 ml 326 kodlu anyonik floklant ilave edilerek 5 dakika daha karıştırılmış ve 40 dakika dinlenmeye bırakılan atık su mavi süzgeç kağıdından geçirilerek katı sıvı ayrımı gerçekleştirilmiş ve elde edilen sıvı numunelerin B_2O_3 analizleri yapılmıştır. Kimyasal çöktürme adımından sonra ise ön arıtılmış atık suyun 1 L si reaktöre aktarılmış 200 rpm karıştırma hızında H_2SO_4 eklemesi yapılarak tekrar pH deneyin yapılacağı seviyeye getirilmiş ve belirlenen şiddette akım verilerek 1 saat boyunca tepkime gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonrası 1 gün dinlenmeye bırakılan arıtılmış atık su numunesinin üst sıvı fazından örnek alınarak B_2O_3 analizi yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmanın akım şeması şekil 3.2'de verilmiştir. Ayrıca yapılan tüm deneyler için deney prosedürleri EK 1'de detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 3.2 Ardışık sistem bor giderimi şematik gösterimi

3.4 pH Kontrolünde PI Parametrelerinin Belirlenmesi için Yapılan Deney Yöntemi

pH kontrolü deneysel çalışmanın elektrokimyasal adımında yapılmıştır. 2L'lik reaktöre 1L ön arıtılmış atık su beslenmiştir. Bilgisayara on-line bağlı sistem açılmış ve uygun karıştırma hızı sağlanmıştır. Alüminyum plakalar da sisteme yerleştirildikten sonra sisteme elektrik akımı verilmeye başlanmıştır. Bilgisayardaki PI kontrol algoritması sistem değişkenlerine bağlı olarak çalıştırılmıştır. Plakalardan salınan alüminyum iyonları pH üzerinde bozucu bir etki yapmış; kontrol algoritması, pH'ı sabit tutabilmek amacıyla hesapladığı asit miktarını ayarlanabilen değişken olarak göndermiştir.

3.5 Deney Tasarımı

Atık su arıtımı çalışma koşullarının optimizasyonu için Box-Behnken deney tasarımı kullanılmıştır. Deneysel tasarım ve veri analizi MINITAB 17 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ kütlece oranı, pH, akım şiddeti bor giderimi üzerinde önemli etkilere sahip olacağı öngörülerek bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Seçilen her bağımsız değişken -1 ve +1 kodlanmış değerler aralığında tanımlanmıştır, bu çalışmada incelenen kodlanmış ve gerçek değerler çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek değerleri

Bağımsız Değişkenler			Kodlanmış ve Gerçek Değerler		
Faktör	İsim	Birim	-1	0	1
X1	$\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	g/g	1	1,75	2,5
X2	pH	-	5	7	9
X3	Akım Şiddeti	A	1	1,75	2,5

3.6 Yapılan Analizler

Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan atık sudaki ve artılmış sudaki iyon derişimleri çeşitli analiz yöntemleri ile tayin edilmiştir.

3.6.1 Bor tayini

B₂O₃ analizleri, borik asit ile kompleks bir bileşik oluşturan manitol vasıtasıyla potansiyometrik olarak yapılmıştır. Bu amaçla, örnek filtrelendikten sonra çözelti pH'ı 7,60'a ayarlanmış daha sonra çözeltiye 5 g manitol ilave edilmiş ve çözelti pH değeri 7,60 olana kadar 0,5 N KOH ile titre edilmiştir. B₂O₃ miktarı KOH tüketiminden hesaplanmıştır. Bir mililitre 0,5N KOH, 17,41 mg B₂O₃'e eşdeğerdir (Yılmaz vd. 2007).

3.6.2 SO₄ tayini

Sülfat tayini türbidimetrik analiz yöntemi ile yapılmıştır. Türbidimetrik yöntem koloidal parçacıklar içeren bulanık bir çözeltinin ışığı saçma özelliğini temel alan bir yöntemdir. Bu yöntemde sülfat ile çözünmeyen koloidal bir yapı oluşturan baryum klorür kullanılmış olup elde edilen süspansiyonun ışığı saçma özelliğinden faydalanılarak derişimi bulunmuştur.

3.6.3 Na, Mg ve Al tayini

Na, Mg ve Al derişimleri atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçülmüştür. Derişimi tayin edilmek istenen elementin analizi için o metalden yapılmış katot lambası kullanılmaktadır. Asetilen hava karışımı kullanılarak elde edilen 2300°C' deki alev üzerine püskürtülen örnek içerisindeki metaller burada atomlaşarak katot lambasından gelen spesifik dalga boyundaki ışığı absorbe etmektedir ve ışığın şiddetindeki düşüş dedektör tarafından algılanarak absorbans olarak kaydedilmektedir. Daha sonra bu absorbans değeri daha önceden derişimleri bilinen standart çözeltiler kullanılarak hazırlanmış olan absorbans-derişim grafiği ya da bir matematiksel denklem kullanılarak istenen elementin derişimi hesaplanır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

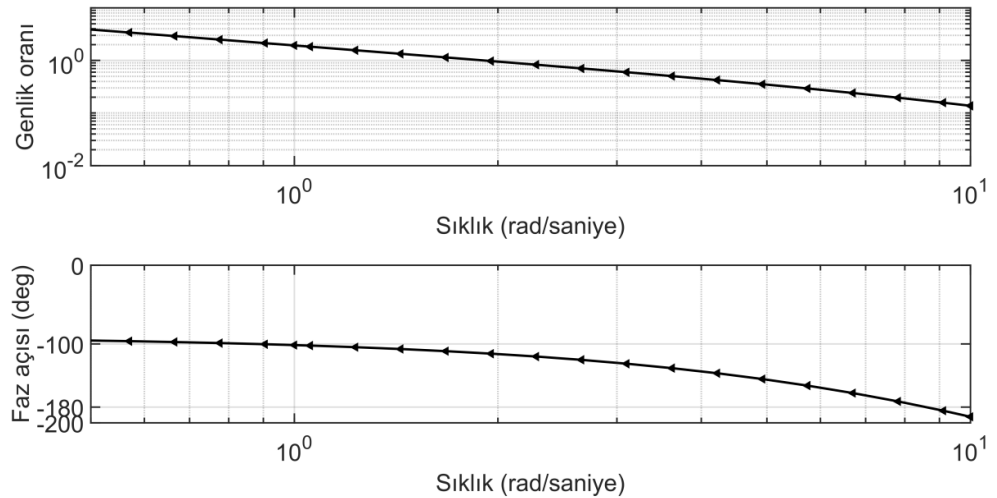
4.1 Kontrol Çalışmaları

Ardışık kimyasal ve elektrokimyasal yöntem ile atık sudan bor giderimi optimizasyon deneylerine başlanmadan önce elektrokoagülasyon adımı için pH kontrolü için kontrol parametrelerini belirleme çalışmaları yapılmıştır. Kontrolsüz deneylerde gözlemlenen sonuçlara istinaden PI parametreleri asidik ve nötr, bazik koşullar için farklı hesaplanmıştır.

Asidik bölge PI parametrelerini belirleme çalışmalarında öncelikle 1,5 L atık suyun pH'ı 5'e getirilmiş $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75 olacak şekilde Ca(OH)_2 ilave edilmiş 1 saat tepkimeye sokulduktan sonra süzölmüştür. Daha sonra ön arıtılmış suyun pH'ı tekrar 5'e getirilerek akım şiddeti 2,5 A'de dinamik deneysel çalışmalar yapılmıştır. Dinamik çalışmalarda pH kontrolü için % 10'luk H_2SO_4 kullanılmıştır. Asidik bölgede dinamik çalışmalar sonucu önerilen açık hat transfer fonksiyonu G_{OL} aşağıda tanımlanmıştır.

$$G_{OL} = \frac{1300 \cdot e^{-0.1s}}{(669.5s+1)(0.1s+1)} \quad (4.1)$$

Açık hat transfer fonksiyonu G_{OL} için Bode diyagramı şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Asidik bölge için Bode diyagramı

Burada $W_{co}=8,3$ (faz açısı=-180) grafiksel olarak bulunmuştur. Bu sıklık değerinde genlik oranı (A) 0,15 bulunmuştur. P_u ve K_u değerleri ilgili eşitliklerden hesaplanmıştır.

$$P_u = \frac{2*\pi}{w_{co}} = 0,76 \text{ saniye/devir} \quad (4.2)$$

$$K_u = \frac{1}{A} = \frac{1}{0,15} = 6,67 \quad (4.3)$$

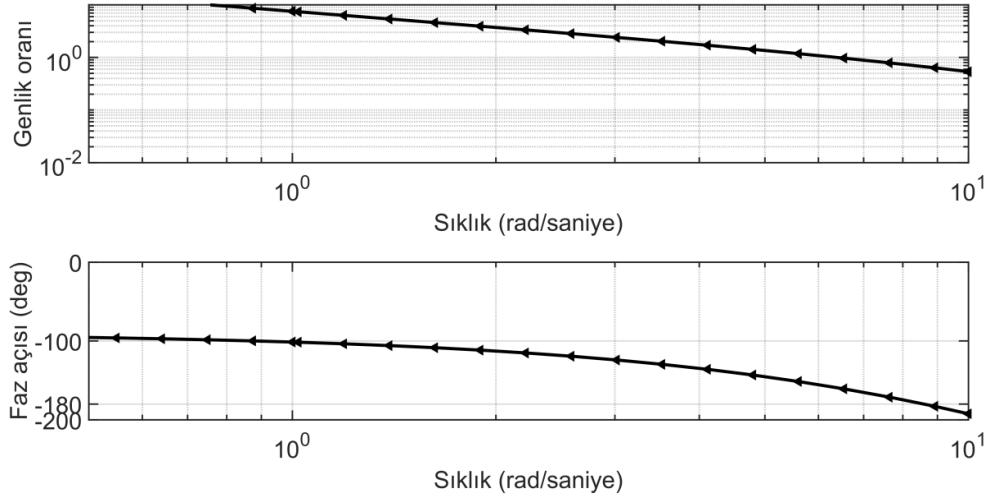
Tyres-Luyben PI parametreleri asidik bölge kontrol çalışmaları için aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$K_c = 0,31 * K_u = 2 \quad (4.4)$$

$$\tau_I = 2,2 * P_u = 1,67 \quad (4.5)$$

Nötr ve bazik bölge PI parametrelerini belirleme çalışmalarında ise 1,5 L atık suyun pH'ı 7'e getirilmiş $Ca(OH)_2/B_2O_3$ 1,75 olacak şekilde $Ca(OH)_2$ ilave edilmiş 1 saat tepkimeye sokulduktan sonra süzümüştür. Daha sonra ön arıtılmış suyun pH'ı tekrar 7'e getirilerek akım şiddeti 1,75 A'de dinamik deneysel çalışmalar yapılmıştır. Dinamik çalışmalarda pH kontrolü için % 1'luk H_2SO_4 kullanılmıştır. Nötr ve bazik bölge PI parametrelerini belirleme pH kontrolü için % 1'luk H_2SO_4 kullanılmıştır. Bazik ve nötr bölgede dinamik çalışmalar sonucu önerilen açık hat transfer fonksiyonu G_{OL} aşağıda tanımlanmıştır.

$$G_{OL} = \frac{3500*e^{-0.1s}}{(461s+1)(0.1s+1)} \quad (4.6)$$



Şekil 4.2 Nötr ve bazik bölge için Bode diyagramı

$\omega_{co}=9$ grafiksel olarak okunmuştur. Sıklık $\omega_{co}=9$ değerinde genlik oranı(A) 0.6 bulunmuştur.

$$P_u = \frac{2 * \pi}{\omega_{co}} = 0,698 \text{ saniye/devir} \quad (4.7)$$

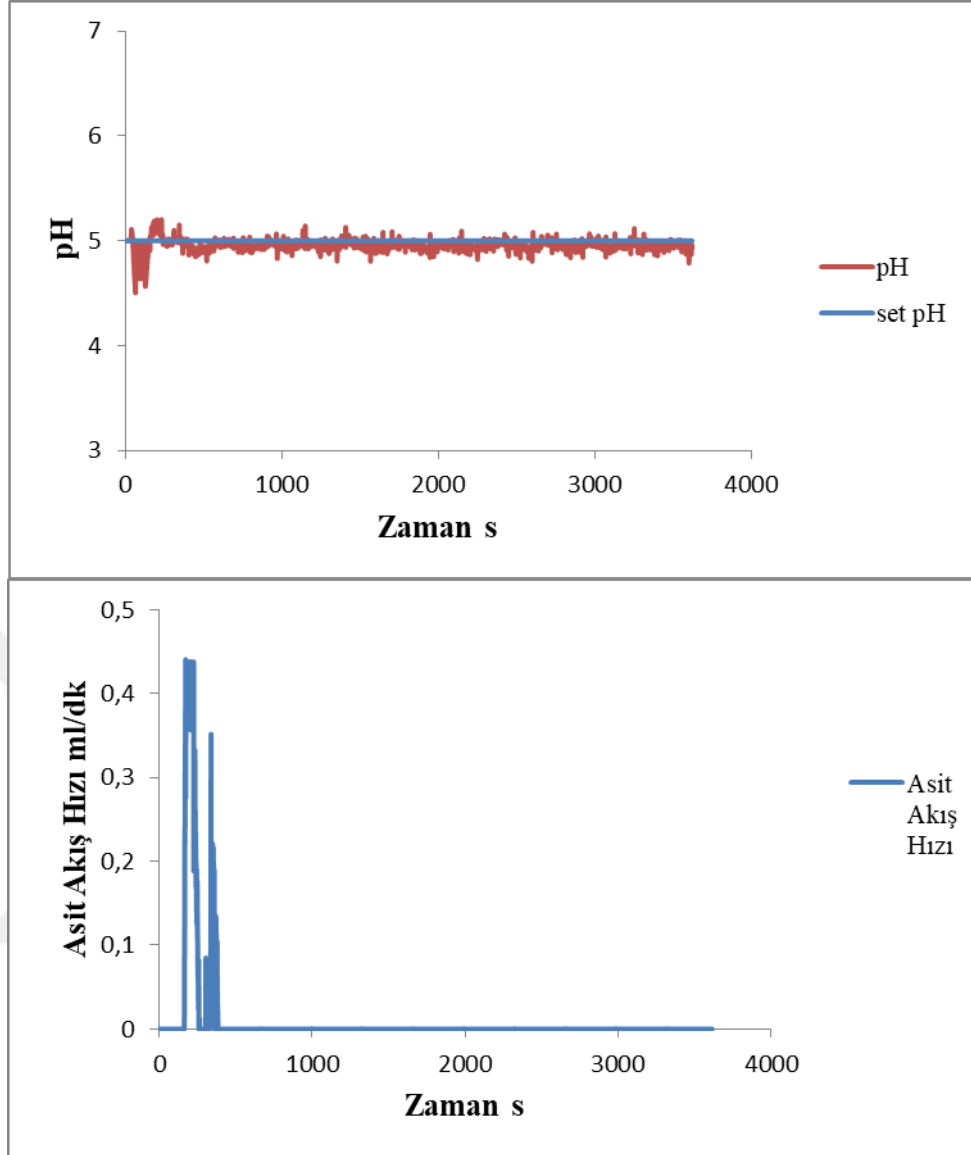
$$K_u = \frac{1}{A} = \frac{1}{0,6} = 1,675 \quad (4.8)$$

Tyres-Luyben PI parametreleri asidik bölge kontrol çalışmaları için aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$K_c = 0,31 * K_u = 0,5 \quad (4.9)$$

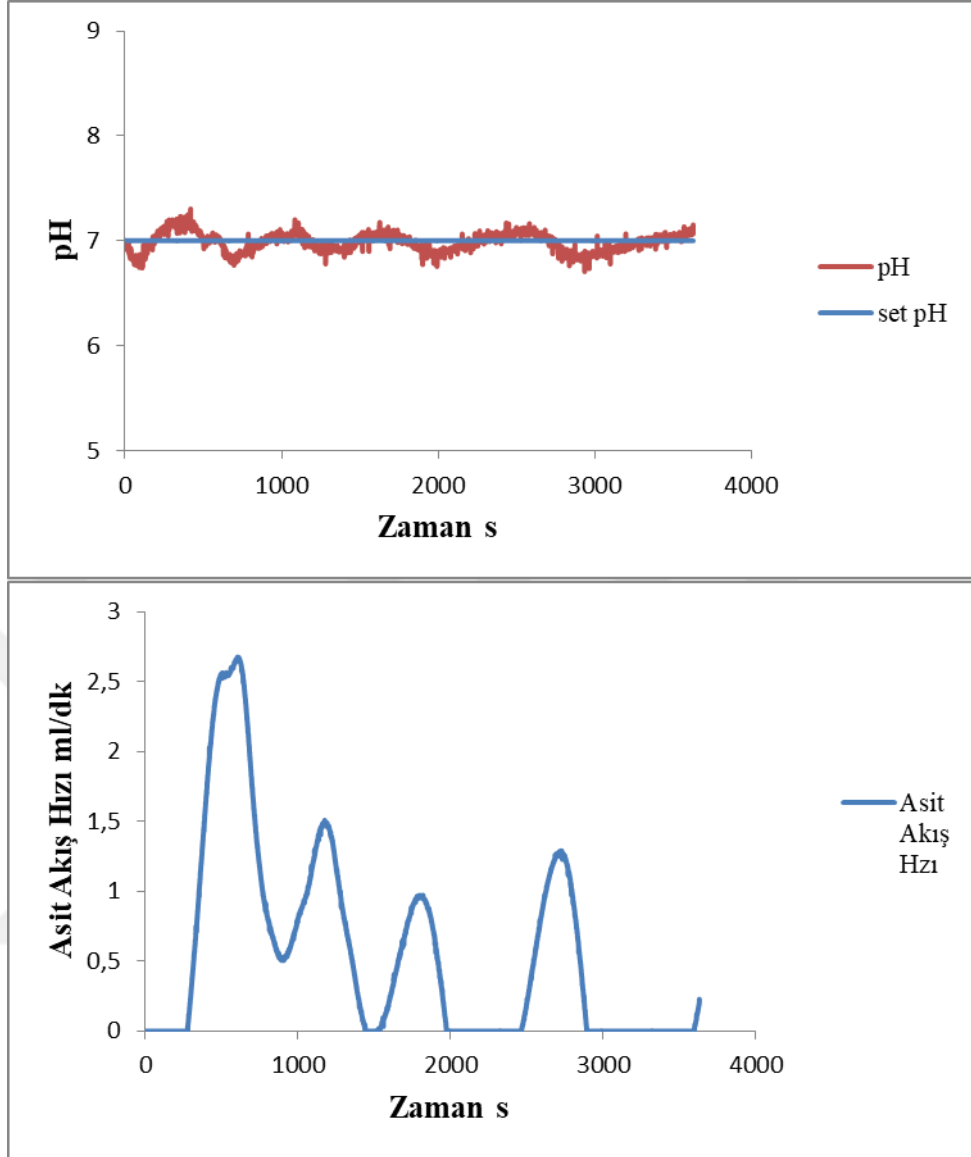
$$\tau_I = 2,2 * P_u = 1,53 \quad (4.10)$$

En son ise nötr, bazik bölge için belirlenen $K_c=0,5$, $\tau_I=1,53$ değerleri pH 9'da $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75, 2,5 A deney koşullarında denenerek uygunluğu kontrol edilmiştir.



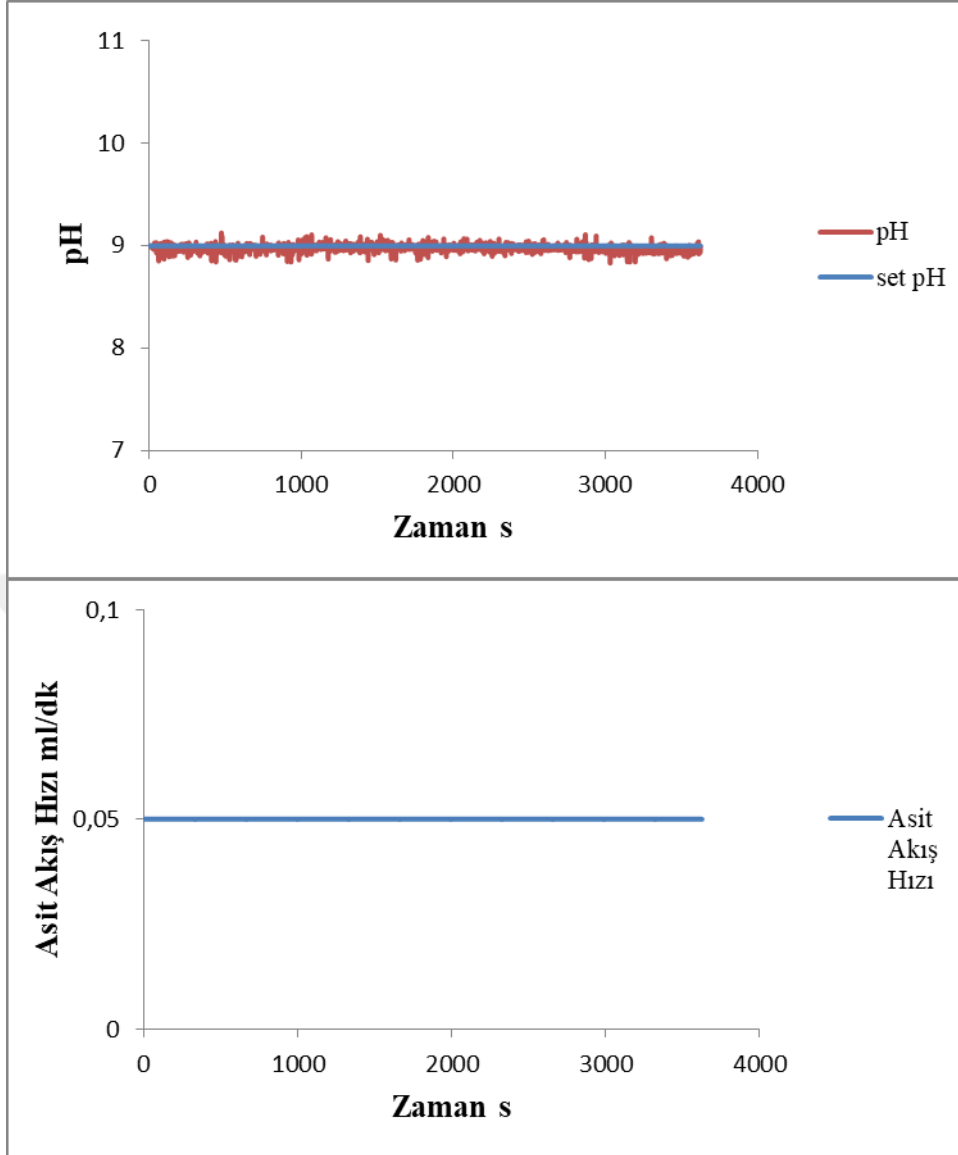
Şekil 4.3 pH 5, $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75 ve 2,5 A için % 10 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi

Şekil 4.3'de pH 5, $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75 ve 2,5 A için % 10 H_2SO_4 asit derişiminde PI kontrolü yapılmıştır. Şekilden de anlaşılacağı üzere ilk dakikalarda pH kontrolü sağlıklı sağlanamamış ancak deneyin ilerleyen zamanlarında oldukça makul oranda kontrol sağlanmıştır.



Şekil 4.4 pH 7, $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75 ve 1,75 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi

Şekil 4.4'de pH 7, $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75 ve 1,75 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde PI kontrolü yapılmıştır. Şekilden de anlaşılacağı üzere pH değerinde $\pm 0,2$ 'lik bir salınma ile oldukça başarılı bir kontrol sağlanmıştır.



Şekil 4.5 pH 9, $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75 ve 2,5 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi

Şekil 4.5'de pH 9 $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75 ve 2,5 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde PI kontrolü yapılmıştır. Şekilden de anlaşılacağı üzere pH değerinde neredeyse hiç bir salınma izin vermeden bir kontrol sağlanmıştır.

Optimizasyon deneylerinde yapılan bütün pH kontrol çalışmalarına ait zamana karşı pH ve asit akış grafikleri EK 2'de verilmiştir.

4.2 İstatiksel Deney Tasarımı

Box-Behnken Tasarım (BBD) ile 16 adet deney yapılmış ve her deneyin çalışma koşulları ve yanıtı çizelge 4.1’de verilmiştir. Yüzde toplam bor giderimi 66,03 ile 90,54 arasında bulunmuştur.

Çizelge 4.1 Farklı deney koşulları için yanıtlar

Çalışma	Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃ (g/g)	pH (-)	Akım Şiddeti (Amper)	Başlangıç Bor Derişimi (g/L)	Son Bor Derişimi (g/L)	Toplam Bor Giderim Verimi (%)
1	2,50	7,00	1,00	3,99	0,485	87,86
2	1,00	7,00	2,50	3,99	1,143	71,35
3	2,50	9,00	1,75	4,01	0,528	86,82
4	1,75	9,00	1,00	4,02	0,578	85,63
5	1,00	5,00	1,75	4,02	1,367	66,03
6	1,00	7,00	1,00	4,01	1,155	71,19
7	1,75	5,00	2,50	4,05	0,528	86,96
8	1,00	9,00	1,75	4,04	1,121	72,22
9	1,75	7,00	1,75	4,03	0,447	88,92
10	1,75	7,00	1,75	4,01	0,469	88,31
11	1,75	9,00	2,50	4,01	0,5	87,51
12	2,50	7,00	2,50	4,04	0,472	88,29
13	1,75	7,00	1,75	4,01	0,463	88,46
14	2,50	5,00	1,75	4	0,522	86,94
15	1,75	5,00	1,00	4,07	0,54	86,76
16	1,75	7,00	4,50	3,97	0,391	90,12

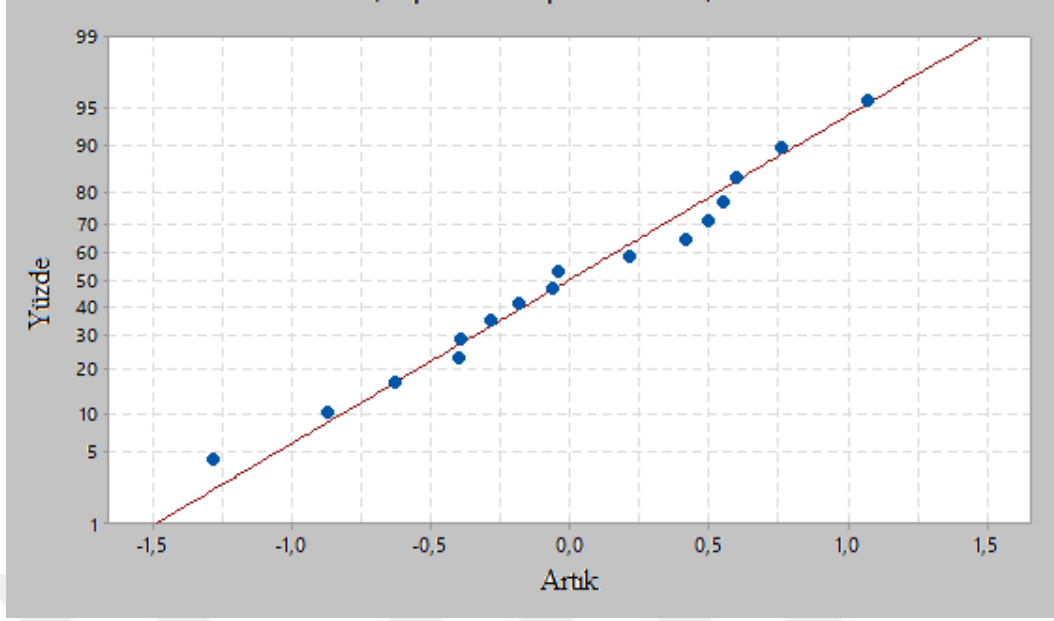
4.2.1 ANOVA varyans analizi

Üretilen modelin, deney sonuçlarını yeterince tahmin edip etmediğini doğrulamak için model ANOVA ile istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Çizelge 4.2’de verilen toplam bor giderimi için ANOVA sonucu regresyon modelinin F değerinin 235,75 olduğunu göstermiştir; F değeri tablosu ile karşılaştırıldığında % 95 anlamlılık düzeyinde anlamlı olduğu görülmüştür. Büyük F değerleri, gelişmiş regresyon modellerinin çıktındaki değişimlerin çoğunu açıklayabileceğini göstermektedir. ANOVA tablosundaki P değerleri, yine modelin anlamlı olduğunu ve $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$, pH, Akım Şiddeti, $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3 * \text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{pH} * \text{pH}$ ve $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3 * \text{pH}$ terimlerinin anlamlı olduğunu göstermiştir. 0,0500’ den küçük olasılık değeri (P değeri- probability value <0,0500) modelin anlamlı olduğunu gösterirken, 0,100’den büyük olması anlamsız olduğunu göstermektedir (Ölmez 2009). Uyum eksikliğinin (The lack of fit) olasılık değeri (Prob>F- probability value) 0,110 olarak bulunmuştur. Olasılık değerinin 0,100’den büyük olması uyum eksikliğinin anlamsız olduğunu belirtmektedir. Yapılan çalışmada determinasyon katsayısı değeri $R^2=0,9937$ olarak, ayarlanmış determinasyon katsayısı ise $R_{\text{adj}}^2=0,9895$ olarak bulunmuş ve 1’e oldukça yakın elde edilmiştir, tahminlerin determinasyon katsayısı $R_{\text{predicted}}^2=0,9638$ olarak bulunmuş ve bu sonucun R^2 ve R_{adj}^2 değerlerine oldukça yakın elde edilmiştir. Son olarak şekil 4.6’de gösterilen normal olasılık grafiği (normal probability plot) ile de modelin uygunluğu test edilmiştir. Bu grafikte artıkların dağılımı incelenmiş ve değerlerin köşegene yakın geçtiği görülmüştür.

$$\begin{aligned} \text{Toplam Bor Giderim Verimi (\%)} = & -18,96 + 73,14 \times \text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3 + \\ & 8,11 \times \text{pH} + 0,664 \times \text{Akım Şiddeti} - 15,503 \times \text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \times \text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3 - \\ & 0,470 \times \text{pH} \times \text{pH} - 1,052 \times \text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \times \text{pH} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Çizelge 4.2 Önerilen kuadratik modelin varyans analizi (ANOVA)

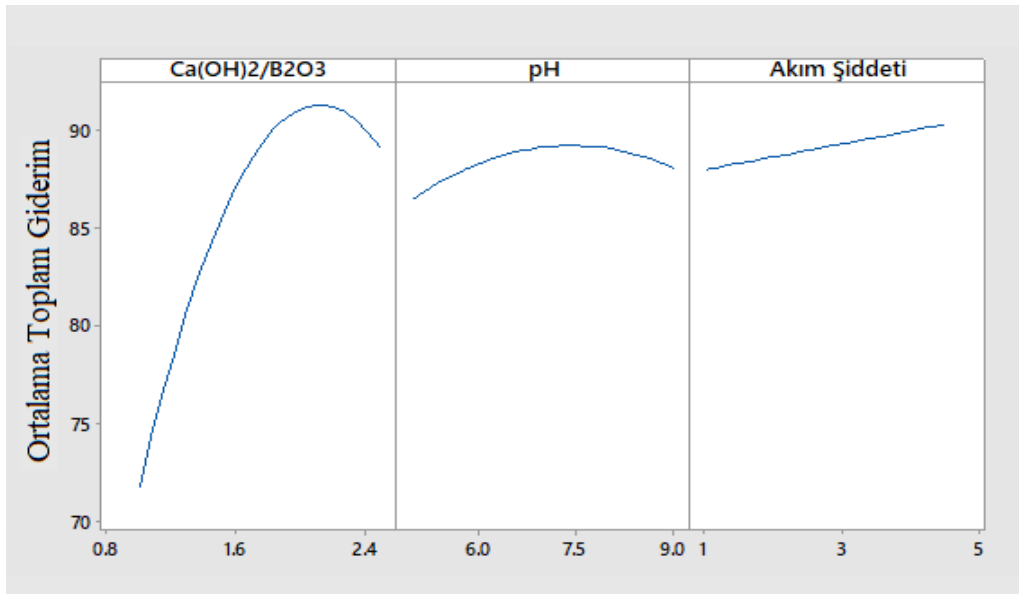
	DF	SS _{adj}	MS _{adj}	F değeri	P değeri	Yorum
Model	6	954,623	159,104	235,75	0,000	Anlamlı
Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃	1	596,934	596,934	884.49	0,000	Anlamlı
pH	1	4,961	4,961	7,35	0024	Anlamlı
Akım Şiddeti	1	4,689	4,689	6,95	0,027	Anlamlı
Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃ *Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃	1	291,254	291,254	431,56	0,000	Anlamlı
pH*pH	1	11,440	11,440	8,82	0,031	Anlamlı
Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃ *pH	1	9,966	9,966	14,77	0,004	Anlamlı
Hata-Error	9	6,074	6,075			
Uyum eksikliği-Lack of Fit	7	5,875	0,839	8,45	0,110	Anlamsız
Saf Hata-Pure Error	2	0,199	0,099			
R^2	% 99,37					
R^2_{adj}	% 98,95					
$R^2_{predicted}$	% 96,38					
PRESS	34,8150					



Şekil 4.6 Modelin normal olasılık grafiği (normal probability plot)

4.2.2 Bağımsız değişkenlerin bor giderimine etkisi

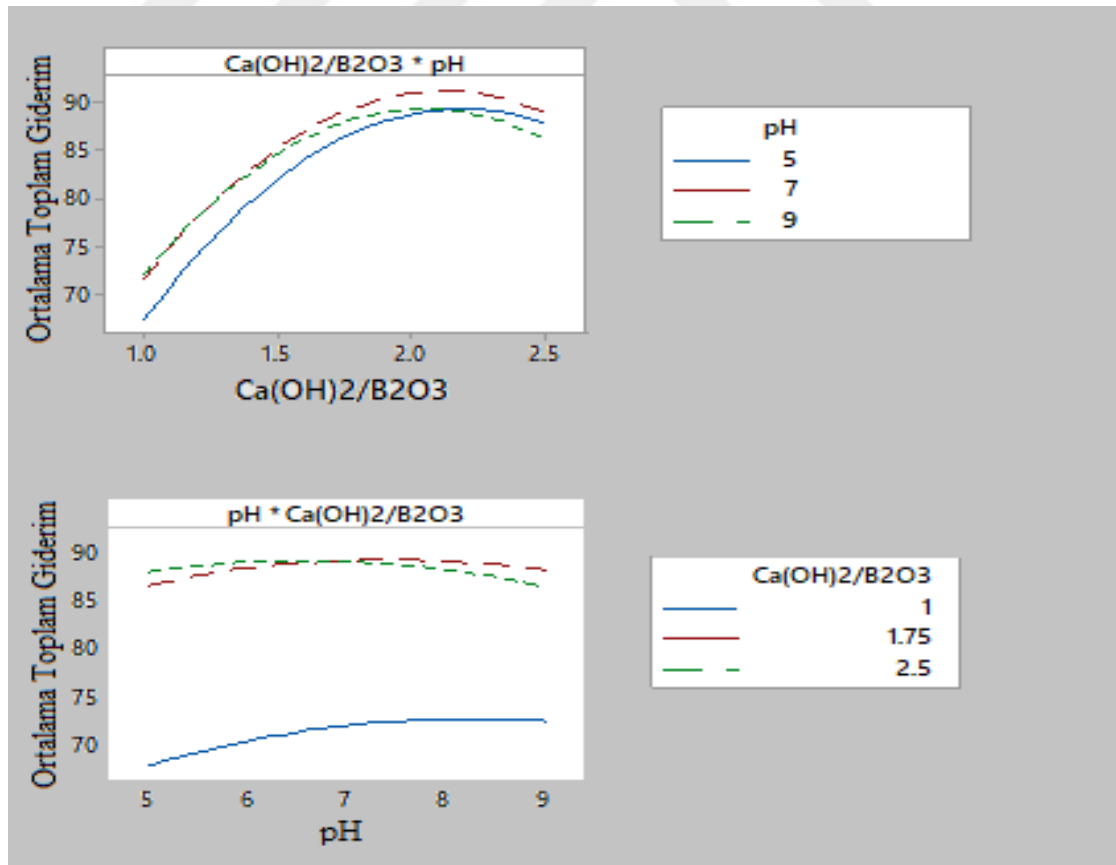
Bağımsız değişkenlerin toplam bor giderimi üzerine etkileri grafiği, (Şekil 4.7) değerleri değiştiğinde toplam bor giderimi üzerinde anlamlı değişikliklere neden olan bağımsız değişkenlerin etkilerini belirlemek üzere çizilmiştir.



Şekil 4.7 Bağımsız değişkenlerin toplam bor giderimi üzerine etkileri

Şekil 4.7'den de görülebileceği gibi, $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$, pH ve akım şiddetinin toplam bor giderimi üzerinde anlamlı etkileri vardır, En anlamlı etki ise $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ bağımsız değişkeni tarafından sağlanmıştır. $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranı 1'den 2'ye doğru arttıkça giderim önemli derecede artmış oran 2'nin üstüne çıktığında ise giderim azalmıştır. pH'da yine anlamlı bağımsız değişkenlerden biridir pH 7,5'a yükseldikçe giderim artmış, 7,5'dan sonra ise azalmıştır. Son olarak akım şiddetinin etkisi incelendiğinde akım şiddeti arttıkça bor gideriminin arttığı gözlemlenmiştir.

Şekil 4.6'de toplam bor giderimi üzerine bağımsız değişkenlerin etkileşim grafikleri çizilmiştir. Etkileşim grafiği bir bağımsız değişken sabit bir değerde tutulurken ikinci bağımsız değişkenin her değeri için çizilen grafiklerdir. Etkileşim grafiği bir bağımsız değişkenin diğer bağımsız değişkenlerden etkilendiğinde kullanılır. Grafikteki birbirine paralel çizgiler bağımsız değişkenler arasında bir etkileşimin olmadığını gösterirken, paralellikten uzaklaşma ve kesişimler etkileşimin olduğunu gösterir.

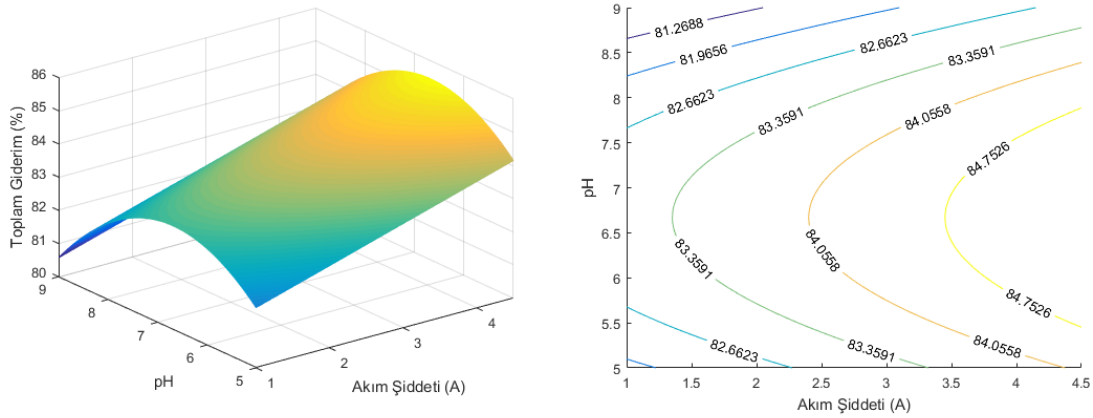


Şekil 4.8 Toplam bor giderimi üzerine bağımsız değişkenlerin etkileşim grafikleri

Toplam bor giderimi üzerinde $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$, pH'nin etkileşimli olduğu gözlemlenmiştir. Düşük $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranında bir etkileşim gözlemlenmemişken yüksek oranlarda etkileşim gözlemlenmiştir. Her iki grafik incelendiğinde en yüksek bor giderim veriminin pH 7,30 civarında ve $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranının 2,12 civarındaki koşullarda olduğu gözlemlenmiştir.

4.2.3 Yüzey yanıt ve kontur grafikleri

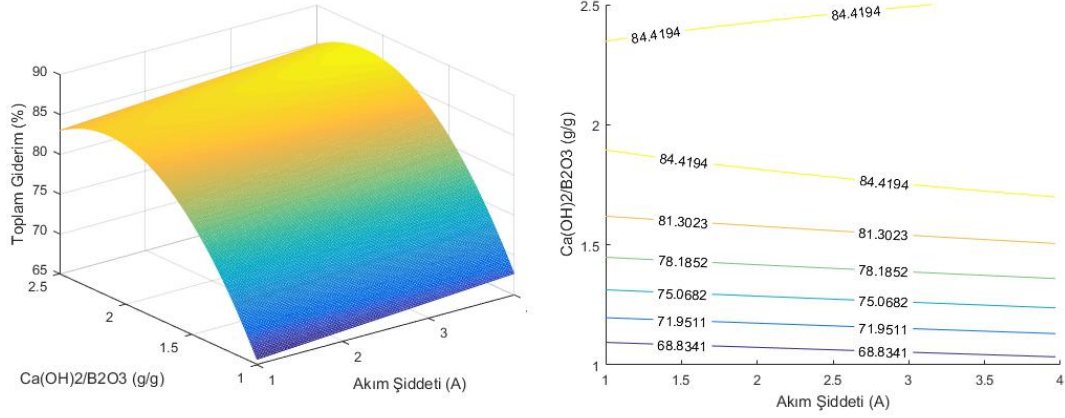
Yanıt yüzey yönteminde regresyon modelinin görselleştirilmesi, yüzey yanıt ve kontur grafikleri ile yapılır. Uygun modelin üç boyutlu grafik gösterimi yanıt yüzeyi olarak adlandırılırken, iki boyutlu grafik kontur grafiği olarak bilinir. Bu grafikler, cevabın doğasını anlamamıza yardımcı olur ve oldukça faydalıdır. Şekil 4.9'da akım şiddeti ve pH'nin $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranının 1,75 olduğu durumda toplam bor giderimi üzerine etkisini gösteren yüzey yanıt ve kontur grafikleri gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği gibi pH 7 civarında akım şiddeti arttıkça toplam bor giderim verimi artmaktadır.



Şekil 4.9 Toplam bor giderimi üzerine akım şiddeti ve pH'nin etkilerini gösteren yanıt yüzey ve kontur grafikleri

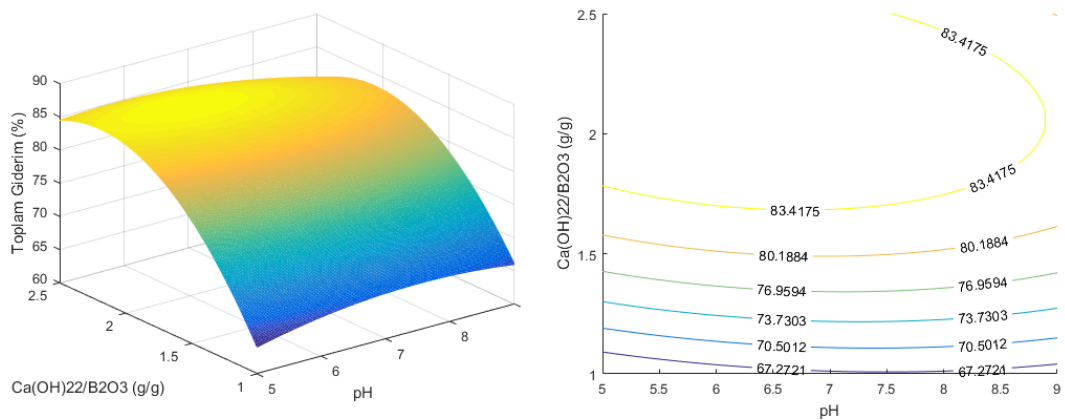
Şekil 4.9'a akım şiddeti ve $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranının pH'nin 7 olduğu durumda toplam bor giderimi üzerine etkisini gösteren yüzey yanıt ve kontur grafikleri gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği gibi $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranı 2,10 civarında toplam bor giderim

verimi en yüksek iken akım şiddetindeki değişiklik toplam bor giderim verimi üzerinde çok etkili olmamıştır.



Şekil 4.10 Toplam bor giderimi üzerine akım şiddeti ve $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranının etkilerini gösteren yanıt yüzey ve kontur grafikleri

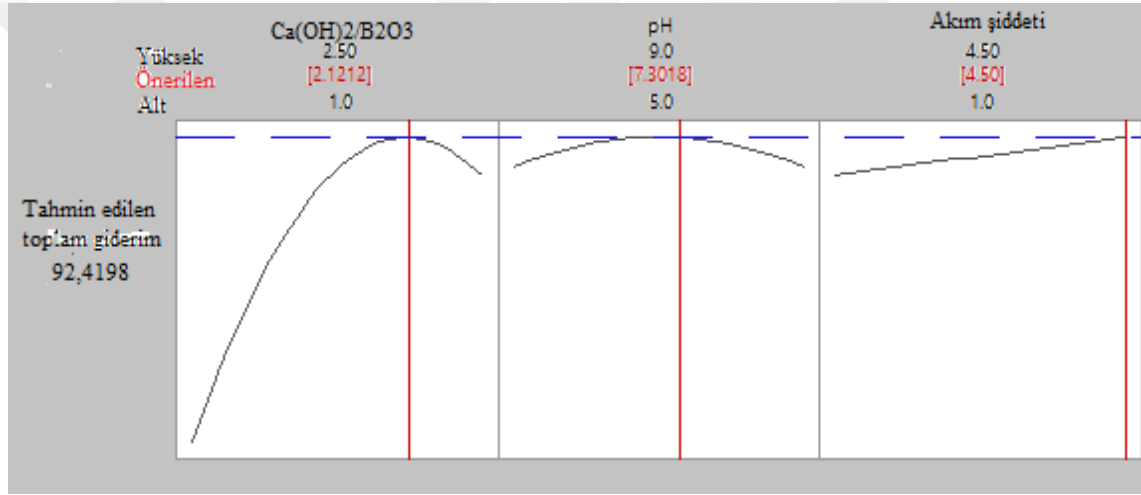
Son olarak şekil 4.11’de pH ve $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranının akım şiddetinin 2,75A olduğu durumda toplam bor giderimi üzerine etkisini gösteren yüzey yanıt ve kontur grafikleri gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği gibi $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranı yine 2,10 civarında toplam bor giderim verimi en yüksek iken pH’daki değişiklik toplam bor giderim verimi üzerinde çok etkili olmamıştır.



Şekil 4.11 Toplam bor giderimi üzerine pH ve $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranının etkilerini gösteren yanıt yüzey ve kontur grafikleri

4.3 Parametrelerin Optimizasyonu

Bölüm 2.18 Yanıt yüzey yöntemi başlığı altında bahsedildiği üzere yöntem bağımlı değişkenlerin bağımsız değişken üstündeki etkilerini gözlemlemenin yanı sıra optimizasyon amacı ile de kullanır. Bu kapsamda da elde edilmiş matematiksel model kullanılarak Minitab programı aracılığı ile en yüksek toplam bor giderim verimi optimum nokta seçilmiş ve her bağımsız değişken için uygun değer hesaplanmıştır. Optimum nokta için önerilen değerler ve tahmin edilen toplam bor giderim verimi şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12 Optimum nokta için önerilen değerler ve tahmini toplam bor giderimi

Minitab programının önerdiği optimum değerlerde kontrollü ve kontrolsüz olarak iki deney yapılmıştır. Böylelikle hem tahmin edilen toplam bor giderim verimi ile gerçek toplam bor giderim verimi arasında kıyas yapılmış hem de proses kontrolünün toplam bor giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Yapılan deneyler ve önerilen optimum koşullar için değerler çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Optimum nokta, kontrollü deney ve kontrolsüz deney çalışma ve toplam bor giderim değerleri

	Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃	pH	Akım şiddeti	Toplam bor giderimi
Tahmin edilen	2,12	7,30	4,50	92,42
Kontrollü deney	2,12	7,30	4,50	92,05
Kontrolsüz deney	2,12	7,30	4,50	85,92

Çizelge 4.3 incelendiğinde tahmin edilen ile gerçek sonucun birbirine oldukça yakın çıktığı kontrollü ve kontrolsüz deneyler kıyaslandığında ise % 8'e yakın bir verim artışının olduğu görülmüştür.

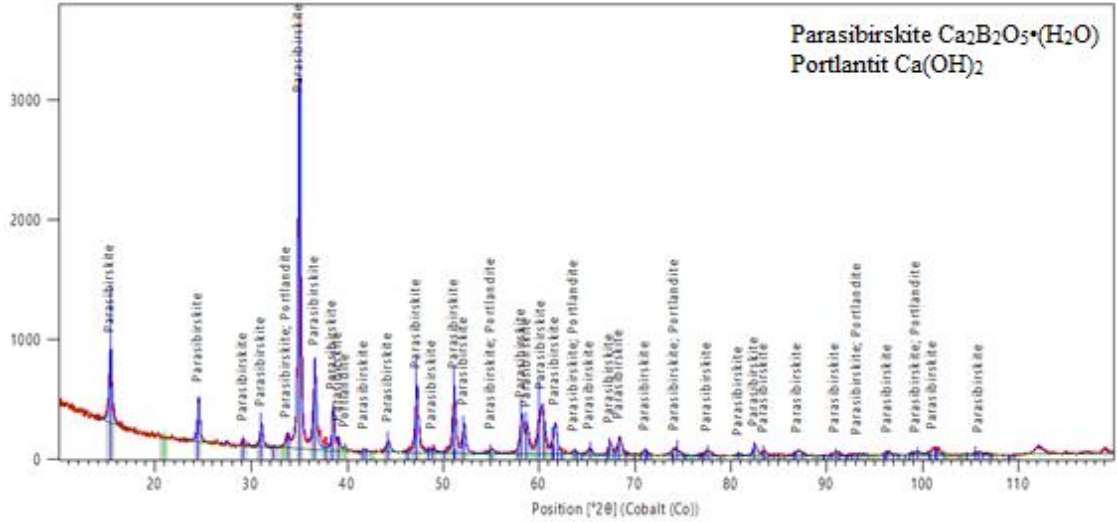
5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yapılan tez çalışması kapsamında gerçek bir bor fabrikası atık suyundan bor giderimi için ardışık kimyasal ve elektrokimyasal arıtım yöntemi uygulanmış ve Türk çevre mevzuatına uygun deşarj edilebilir standartlarda bir su elde edilmiştir.

Tez çalışmasına başlanılmadan önce öncelikle literatürde ve endüstriyel uygulamalarda bor giderimine yönelik yöntemler incelenmiştir. İncelenen bu yöntemler arasında adsorpsiyon, iyon değiştirme, ters osmoz, elektrodializ, elektrokoagülasyon ve kimyasal çöktürme yöntemleri sayılabilir. Sayılan bu her yöntem uygulandıkları atık suya bağlı olarak çeşitli avantajlar ve dezavantajlar ortaya koymaktadır. Genel olarak bor içeren suyun ihtiva ettiği bor miktarına bağlı olarak uygun arıtım prosesinin seçilmesine dair genel bilgilere ulaşılabilmektedir. Çalışmalarda bor oksit (B_2O_3) miktarının 25g/L'den fazla ($B > 7850 \text{mg/L}$) olduğu durumlarda $Ca(OH)_2$, MgO, $(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3 gibi maddelerle borun çözünürlüğü düşük tuzları oluşturularak giderimi önerilmektedir. Bor oksit (B_2O_3) miktarının 1-3 g/L arasında olduğu durumlarda ($315 < B < 1000 \text{mg/L}$) $(M(OH))_n$, $M = Al, Fe, Sn, Ti, Mn, Ni, Mg, Zn, Zr$ v.b. sorbentler ya da iyon değiştirici reçineler ile giderim yöntemlerinin kullanılabileninden bahsedilmektedir. Son olarak B_2O_3 miktarının 1 g/L den daha az olduğu durumlarda ise ($B < 315 \text{mg/L}$) çeşitli membran ya da elektrokimyasal yöntemlerle borun giderilebileceğinden bahsedilmektedir. Bu bilgiler ışığında tez kapsamında arıtılmış olduğumuz suyun analizi yapılmış olup içerdiği bor derişimi dikkate alınarak ardışık kimyasal ve elektrokimyasal arıtım yöntemi seçilmiştir.

Yöntem seçiminin ardından literatür tekrar incelenip endüstriyel uygulamalar dikkate alınarak atık su arıtımı için önemli parametreler belirlenmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda kimyasal çöktürme adımı için sodyum içeren borlu atık sulardan bor gideriminde hem maliyet açısından oldukça ucuz olması ve hem de oluşan tuzlarının çözünürlüğünün az olmasından dolayı $Ca(OH)_2$ 'in kullanılmasına karar verilmiştir. Kullanılacak olan $Ca(OH)_2$ miktarının belirlenmesinde ise öncelikle oluşması muhtemel kalsiyum borat yapıları yine literatür incelenerek belirlenmiş inyonit ya da parasibirskite mineral yapısında olacağı öngörülerek uygun stokiyometrik oranlarda ön deneysel

çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bu deneysel çalışmaların ardından oluşan katının parasibirskite mineral yapısında (Şekil 5.1) olduğu X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile tespit edilerek tez kapsamında uygulanan $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ değerine karar verilmiştir.



Şekil 5.1 Oluşan katının X-ışını kırınımı diyagramı

Bir diğer çalışma parametresi olarak pH seçilmiştir. Özellikle elektrokimyasal adımda etkili bir parametre olan pH oluşacak olan alüminyum molekülünün yapısı üzerinde oldukça etkilidir. Yine aynı zamanda pH'a bağlı olarak suda bulunan bor iyonları da farklı formlarda oluşmaktadır ve böylelikle farklı molekül yapılarından istifade ederek en uygun pH'ın bulunması amaçlanmıştır. pH çalışma aralığı belirlenirken ise alüminyum ve bor moleküllerinin pH'a bağlı olarak aldıkları molekül yapıları dikkate alınmış ve pH 5'de asidik koşul, pH 7'de nötr koşul ve pH 9'da ise bazik koşulun giderim üzerine etkileri incelenmiştir.

Son olarak seçilen çalışma parametresi olan akım şiddeti ise yine elektrokimyasal adımdaki en etkili parametre olduğu için seçilmiştir. Faraday kanununa göre akım şiddeti arttıkça salınacak olan metal iyon miktarı artacak ve artan bu iyon derişiminin giderim üzerine etkisi incelenmiştir.

Literatürde seçilmiş olan bu üç çalışma parametresinin yanı sıra tepkime süresi, tepkime sıcaklığı, plakalar arası mesafe gibi parametrelerin etkilerini inceleyen çalışmalarda yapılmış ancak tarafımızca birer parametre olarak seçilmemişlerdir. Sırasıyla bu parametrelerden bahsedecek olursak; tepkime süresi kimyasal çöktürme adımı için anlamlı bir parametre olarak karşımıza çıkmamaktadır, çünkü kimyasal giderim adımında meydana gelen tepkime oldukça hızlı olup son bor derişimi üzerinde anlamlı bir etkiye sebebiyet vermemektedir. Elektrokimyasal adımda ise sürenin uzamasıyla beraber salınan metal iyon derişimi artacak böylelikle giderim artacağı ve bir süre sonra giderim sabitleneceği için 1 saat gibi makul bir süre uygun görülmüştür. Tepkime sıcaklığı ise yine bir parametre olarak seçilmemiş deneyler normal koşullarda sabit bir sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık literatürde yine çalışılan bir parametre olarak karşımıza çıkmakla beraber endüstriyel uygulamalarda ısıtma ve soğutma gibi işlemler maliyetten ötürü mümkün olduğunca uygulanmayan bir işlemdir. Plakalar arası mesafe parametresi ise yine literatürde çalışılmış bir parametredir ve mesafe azaldıkça giderimin arttığı gözlemlenmiştir. Ancak uygulamada yaşanan aksaklıklardan dolayı inilebilen en kısa mesafe 3 mm olarak belirlenmiştir ve bu tez kapsamı çalışmasında yine plakalar arası mesafe 3 mm olarak uygulanmıştır.

Seçilen parametrelerin (bağımsız değişkenlerin) bor giderimi (bağımlı değişken) üzerine etkilerini inceleyebilmek için ise Box-Behnken yöntemi tercih edilmiştir. Box-Behnken yönteminin seçilmesinin temel nedeni üç bağımsız değişkenin bir bağımlı değişken üzerindeki etkilerini gözlemlenmede en az deney sayısı ile yüksek uygunlukta bir model ortaya koyabilmesidir. Ayrıca merkezi bileşik tasarım gibi çalışılan sınırlar dışında $\pm\alpha$ noktalarında deneylere ihtiyaç duymaması yine bu yöntemin tercih edilmesinde önemli bir etken olmuştur.

Bir önceki kısımda anlatıldığı gibi $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$, pH ve akım şiddeti çalışma parametreleri olarak seçilmiştir. Bu parametrelerden pH ise kontrol edilen değişken olarak seçilmiştir. pH'nin kontrolü için ise geleneksel kontrol yöntemlerinden PI kontrol yöntemi seçilmiştir. pH'nin kontrolü için ise asit akış hızı ayar değişkeni olarak seçilmiştir. Asidik ile nötr, bazik koşullarda pH değişim hızları farklılık gösterdiği için asidik koşulda % 10'luk H_2SO_4 , nötr ve bazik koşullar için ise % 1'lik H_2SO_4

kullanılmıştır ve asidik ile nötr, bazik koşullar için farklı K_C ve τ_I değerleri hesaplanmıştır. K_C ve τ_I değerlerinin hesaplanmasında ise Tyreus-Luyben yöntemi kullanılmıştır. K_C ve τ_I değerlerini bulmak için öncelikle dinamik deneysel çalışmalar yapılarak Bode diyagramı oluşturulmuştur. Bode diyagramından hareketle K_U ve P_U değerleri bulunmuştur. Bu değerlerden ise Tyreus-Luyben yöntemine uygun hesaplamalar yapılarak K_C ve τ_I değerleri elde edilmiştir.

Yapılan çalışmaların sonuçları incelendiğinde (EK 3) kimyasal çöktürme adımında % $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranının bor giderimi anlamlı bir etkisinin olduğu ve Ca(OH)_2 miktarının artmasıyla bor giderim veriminin arttığı görülmüştür. Atık suya ilave edilen Ca(OH)_2 miktarının artmasıyla beraber bor giderimi üzerindeki iki temel mekanizma olan parasibirskite ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$) oluşumu ve fiziksel adsorbsiyon mekanizmalarının Le Chatelier ilkesine göre ürün yönüne doğru kayıp atık sudaki bor miktarını azalttığı düşünülmektedir. Ancak yine kimyasal çöktürme adımında pH'ın bor giderimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Kimyasal çöktürme adımında pH'ının etkili olmamasının nedeninin başlangıç pH ayarlanmasının ardından atık suya ilave edilen Ca(OH)_2 ile beraber son pH'ın 11,3-12,3 aralığına yükselmesi ve bu pH aralığında atık suda bulunan borun çok büyük bir kısmının şekil 2.10'daki grafikte de görüleceği gibi monoborat (B(OH)_4^-) yapısında bulunması; böylelikle de farklı başlangıç pH değerlerine sahip olmasına rağmen bütün tepkimelerin yalnızca parasibirskitenin ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$) ürün olarak meydana geldiği bir tepkimenin gerçekleşmesi olduğu düşünülmektedir.

Elektrokogülasyon adımı incelendiğinde ise akım şiddeti arttıkça bor gideriminin arttığı gözlemlenmiştir ki bu oluşan metal iyon derişimlerinin artmasından ötürü beklenen bir durumdur.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda optimum bor giderim noktası olarak % $\text{Ca(OH)}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 2,1, pH 7,30 ve akım şiddeti 4,5 A olarak bulunmuştur. Toplam bor giderimi % 92,05 gibi bir değere ulaşmış ve Türk çevre mevzuatına uygun deşarj edilebilir bir su elde edilmiştir. Yine bu optimum değerlerde yapılan kontrolsüz deneyin

sonuçları ile kontrollü deneyin sonuçları kıyaslandığında toplamda % 7'ye yakın bir fark gözlemlenmiştir. Elektrokoagülasyon adımının sonuçları incelendiğinde ise sırasıyla % 38,94 ve % 20,35'lik giderim oranları görülmektedir. Bu değerler incelendiğinde elektrokoagülasyon ile arıtım proseslerinde pH kontrolünün ne kadar anlamlı olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında, sanayide bor içeren atık suların arıtılmasında kullanılabilir bir yöntem olan ardışık kimyasal ve elektrokimyasal yöntem ile uygun çöktürücü ve miktarının seçiminin, pH'ın ve akım şiddetinin doğru seçilmesinin önemi gösterilmiş ve pH kontrolünün arıtım prosesinin etkinliği açısından ne kadar uygun olduğu vurgulanmıştır. Bunun yanında PI kontrol yönteminin bu arıtma sistemi için pH kontrolde kullanılmasının uygun olduğu anlaşılmıştır.

Bu çalışmadan elde edilen verilere göre;

- PI kontrol sistemi bu tip bir arıtım için kullanılabilir.
- Bu yöntem ile atık sudan bor giderimi sanayide pilot tipi daha büyük bir sistemde denenebilir.

KAYNAKLAR

- Al Aji, B., Yavuz, Y. and Koparal, S. 2012. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. *Separation and Purification Technology*, 86; 248-254.
- Anderson, M.J. and Whitcomb, P.J. 2016. DOE simplified: practical tools for effective experimentation. CRC Press. New York.
- Anonim. 2005. İnsani Tüketim Amaçlı Sular hakkındaki yönetmelik. Yönetmelik No: 2005/25730.
- Anonim. 2010. Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usüller Tebliği Tebliğ No: 2010/25687.
- Anonim. 2016a. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü 2015 Bor Sektör Raporu. Ankara.
- Anonim. 2016b. Türkiye Mühendisler Mimarlar Odası Birliği Bor Raporu. Ankara.
- Anonim. 2017a. Web Sitesi: <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi>. Erişim Tarihi: 25.12.2017.
- Anonim. 2017b. Web Sitesi: <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/kullanım-alanları>. Erişim Tarihi: 25.12.2017.
- Aykul, Ö. 2008. Eti Bor Emet - Hisarcık kolemanit atıklarının dekrepitasyon yöntemi ile zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Bektaş, N., Öncel, S., Akbulut, H.Y. and Dimoglo, A. 2004. Removal of boron by electrocoagulation. *Environmental Chemistry Letters*, 2; 51-54.
- Berrin, C. 2010. Sulu çözeltilerden arsenik ve borun birlikte seçilimli olarak elektrokoagülasyon yöntemi ile giderimi. Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Box, G.E.P. and Behnken, D.W. 1960 Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics* 2; 455-475.
- Brillas, E. and Martínez-Huitle, C.A. 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166; 603-643.
- Burak, S., Duranyıldız, İ. ve Yetiş, Ü. 1997. Ulusal çevre eylem planı: su kaynaklarının yönetimi. DPT, Ankara.

- Chieng, H.J. and Chong, M.F. 2013. Boron adsorption on palm oil mill boiler (POMB) ash impregnated with chemical compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(41); 14658-14670.
- Darwish, N.B., Kochkodan, V. and Hilal, N. 2015. Boron removal from water with fractionized Amberlite IRA743 resin. *Desalination*, 370; 1-6.
- Di Vincenzo, M., Barboiu, M., Tiraferri, A. and Legrand, Y.M. 2017. Polyol-functionalized thin-film composite membranes with improved transport properties and boron removal in reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*.
- Dolati, M., Aghapour, A.A., Khorsandi, H. and Karimzade, S. 2017. Boron removal from aqueous solutions by electrocoagulation at low concentrations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5); 5150-5156.
- Dursun, H. 2007. Probertit Minarelinin Titriplex-III çözeltilerinde çözünürlüğünün incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Ezechi, E.H., Isa, M.H., Kutty, S.R.M. and Yaqub, A. 2014. Boron removal from produced water using electrocoagulation. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6); 509-514.
- Garcia-Segura, S., Eiband, M.M.S., de Melo, J.V. and Martínez-Huitle, C.A. 2017. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267-299.
- Giwa, S.O. 2013. Petrokimyasal atıksuların elektrokimyasal yöntemle arıtılması. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gökdağ, D. 2014. Bor oksitten mekanokimyasal sentez yöntemi ile indirgenmiş bor ürünlerinin üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Guan, Z., Lv, J., Bai, P., Guo, X. 2016. Boron removal from aqueous solutions by adsorption — A review. *Desalination*, 383, 29–37
- Güyağüel, T. 2001. Türkiye Bor Potansiyeli. 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. 18-19 Ekim 2001. İzmir.
- Güler, E., Kaya, C., Kabay, N. and Arda, M. 2015. Boron removal from seawater: state-of-the-art review, *Desalination*, 356, 85–93.
- Haddabi, M.A., Ahmed, M., Jebri, Z.A., Vuthaluru, H., Znad, H. and Kindi, M.A. 2016. Boron removal from seawater using date palm (*Phoenix dactylifera*) seed ash, *Desalination and Water Treatment*, 57(11), 5130-5137.

- Hakizimana, J.N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P. and Naja, J. 2017. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches, *Desalination*, 404, 1-21.
- Helvacı, C. 1984. Occurrence of rare borate minerals: veatchite-A, tunnellite, terrugite and cahnite in the Emet borate deposits, *Mineral Deposita*, 19, 217-226.
- Helvacı, C. and Orti, F. 2004. Zoning in the Kirka borate deposit, western Turkey: primary evaporitic fractionation or diagenetic modifications, *The Canadian Mineralogist*, 42 (4), 1179-1204.
- Hu, J., Pu, Y., Ueda, M., Zhang, X. and Wang, L. 2016. Charge-aggregate induced (CAI) reverse osmosis membrane for seawater desalination and boron removal, *Journal of Membrane Science*, 520, 1-7.
- Itakura, T., Sasai, R. and Itoh, H. 2005. Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization, *Water Research*, 39, 2543-2548.
- 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.
- İpek, İ.Y., Kabay, N. and Yüksel, M. 2013. Modeling of fixed bed column studies for removal of boron from geothermal water by selective chelating ion exchange resins, *Desalination*, 310, 151-157.
- Jiang, B., Zhang, X., Zhao, X. and Li, F. 2018. Removal of high level boron in aqueous solutions using continuous electrodeionization (CEDI), *Separation and Purification Technology*, 192, 297-301.
- Jiang, J.Q. 2015. The role of coagulation in water treatment, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 8, 36-44.
- Kamaraj, R. and Vasudevan, S. 2015. Evaluation of electrocoagulation process for the removal of strontium and cesium from aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design*, 93, 522-530.
- Karahan, S., Yurdakoç, M., Seki, Y. and Yurdakoç, K. 2006. Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *J. Colloid Interface Sci.*, 293, 36-42.
- Kartikaningsih, D., Shih, Y.J. and Huang, Y.H. 2016. Boron removal from boric acid wastewater by electrocoagulation using aluminum as sacrificial anode. *Sustainable Environment Research*, 26(4), 150-155.
- Kluczka, J., Trojanowska, J. and Zołotajkin, M. 2015. Utilization of fly ash zeolite for boron removal from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 54(7), 1839-1849.

- Kocabaş, Ş. 2002. Demirin içindeki güç. Eğitim Bilim Dergisi, 5, 42.
- Kochkodan, V., Nawaf Bin, D. and Nidal, H. 2015. The Chemistry of Boron in Water. Elsevier, Amsterdam.
- Li, X., Liu, R., Wu, S., Liu, J., Cai, S. and Chen, D. 2011. Efficient removal of boron acid by N-methyl-D-glucamine functionalized silica–polyallylamine composites and its adsorption mechanism. J. Colloid Interface Sci., 361, 232-237.
- Lin, J.Y., Shih, Y.J., Chen, P.Y. and Huang, Y.H. 2016. Precipitation recovery of boron from aqueous solution by chemical oxo-precipitation at room temperature. Applied Energy, 164, 1052-1058.
- Masindi, V., Gitari, M.W., Tutu, H. and Debeer, M. 2016. Removal of boron from aqueous solution using magnesite and bentonite clay composite. Desalination and Water Treatment, 57(19), 8754-8764.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M. and Sillanpää, M. 2010. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. Advances in colloid and interface science, 159(2), 189-197.
- Montgomery, D. 2010. Design and Analysis of Experiments. Wiley India Pvt. Ltd, New Delhi.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C. and Anderson-Cook, C.M. 2016. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Nair, A.T., Makwana, A.R. and Ahammed, M.M. 2014. The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: a review. Water Science and Technology, 69(3), 464-478.
- Nielsen Forrest, H. 2014. Update on human health effects of boron. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 28, 383–387.
- Ölmez, T. 2009. The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. J. Hazard. Mater, 162 (2), 1371-1378.
- Sahu, O.P. and Chaudhari, P.K. 2013. Review on chemical treatment of industrial waste water. Journal of Applied Sciences and Environmental Management, 17(2), 241-257.
- Sari, M.A. and Chellam, S. 2015. Mechanisms of boron removal from hydraulic fracturing wastewater by aluminum electrocoagulation. Journal of colloid and interface science, 458, 103-111.

- Sayiner, G., Kandemirli, F. and Dimoglo, A. 2008. Evaluation of boron removal by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Desalination*, 230, 205-212.
- Seborg, D.E., Mellichamp, D.A., Edgar, T.F. and Doyle III, F.J. 2010. *Process dynamics and control*. John Wiley & Sons, New Jersey
- Sheng, J., Chai, K. and Song, M.J. 2001. Vitrification of liquid waste from nuclear power plants. *Journal of Nuclear Materials*, 297, 7-13.
- Toker, H., Ozdemir, H., Yuce, H. and Goze, F. 2016. The effect of boron on alveolar bone loss in osteoporotic rats. *Journal of Dental Sciences*, 11, 331-337.
- Türker O. and Baran, T. 2017. Evaluation and application of an innovative method based on various chitosan composites and Lemna gibba for boron removal from drinking water. *Carbohydrate Polymers*, 166, 209-218.
- Ünlü, M.İ., Bilen, M. ve Gürü, M. 2011. Kütahya-Emet bölgesi yeraltı sularında bor ve arsenik kirliliğinin araştırılması. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 26 (4), 753-760.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J. and Sozhan, G. 2013. Electrochemically assisted coagulation for the removal of boron from water using zinc anode. *Desalination*, 310, 122-129.
- Wolska, J. and Bryjak, M. 2011. Preparation of polymeric microspheres for removal of boron by means of sorption-membrane filtration hybrid. *Desalination*, 283, 193-197.
- Yan, C., Yi, W., Ma, P., Deng, X. and Li, F. 2008. Removal of boron from refined brine by using selective ion exchange resins. *J. Hazard. Mater.*, 154, 564-571.
- Yılmaz, A. 2002. Her derde deva hazinemiz bor. *Tübitak-Bilim ve Teknik Dergisi*, Mayıs, 38-41.
- Yılmaz, A.E. 2009. Endüstriyel atıksulardan elektrokoagülasyon yöntemi ile bor giderimi. *Doktora Tezi*. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yılmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M.M. and Keskinler, B. 2005. The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method, *J. Hazard. Mater. B*, 125(1), 160-165.
- Yılmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R. and Kocakerim, M. M. 2007. A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution, *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 475-481.
- Yılmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R., Bayar, S., Fil, B.A., Kocakerim, M.M. 2012. Boron removal by means of chemical precipitation with calcium hydroxide and calcium borate formation, *Korean J. Chem. Eng.*, 29, 1382–1387.

EKLER

EK 1 Deney Prosedürleri

EK 2 pH Kontrol Çalışmalarına Ait Zamana Karşı pH ve Asit Akış Grafikleri

EK 3 Yapılan Deneylere Ait Giderim ve Maliyet Tablosu

EK 1 DENEY PROSEDÜRLERİ

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃ (g/g)	: 2,5
pH	: 7
Akım şiddeti (A)	: 1
İlk B ₂ O ₃ miktarı (g/L)	: 12,85 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltinin ilk pH'ı	: 10,50
Deney öncesi ayarlanan pH	: 7,01
1400 ml B ₂ O ₃ miktarı (g)	: 17,99 g
Ca(OH) ₂ miktarı (g)	: 44,97 g
Tepkime karıştırma hızı	: 1000 rpm
Tepkime süresi	: 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı	: 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı	: 14 ml
Floklaştırma süresi	: 5 dk
Dinlendirme süresi	: 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH	: 7,00
Tepkime karıştırma hızı	: 250 rpm
Tepkime süresi	: 1 saat
Akım şiddeti	: 1 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	1	1	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	2	1,5	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5

Deney no:2

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 1
pH : 7
Akım şiddeti (A) : 2,5
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 12,85 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltinin ilk pH'ı : 10,53
Deney öncesi ayarlanan pH : 7,01
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 17,99 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 17,99 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 7,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 2,5 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Voltaj (V)	6	2	2	2	2	2	2

Deney no:3

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 2,5
pH : 9
Akım şiddeti (A) : 1,75
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 12,90 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltilin ilk pH'ı : 10,52
Deney öncesi ayarlanan pH : 9,00
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 18,06 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 45,15 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 9,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 1,75 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Voltaj (V)	5	2	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9

Deney no:4

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 1,75
pH : 9
Akım şiddeti (A) : 1
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 12,93 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltinin ilk pH'ı : 10,51
Deney öncesi ayarlanan pH : 9,00
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 18,11 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 31,69 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 9,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 1 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	1	1	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Deney no:5

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 1
pH : 5
Akım şiddeti (A) : 1,75
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 12,95 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltinin ilk pH'ı : 10,54
Deney öncesi ayarlanan pH : 4,97
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 18,13 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 18,13 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 5,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 1,75 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Voltaj (V)	14,2	2	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

Deney no:6

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 1
pH : 7
Akım şiddeti (A) : 1
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 12,90 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltinin ilk pH'ı : 10,56
Deney öncesi ayarlanan pH : 7,01
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 18,06 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 18,06 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 7,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 1 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	1	1	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	25	3,6	1,7	1,5	1,5	1,5	1,5

Deney no:7

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 1,75
pH : 5
Akım şiddeti (A) : 2,5
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 13,04 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltinin ilk pH'ı : 10,58
Deney öncesi ayarlanan pH : 4,99
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 18,26 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 31,95 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 5,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 2,5 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Voltaj (V)	16	4,7	2,2	2,1	2,1	2,1	2,1

Deney no:8

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 1
pH : 9
Akım şiddeti (A) : 1,75
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 13,00 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltilin ilk pH'ı : 10,56
Deney öncesi ayarlanan pH : 9,00
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 18,21 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 18,21 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Flokleştirme karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Flokleştirme süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 9,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 1,75 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Voltaj (V)	8,1	1,8	1,7	1,8	1,8	1,8	1,8

Deney no:9

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 1,75
pH : 7
Akım şiddeti (A) : 1,75
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 12,97 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltilin ilk pH'ı : 10,58
Deney öncesi ayarlanan pH : 7,00
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 18,16 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 31,78 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 7,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 1,75 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Voltaj (V)	7,1	1,9	1,8	1,8	1,7	1,7	1,7

Deney no:10

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 1,75
pH : 7
Akım şiddeti (A) : 1,75
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 12,90 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltilin ilk pH'ı : 10,58
Deney öncesi ayarlanan pH : 6,98
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 18,06 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 31,61 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Flokleştirme karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Flokleştirme süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 7,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 1,75 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Voltaj (V)	10	2	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

Deney no:11

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 1,75
pH : 9
Akım şiddeti (A) : 2,5
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 12,91 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltinin ilk pH'ı : 10,58
Deney öncesi ayarlanan pH : 9,00
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 18,08 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 31,65 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 9,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 2,5 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	1,98	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Voltaj (V)	30	6,4	2,4	2,1	2,1	2,1	2,1

Deney no:12

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 2,5
pH : 7
Akım şiddeti (A) : 2,5
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 13,02 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltinin ilk pH'ı : 10,58
Deney öncesi ayarlanan pH : 7,00
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 18,23 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 45,58 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 7,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 2,5 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Voltaj (V)	9	2,1	1,9	1,9	1,9	2	2

Deney no:13

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 1,75
pH : 7
Akım şiddeti (A) : 1,75
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 12,91 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltilinin ilk pH'ı : 10,59
Deney öncesi ayarlanan pH : 7,00
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 18,08 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 31,65 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 7,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 1,75 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Voltaj (V)	19,7	2,2	1,9	1,8	1,8	1,8	1,8

Deney no:14

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 2,5
pH : 5
Akım şiddeti (A) : 1,75
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 12,88 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltinin ilk pH'ı : 10,57
Deney öncesi ayarlanan pH : 5,00
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 18,03 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 45,09 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 5,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 1,75 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Voltaj (V)	18	2,1	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8

Deney no:15

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 1,75
pH : 5
Akım şiddeti (A) : 1
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 13,11 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltilinin ilk pH'ı : 10,56
Deney öncesi ayarlanan pH : 5,01
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 18,35 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 32,12 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 5,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 1 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	1	1	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	5,3	1,8	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4

Deney no:16

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 1,75
pH : 7
Akım şiddeti (A) : 4,5
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 12,78 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltilin ilk pH'ı : 10,56
Deney öncesi ayarlanan pH : 7,00
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 17,89 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 22,36 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 7,00
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 4,5 Amper

Süre	1 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Akım (A)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Voltaj (V)	30	7,3	3,6	3,1	2,9	2,9	2,9

Deney no: Optimum 1 Kontrollü

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 2,1
pH : 7,30
Akım şiddeti (A) : 4,5
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 12,85 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

Çözeltilerin ilk pH'ı : 10,50
Deney öncesi ayarlanan pH : 7,30
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 17,99 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 37,77 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

Deney öncesi ayarlanan pH : 7,30
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 4,5 Amper

Süre	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Akım (A)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Voltaj(V)	30	7,3	3,2	3,2	3,1	3,1	3,1	3	3	3

Deney no: Optimum 2 Kontrolsüz

DENEY KOŞULLARI

Ca(OH)₂/B₂O₃ (g/g) : 2,1
pH : 7,30
Akım şiddeti (A) : 4,5
İlk B₂O₃ miktarı (g/L) : 12,85 g/L

KİMYASAL ÇÖKTÜRME DENEY SÜRECİ

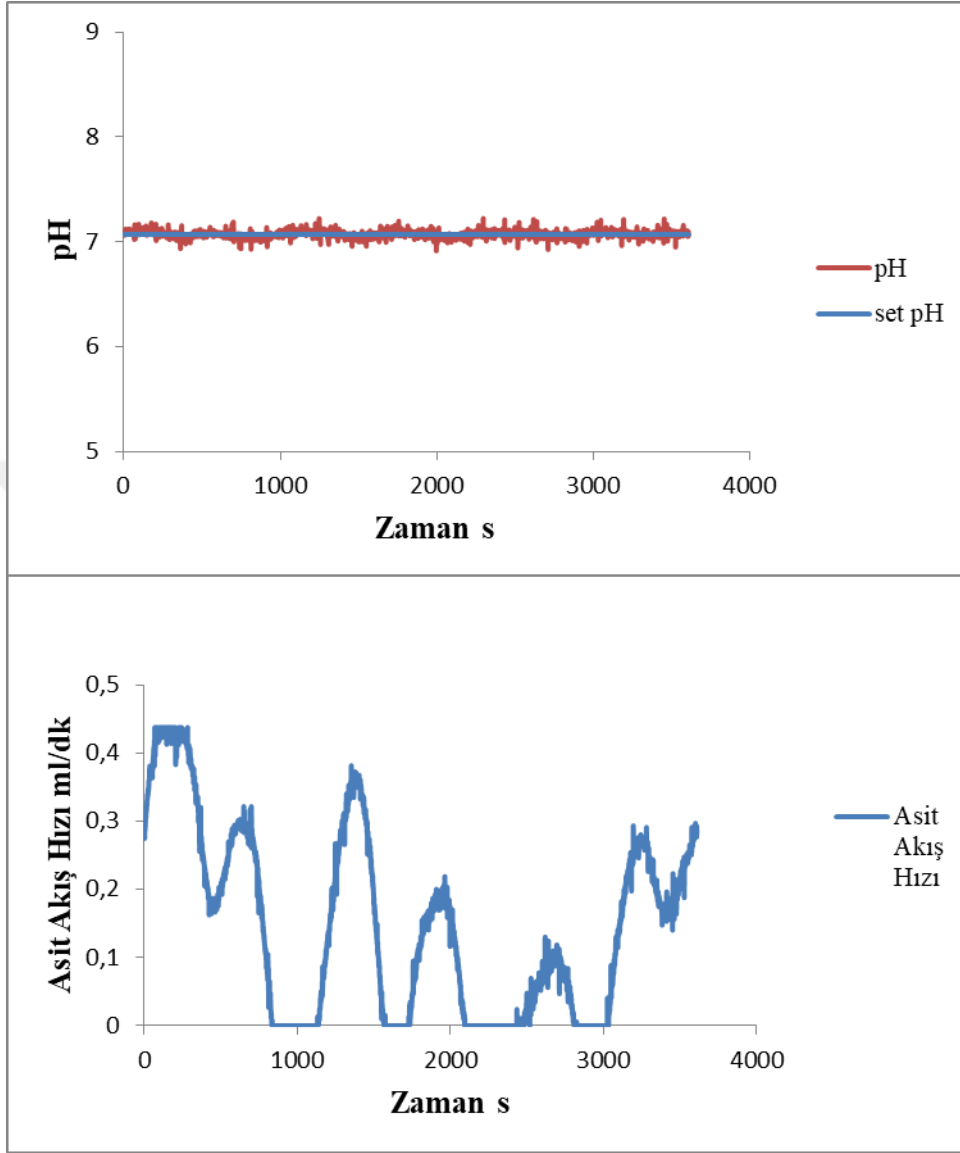
Çözeltilin ilk pH'ı : 10,50
Deney öncesi ayarlanan pH : 7,30
1400 ml B₂O₃ miktarı (g) : 17,99 g
Ca(OH)₂ miktarı (g) : 37,77 g
Tepkime karıştırma hızı : 1000 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Floklaştıma karıştırma hızı : 900 rpm
İlave edilen flokulant miktarı : 14 ml
Floklaştırma süresi : 5 dk
Dinlendirme süresi : 40 dk

ELEKTROKOAGÜLASYON DENEY SÜRECİ

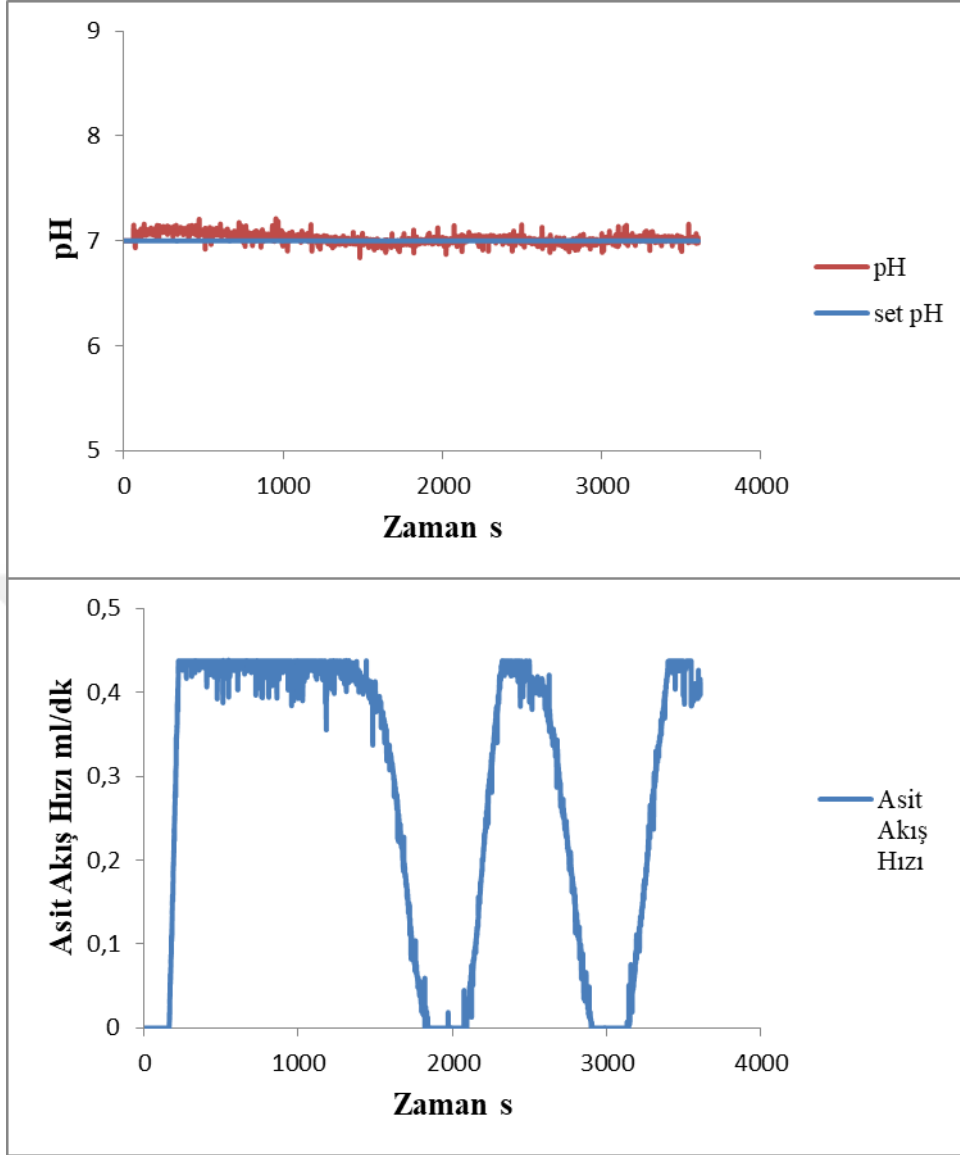
Deney öncesi ayarlanan pH : 7,30
Tepkime karıştırma hızı : 250 rpm
Tepkime süresi : 1 saat
Akım şiddeti : 4,5 Amper

Süre	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Akım (A)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Voltaj(V)	13,3	3,4	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8

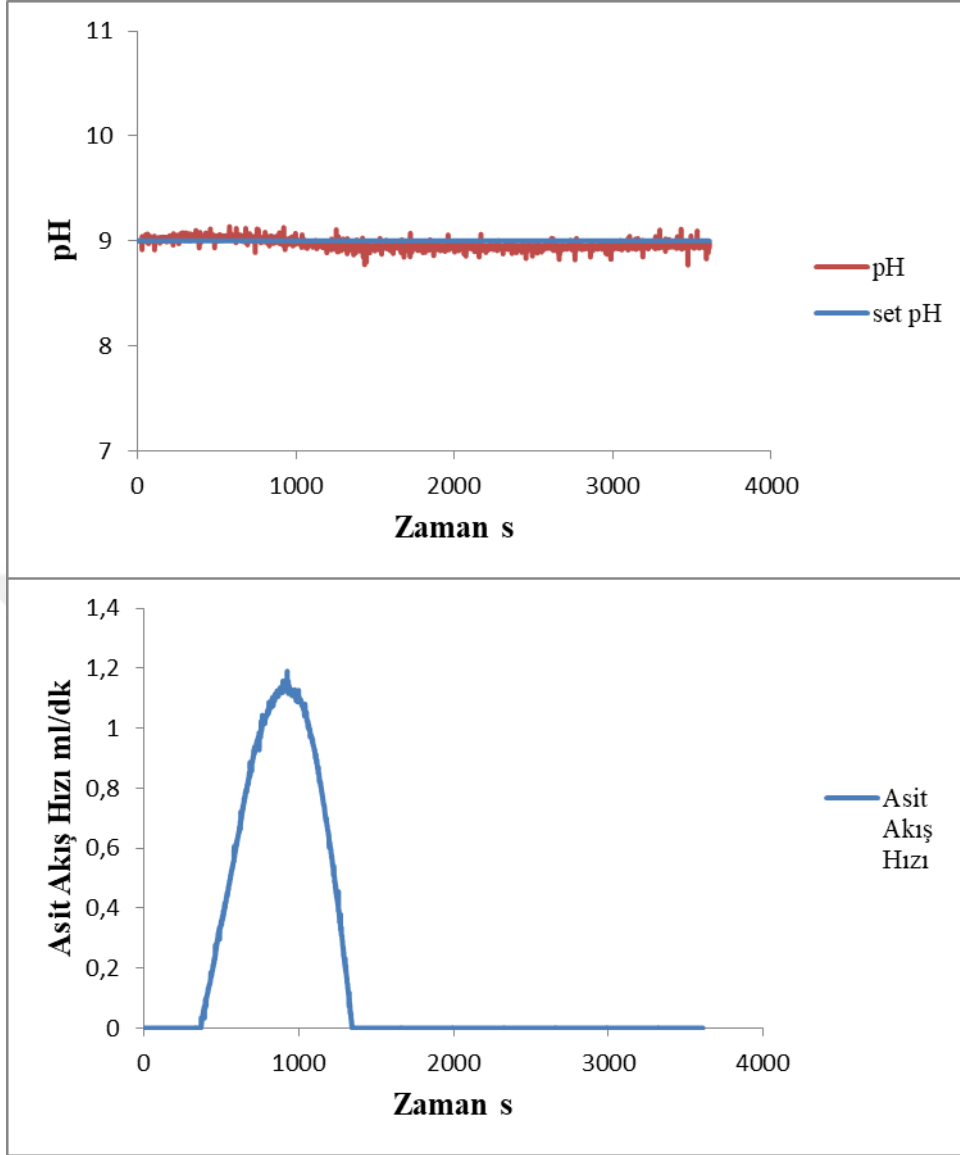
EK 2 pH Kontrol Çalışmalarına Ait Zamana Karşı Ph ve Asit Akış Grafikleri



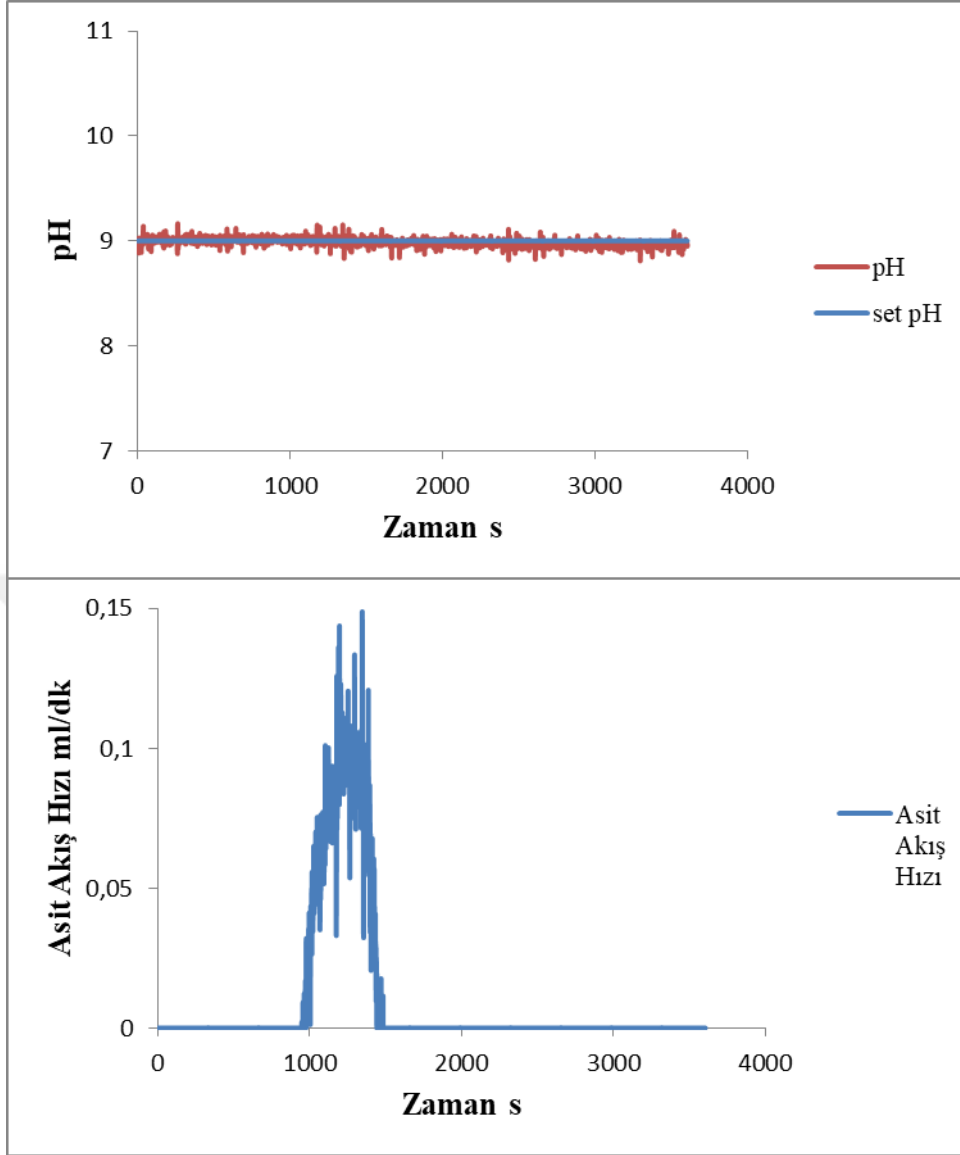
Şekil 1 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 2,5, pH 7 ve akım şiddeti 1 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



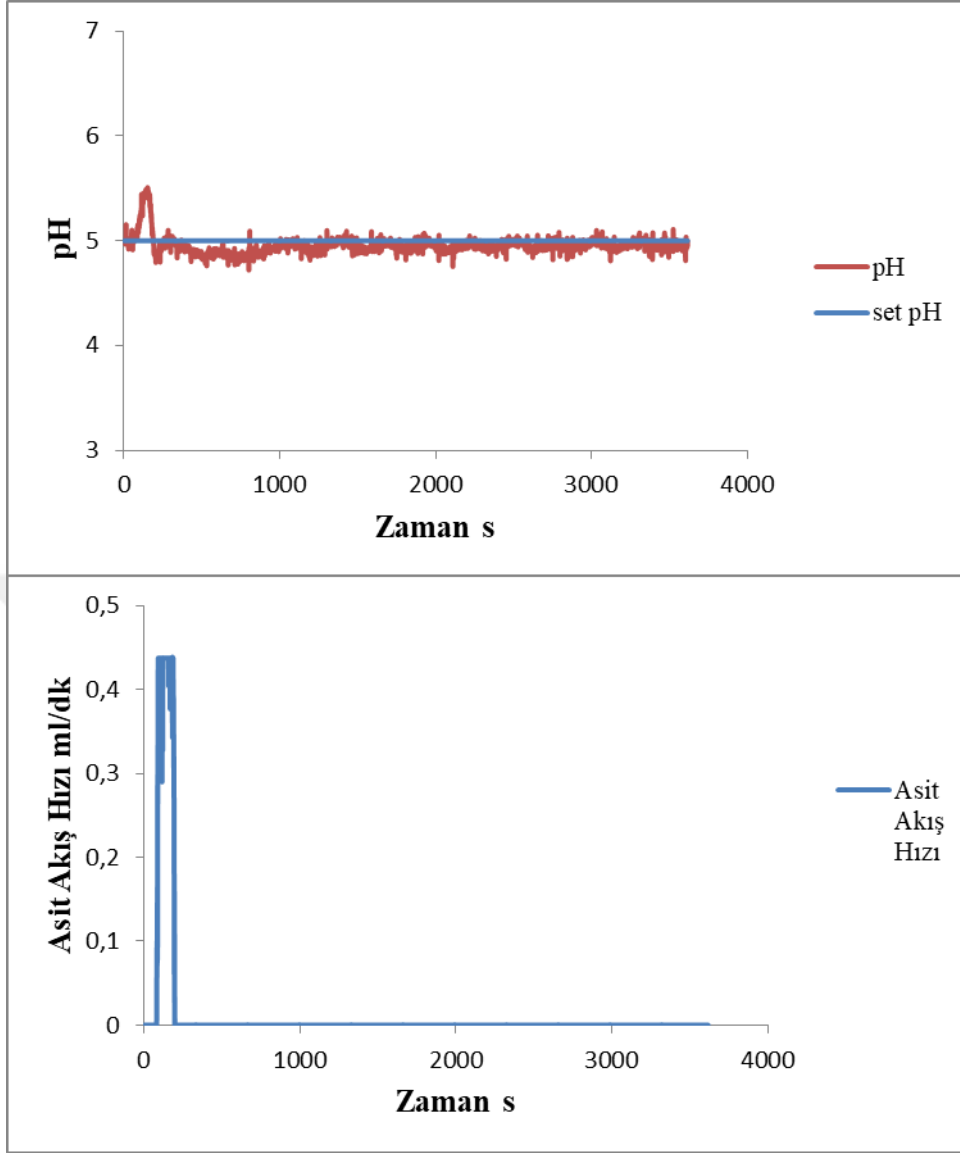
Şekil 2 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1, pH 7 ve akım şiddeti 2,5 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



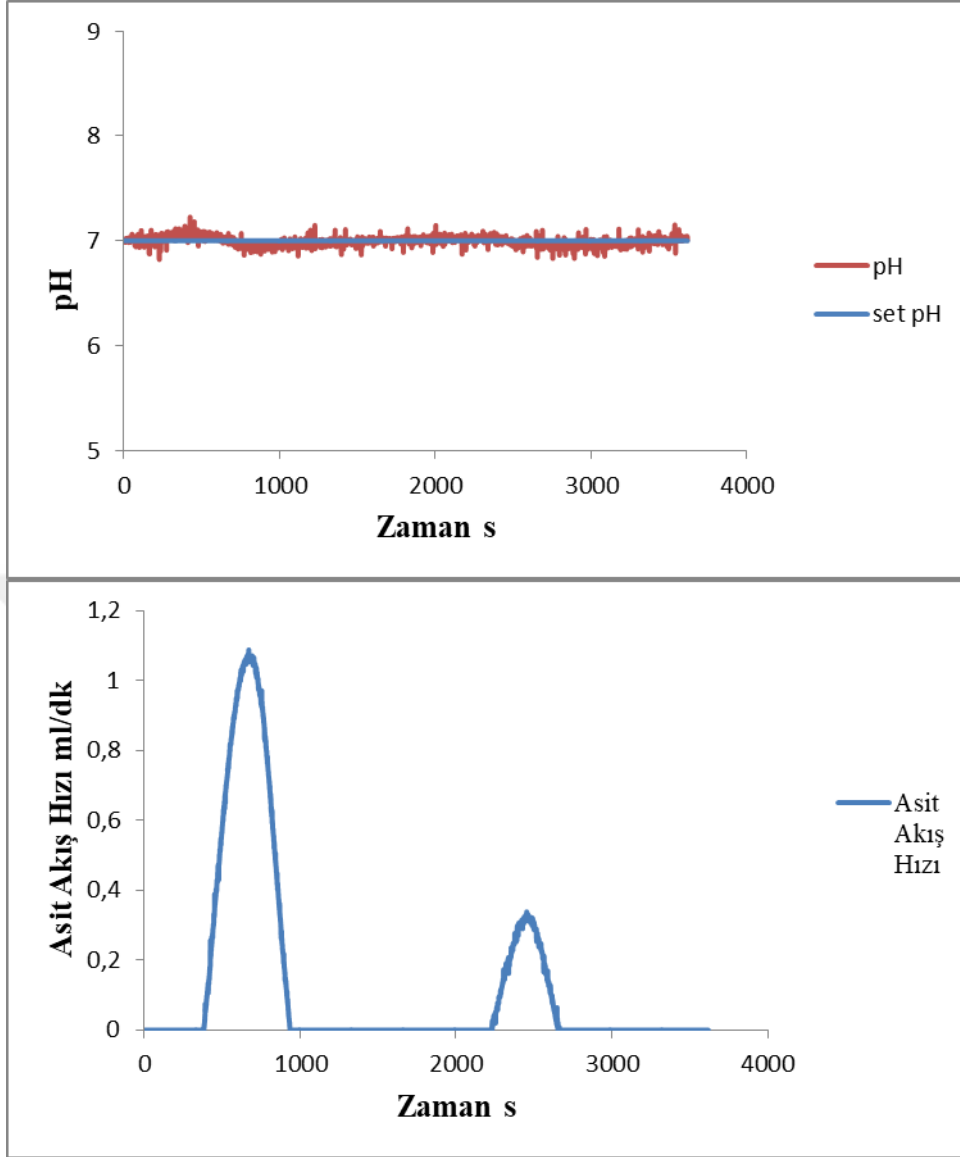
Şekil 3 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 2,5, pH 9 ve akım şiddeti 1,75 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



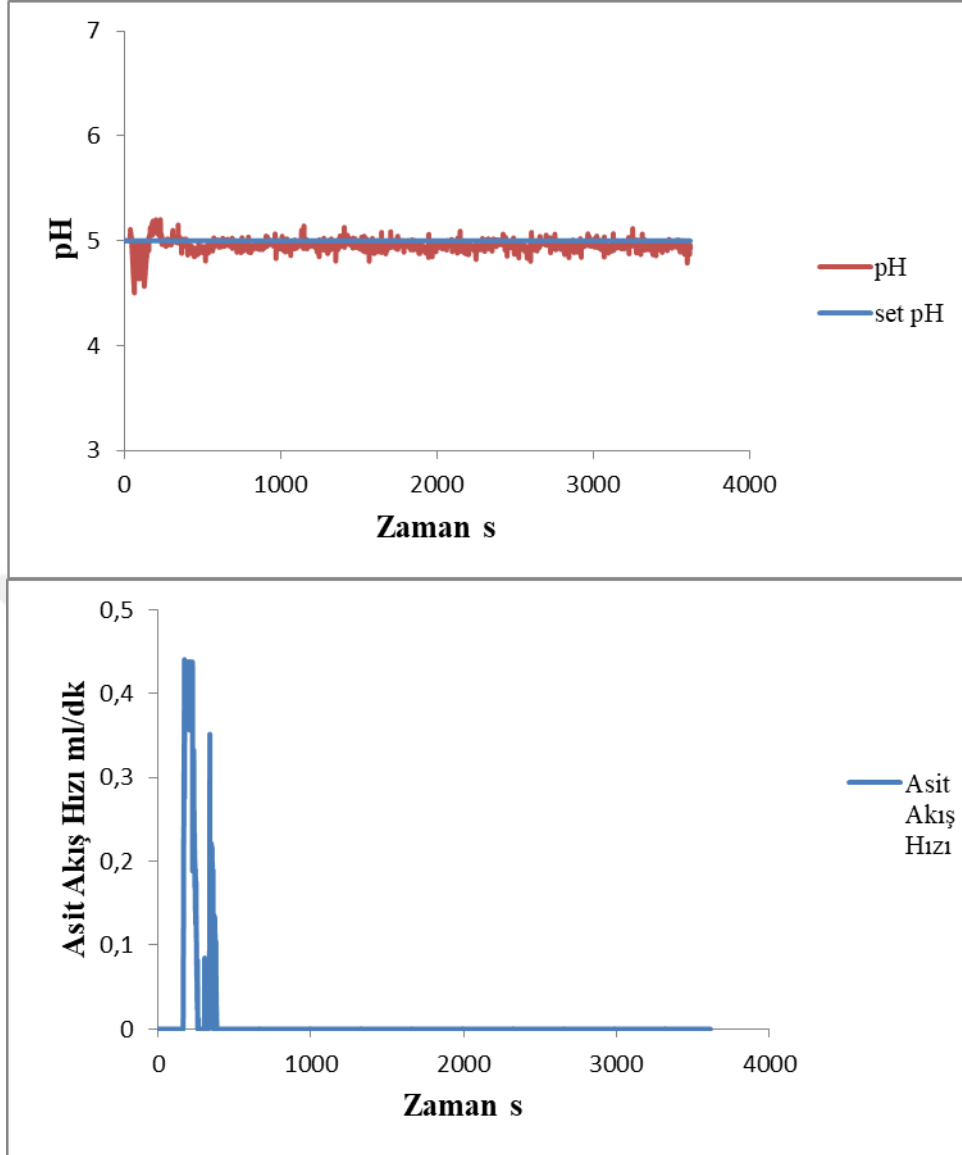
Şekil 4 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75, pH 9 ve akım şiddeti 1 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



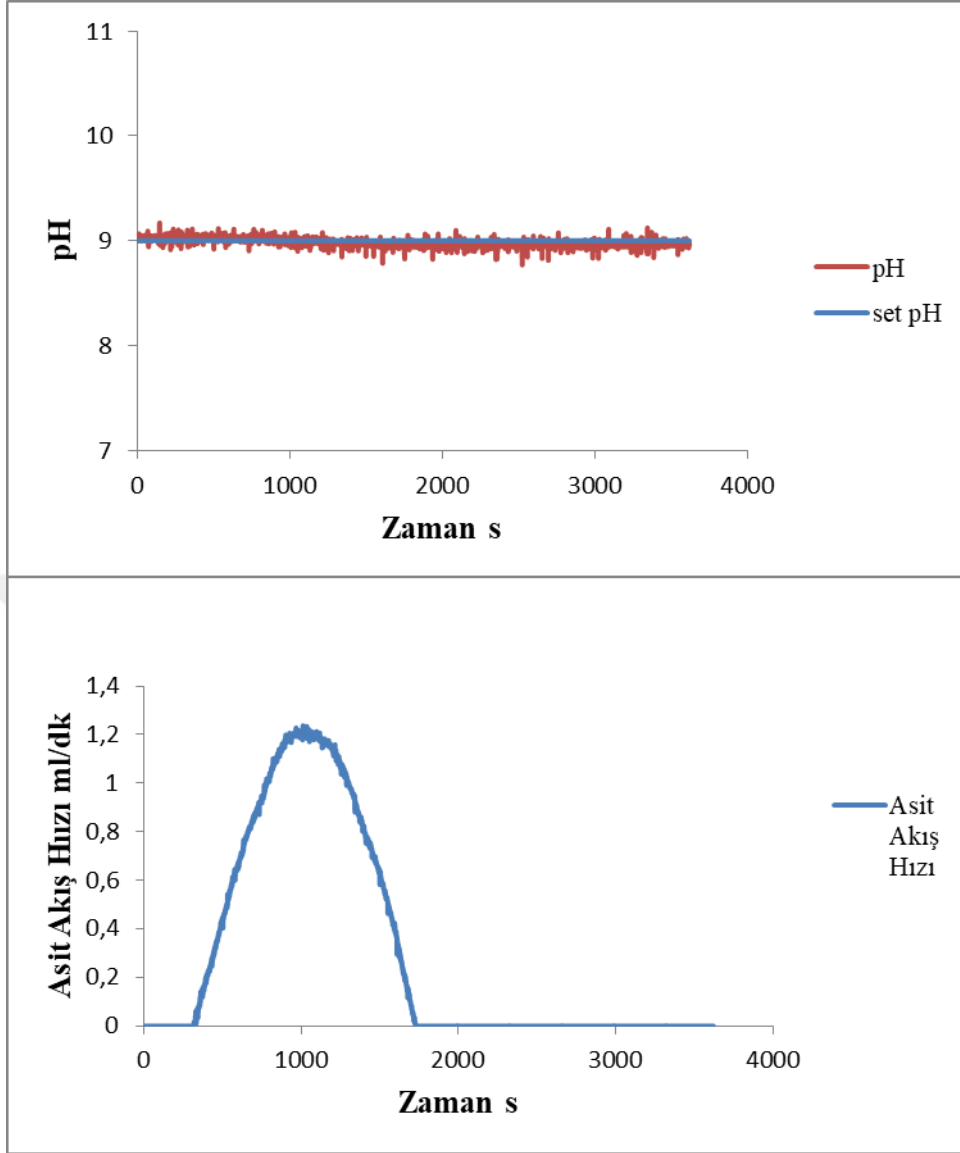
Şekil 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1, pH 5 ve akım şiddeti 1,75 A için % 10 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



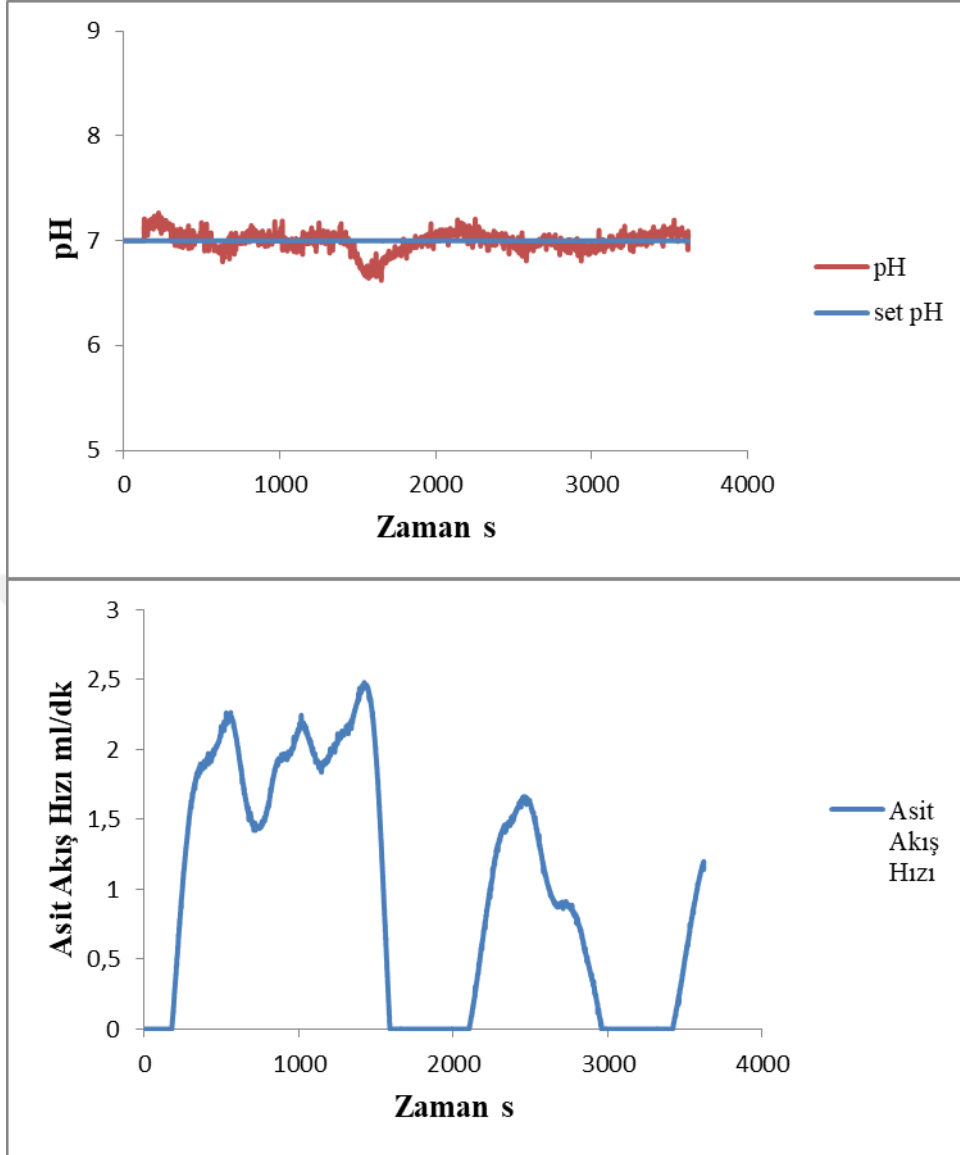
Şekil 6 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1, pH 7 ve akım şiddeti 1 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



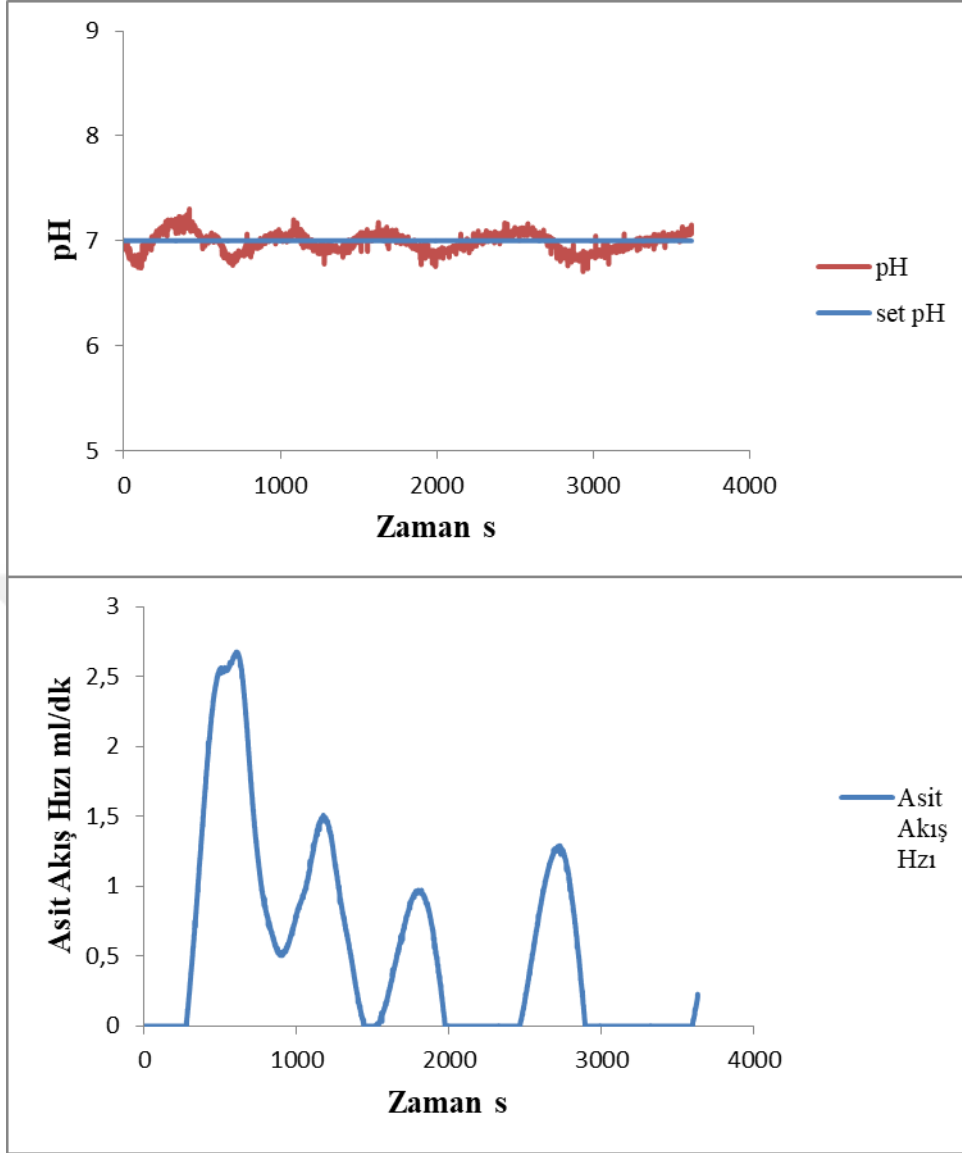
Şekil 7 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75, pH 5 ve akım şiddeti 2,5 A için % 10 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



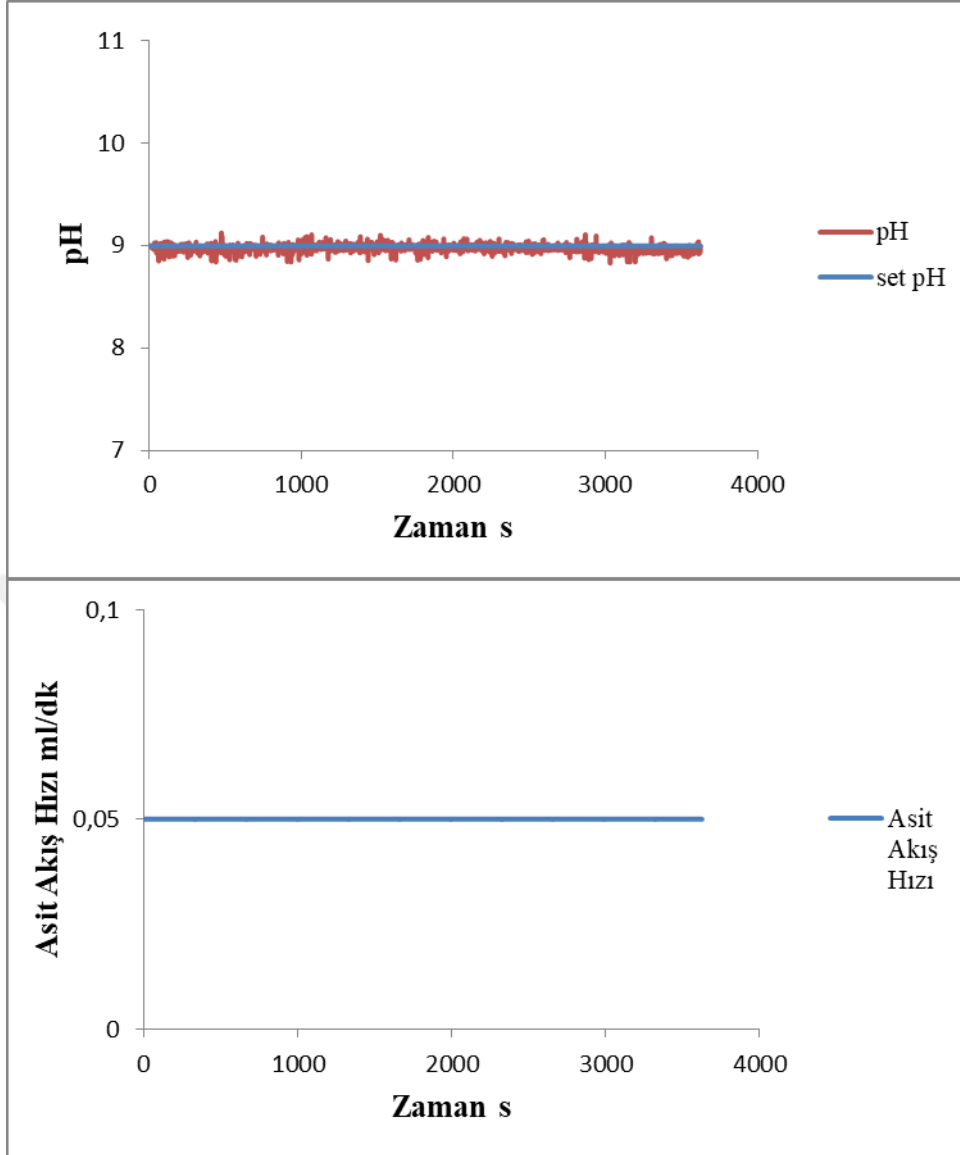
Şekil 8 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1, pH 9 ve akım şiddeti 1,75 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



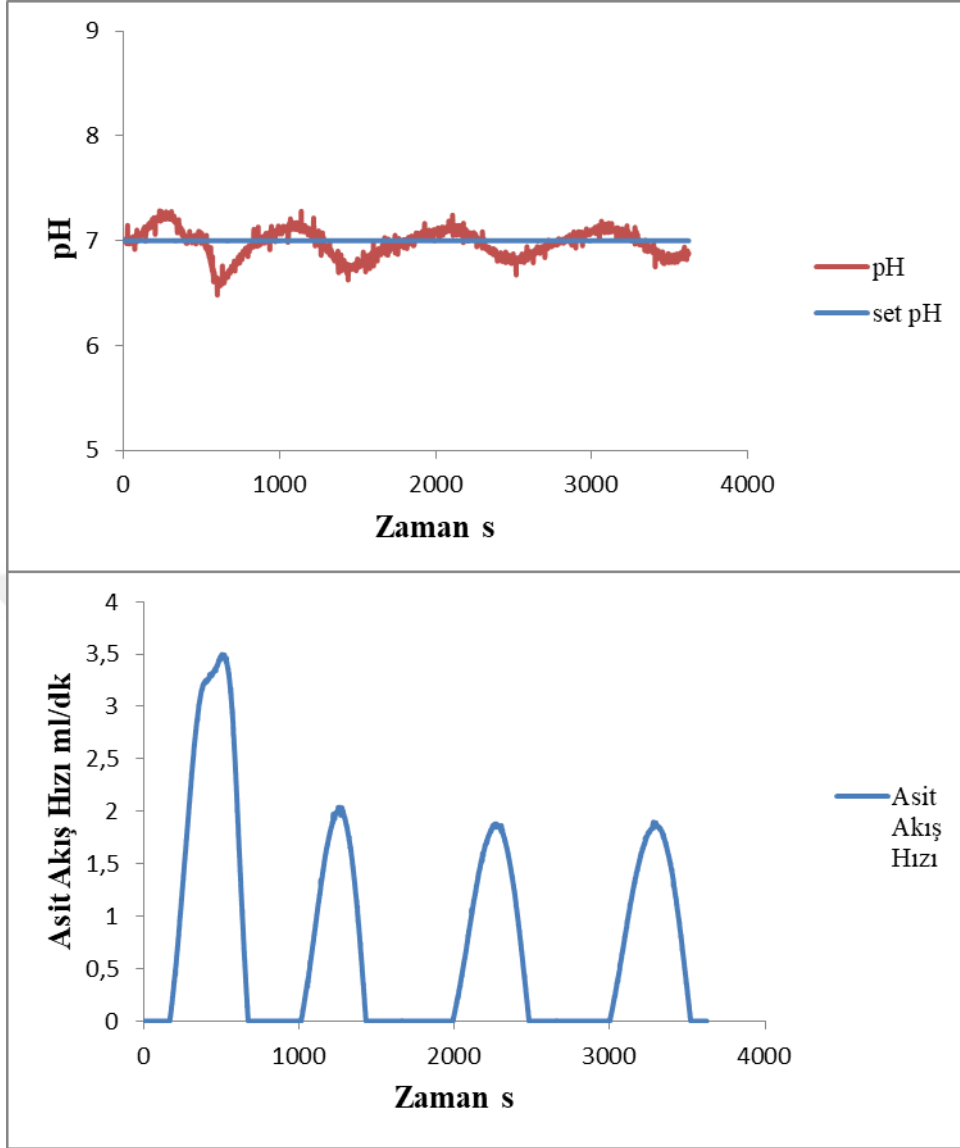
Şekil 9 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75, pH 7 ve akım şiddeti 1,75 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



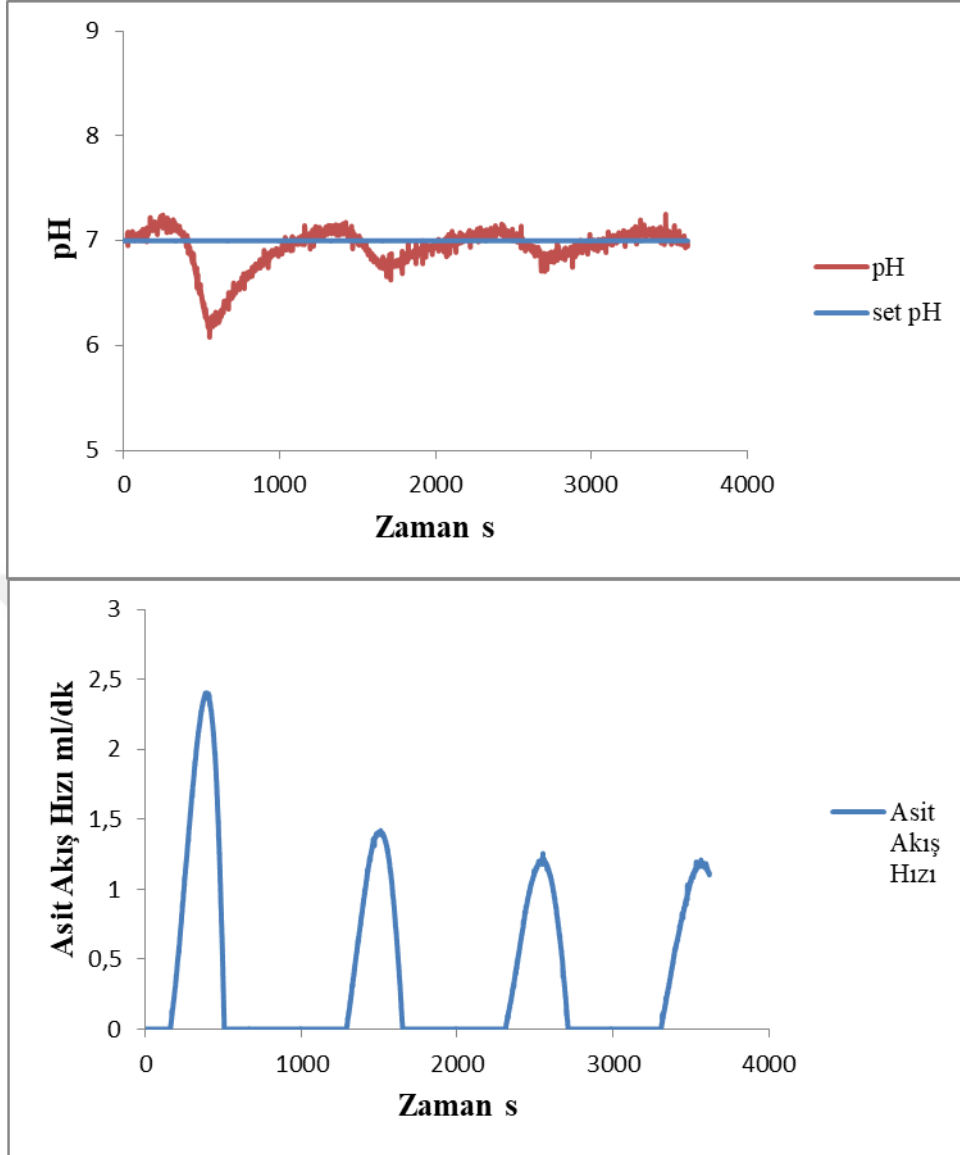
Şekil 10 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75, pH 7 ve akım şiddeti 1,75 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



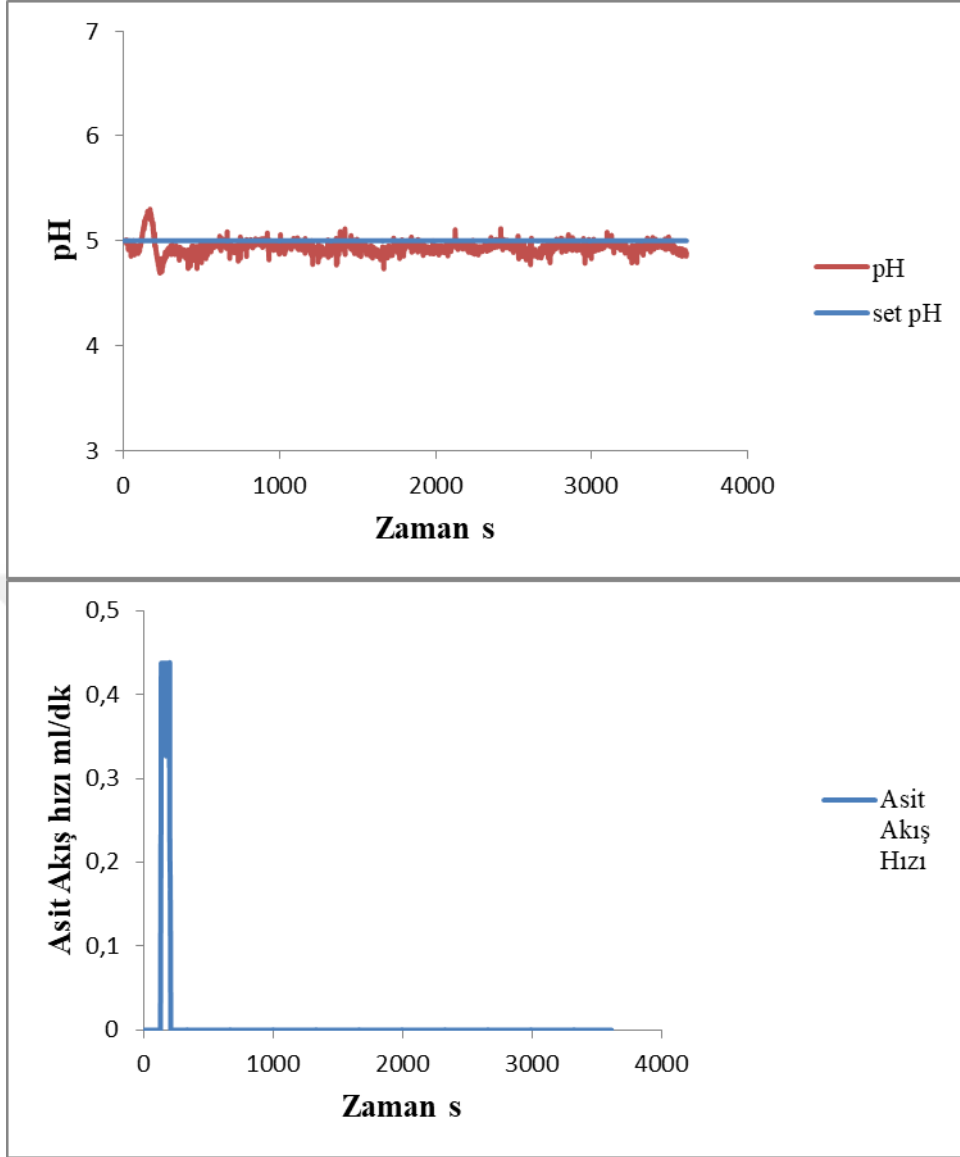
Şekil 11 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75, pH 9 ve akım şiddeti 2,5 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



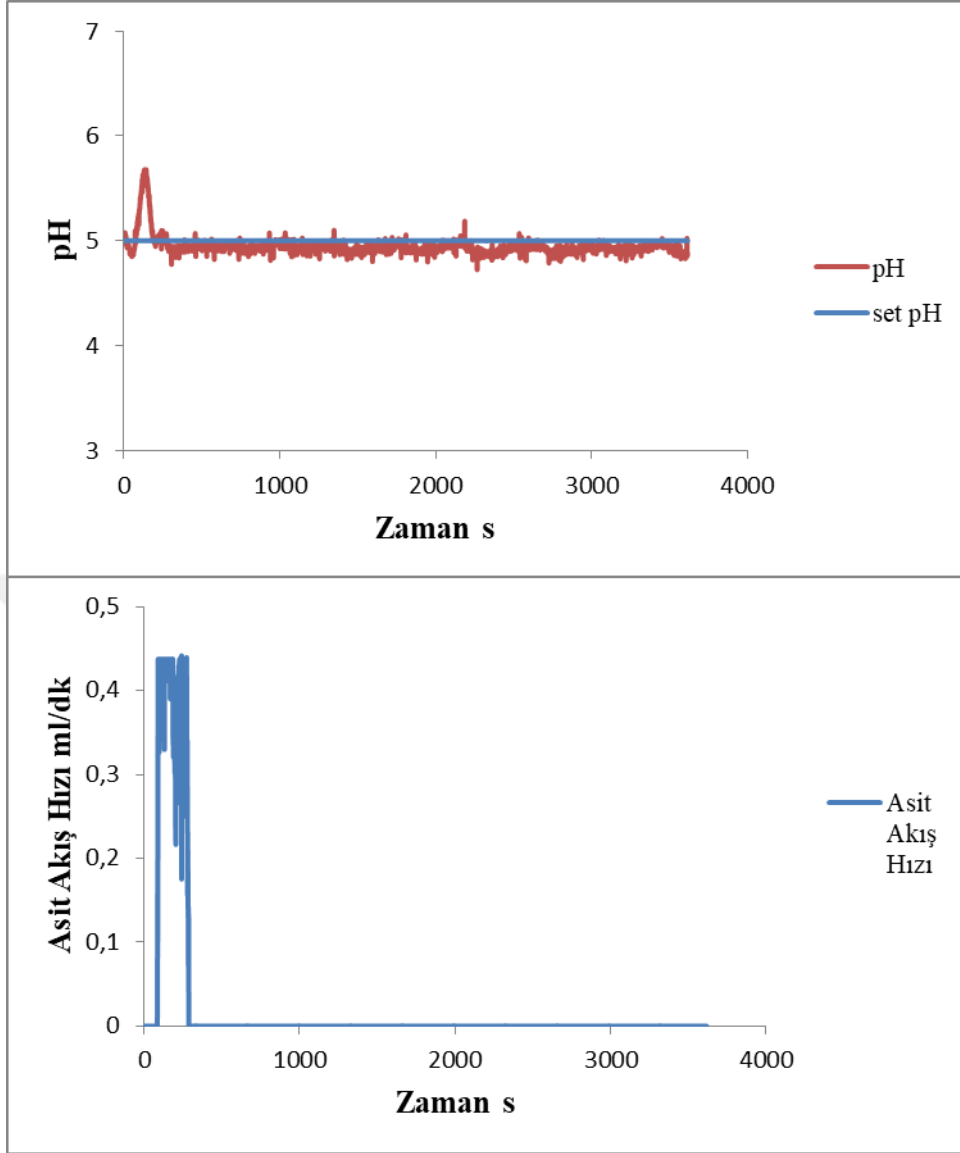
Şekil 12 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 2,5, pH 7 ve akım şiddeti 2,5 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



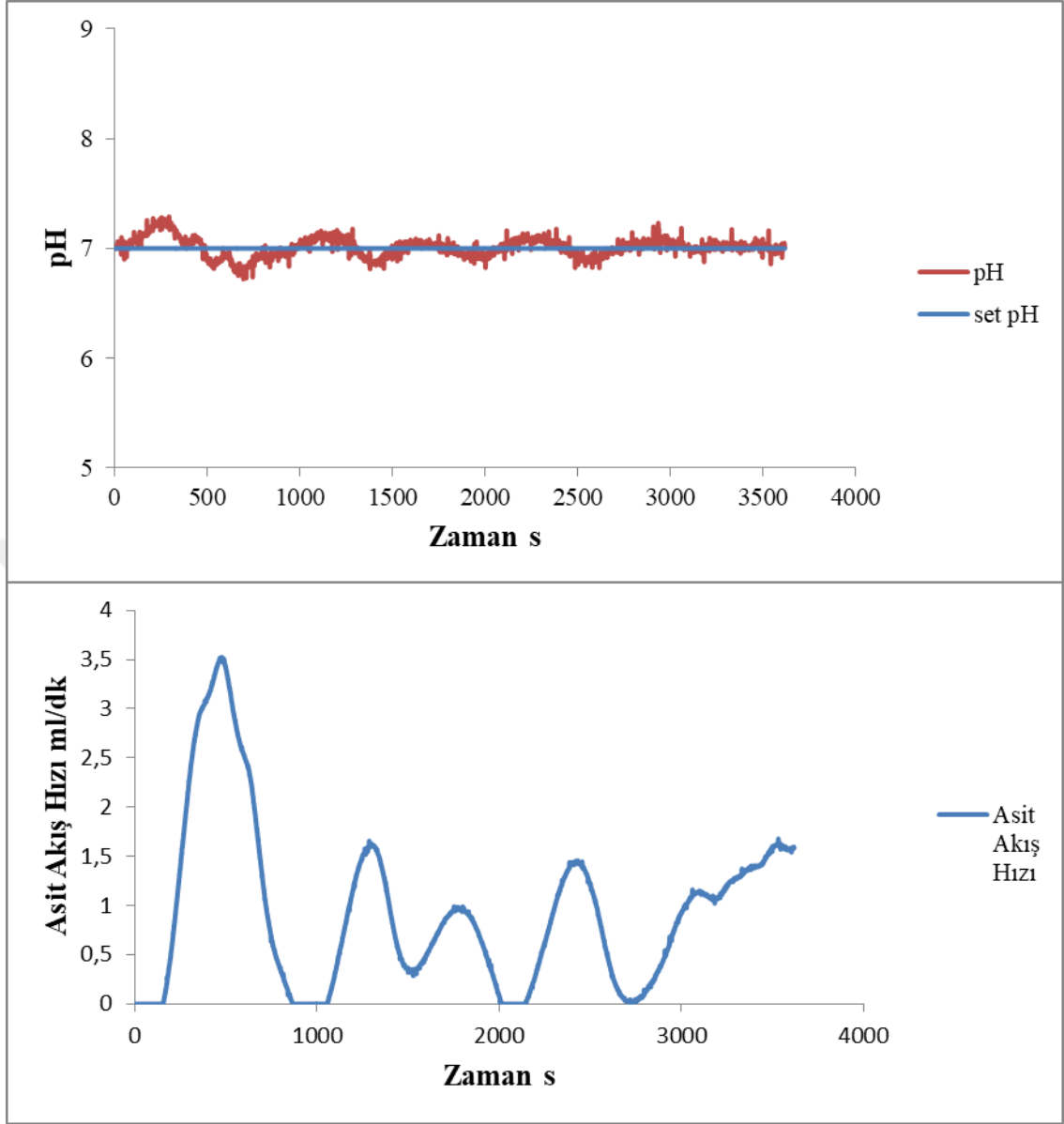
Şekil 13 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75, pH 7 ve akım şiddeti 1,75 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



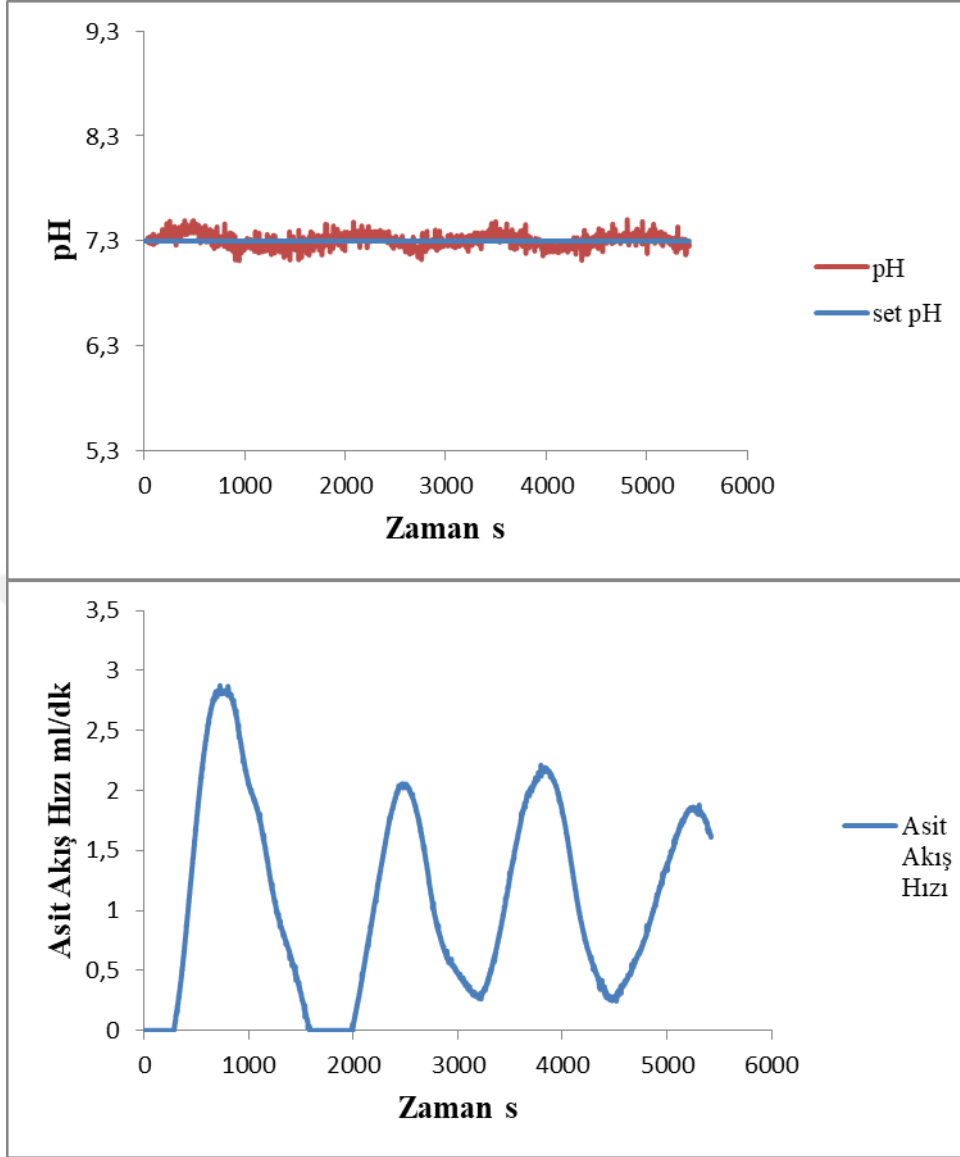
Şekil 14 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 2,5, pH 5 ve akım şiddeti 1,75 A için % 10 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



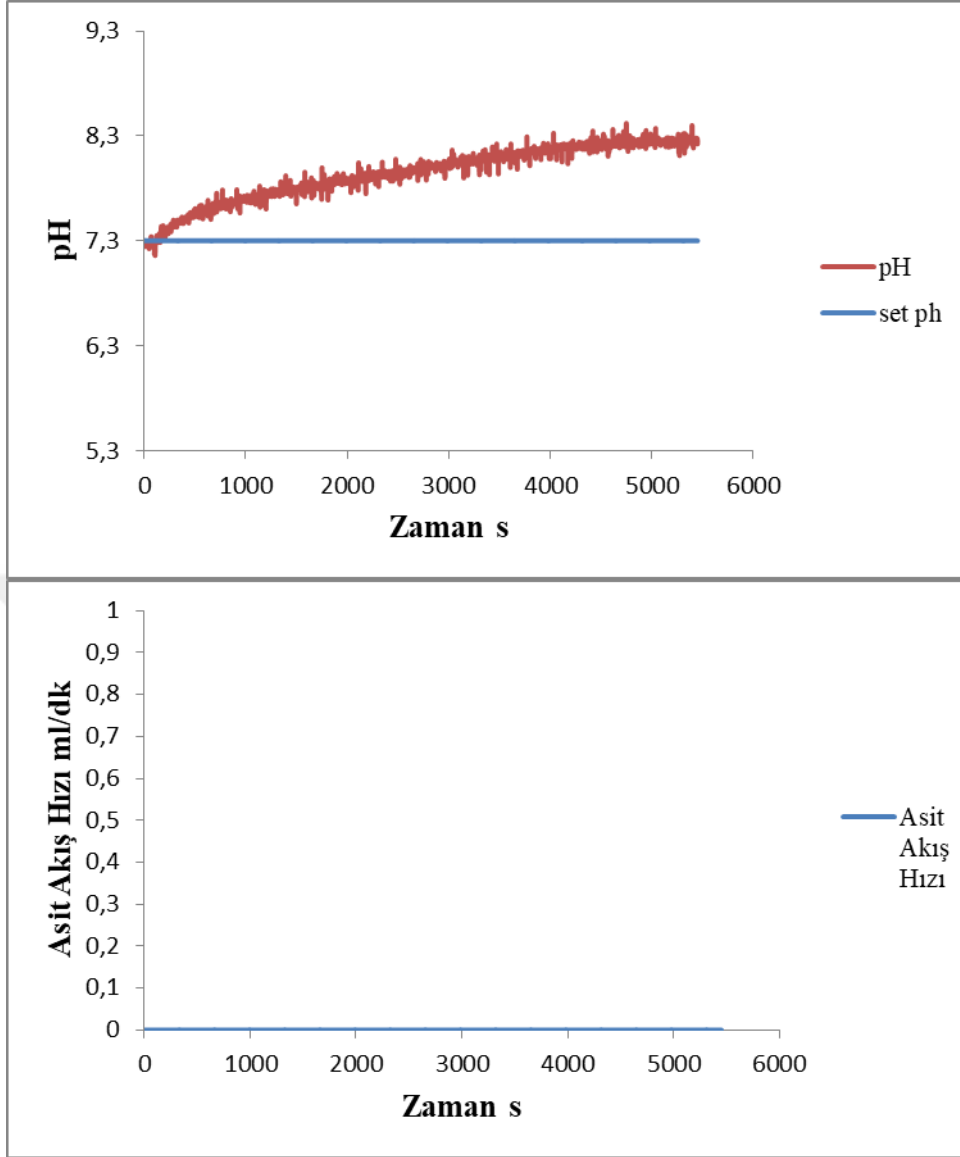
Şekil 15 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75, pH 5 ve akım şiddeti 1 A için % 10 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



Şekil 16 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 1,75, pH 7 ve akım şiddeti 4,5 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



Şekil 17 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 2,1, pH 7,30 ve akım şiddeti 4,5 A için % 1 H_2SO_4 asit derişiminde yapılan PI kontrol deneyi



Şekil 18 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 2,1, pH 7,30 ve akım şiddeti 4,5 A koşullarında yapılan kontrolsüz deney

EK 3 Yapılan Deneylere Ait Giderim ve Maliyet Tablosu

Çalışma	Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃ (g/g)	pH (-)	Akım Şiddeti (A)	Başlangıç Bor Derişimi (g/L)	Kimyasal Çöktürme Sonrası Bor Derişimi (mg/L)	Elektrokogülasyon Sonrası Bor Derişimi (mg/L)	Kimyasal Çöktürme % Giderim	Elektrokogülasyon % Giderim	% Toplam Giderim	Güç Tüketime (kwh/m ³)	Enerji Maliyet (\$/kWh)	Harcanan Alüminyum elektrot Miktarı (kg/m ³)	Al Plaka Maliyet (\$/m ³)	Ca(OH) ₂ Miktarı (kg/m ³)	Ca(OH) ₂ Maliyet (\$/m ³)	Toplam Maliyet (\$/m ³)
1	2,50	7,00	1,00	3,99	562	485	85,95	13,59	87,86	1,50	0,08	0,34	1,01	32,13	3,21	4,29
2	1,00	7,00	2,50	3,99	1488	1143	62,76	23,08	71,35	5,00	0,25	0,84	2,52	12,85	1,29	4,05
3	2,50	9,00	1,75	4,01	627	528	84,37	15,65	86,82	3,15	0,16	0,59	1,76	32,25	3,23	5,15
4	1,75	9,00	1,00	4,02	636	578	84,14	9,40	85,63	1,50	0,08	0,34	1,01	22,63	2,26	3,35
5	1,00	5,00	1,75	4,02	1444	1367	64,13	5,28	66,03	3,15	0,16	0,59	1,76	12,95	1,30	3,22
6	1,00	7,00	1,00	4,01	1454	1155	63,72	20,60	71,19	1,50	0,08	0,34	1,01	12,90	1,29	2,37
7	1,75	5,00	2,50	4,05	522	528	87,10	-1,04	86,96	5,00	0,25	0,84	2,52	22,82	2,28	5,05
8	1,00	9,00	1,75	4,04	1488	1121	63,19	24,54	72,22	3,15	0,16	0,59	1,76	13,00	1,30	3,22
9	1,75	7,00	1,75	4,03	544	447	86,49	18,00	88,92	3,15	0,16	0,59	1,76	22,70	2,27	4,19
10	1,75	7,00	1,75	4,01	562	469	86,00	16,50	88,31	3,15	0,16	0,59	1,76	22,58	2,26	4,18
11	1,75	9,00	2,50	4,01	637	500	84,11	21,37	87,51	5,00	0,25	0,84	2,52	22,59	2,26	5,03
12	2,50	7,00	2,50	4,04	572	472	85,86	17,14	88,29	5,00	0,25	0,84	2,52	32,55	3,26	6,02
13	1,75	7,00	1,75	4,01	556	463	86,15	16,67	88,46	3,15	0,16	0,59	1,76	22,59	2,26	4,18
14	2,50	5,00	1,75	4,00	543	522	86,39	4,00	86,94	3,15	0,16	0,59	1,76	32,20	3,22	5,14
15	1,75	5,00	1,00	4,07	572	540	85,96	5,71	86,76	1,50	0,08	0,34	1,01	22,94	2,29	3,38
16	1,75	7,00	4,50	3,97	605	391	84,78	35,14	90,12	13,05	0,65	1,51	4,53	22,37	2,24	7,42
OPT-1 (Kontrollü)	2,12	7,30	4,50	4,01	615	314	84,65	38,94	92,05	13,05	0,65	1,51	4,53	27,35	2,73	7,92
OPT-2 (Kontrolsüz)	2,12	7,30	4,50	4,01	615	562	84,65	20,35	85,92	13,05	0,65	1,51	4,53	27,35	2,73	7,92

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Çağlar ATEŞ

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 23.07.1989

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : İbn-i Sina Lisesi (2006)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği
Bölümü (2012)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü 2015-devam ediyor

(SCI) Yayınlar

Bilen, M., Ateş, Ç. ve Bayraktar, B. 2018 Yanıt yüzey yöntemi ile bir bor fabrikası atık suyu kimyasal arıtma sürecinde optimum koşulların belirlenmesi. Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 33(1); 267-278.

Yıldız, N., Ateş, Ç., Yılmaz, M., Demir, D., Yıldız, A. and Çalimli, A. 2014. Investigation of lichen based green synthesis of silver nanoparticles with response surface methodology. Green Processing and Synthesing, 3(4); 259-270