

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BOR CEVHERİ YIKAMA ATIK SUYUNDAN ÇÖKTÜRME VE  
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMLERİ İLE BORUN GİDERİMİ VE  
GERİ KAZANIMI**

**Gülşah KOÇYİĞİT CANDAR**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2018**

**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ ONAYI

Gülşah KOÇYİĞİT CANDAR tarafından hazırlanan “**Bor Cevheri Yıkama Atık Suyundan Çöktürme ve Elektrokoagülasyon Yöntemleri ile Borun Giderimi ve Geri Kazanımı**” adlı tez çalışması 01/11/2018 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. Zehra ZEYBEK  
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



### Jüri Üyeleri:

**Başkan:** Prof. Dr. Metin GÜRÜ  
Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



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



**Üye** : Prof. Dr. Zehra ZEYBEK  
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.

01/11/2018



Gülşah KOÇYİĞİT CANDAR

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BOR CEVHERİ YIKAMA ATIK SUYUNDAN ÇÖKTÜRME VE ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMLERİ İLE BORUN GİDERİMİ VE GERİ KAZANIMI

Gülşah KOÇYİĞİT CANDAR

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zehra ZEYBEK

Bu çalışmada, endüstriyel atık sulardan, kimyasal çöktürme (KÇ) ve elektrokoagülasyon (EK) yöntemleri ile bor giderimi ve hidrotermal mineralizasyon (HM) yöntemi ile geri kazanımı çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda, bor giderimleri potansiyometrik yöntemle belirlenerek pH, çöktürücü miktarı, deney süresi, akım yoğunluğu ve iletkenlik gibi giderime etki eden faktörler Design Expert 7.0 programı işletilerek Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) metodu ile optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

KÇ prosesinde, pH 10.5 değerinde ve 2 g/L alümin miktarında % 70.03 bor giderim verimi elde edilmiştir. pH 11.5 değerinde ve 2 g/L demir klorür çöktürücüsü kullanıldığında bor giderim verimi % 73.63'tür. Demir sülfat heptahidrat kullanıldığında pH 10.5 ve 2 g/L çöktürücü ile % 67.12 bor giderim verimi elde edilmiştir.

EK prosesinde ise alüminyum (Al) ve demir (Fe) elektrotlar kullanılarak arıtma işlemi yapılmıştır. Al elektrot ile pH 9, akım şiddeti 0.6 A, iletkenlik 9.5 mS/cm değerinde ve 40 dakika süre yapılan deney sonucu % 61.74 bor giderim verimi elde edilmiştir. Fe elektrot ile pH 11, akım şiddeti 0.8 A, iletkenlik 12 mS/cm değerinde ve 20 dakika süre ile yapılan deney sonucu % 69.80 bor giderim verimi elde edilmiştir.

EK prosesinde, kazanç değerleri Cohen-Coon yöntemi ile hesaplanarak, PID ile pH kontrol deneyleri yapılmıştır. pH değerinin set noktasına hızlı ulaştığı ve hata performans kriterlerinin düşük olduğu gözlenmiştir.

Çöktürme prosesleri sonucunda elde edilen çökeltilerden, hidrotermal mineralizasyon yöntemi ile bor geri kazanımı çalışmaları yapılmıştır. XRD ve SEM yöntemleri ile analizlenerek, Al elektrot ile en yüksek bor giderim verimi elde edilen çökeltiden, NaB(OH)<sub>4</sub> olarak geri kazanım sağlandığı tespit edilmiştir.

**Kasım 2018, 140 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Bor, bor giderimi, pH kontrol, elektrokoagülasyon, kimyasal çöktürme, endüstriyel atıksu, PID, SEM, XRD.

## ABSTRACT

Master Thesis

### BORON REMOVAL AND RECOVERY FROM INDUSTRIAL WASTEWATER BY USING CHEMICAL COAGULATION AND ELECTROCOAGULATION METHODS

Gülşah KOÇYİĞİT CANDAR

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

Supervisor: Prof.Dr. Zehra ZEYBEK

In this study, boron removal and recovery with hydrothermal mineralization (HM) method were carried out by chemical coagulation (CC) and electrocoagulation (EC) methods from industrial wastewater. As a result of the studies, boron removal was determined by potentiometric method, pH, precipitator amount, experimental time, current density and conductivity factors affecting the removal of the Design Expert 7.0 program was run by the Response Surface Methodology (RSM) method optimization studies were made.

In the CC process, the boron removal efficiency of 70.03 % at pH 10.5 and 2 g/L was obtained. Boron removal efficiency is 73.63 % at pH 11.5 and 2 g/L with iron chloride precipitator. When iron sulphate heptahydrate was used, it was obtained 67.12 % boron removal efficiency with pH 10.5 and 2 g/L precipitator.

In the EC process, aluminum (Al) and iron (Fe) electrodes were used for treatment. With the Al electrode, pH 9, the current intensity of 0.6 A, the conductivity of 9.5 mS/cm and 40 minutes duration of the experiment result was obtained 61.74 % boron removal efficiency was obtained. Fe electrode pH 11, current intensity of 0.8 A, conductivity of 12 mS/cm and 20 minutes of the result of the experiment as a result of 69.80 % boron removal efficiency was obtained.

In the EC process, the gain values were calculated by Cohen-Coon method and pH control experiments were performed with PID. It was observed that the pH value reached the set point rapidly and the error performance criteria were low.

As a result of precipitation processes, boron recovery by HM method has been studied. It was determined by XRD and SEM methods that the highest boron removal efficiency obtained with Al electrode was recovered as  $\text{NaB}(\text{OH})_4$ .

**November 2018, 140 pages**

**Key Words:** Boron, boron removal, pH control, electrocoagulation, chemical coagulation, industrial wastewater, PID, SEM, XRD.

## TEŞEKKÜR

Öncelikle, yüksek lisans çalışmalarımnda her konuda destek ve bilgilerini benden esirgemeyen, birçok alanda tecrübe edinme fırsatını bana sunan ve güvenen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Zehra ZEYBEK (Ankara Üniversitesi)'e teşekkür ediyorum; saygı ve sevgilerimi sunuyorum. Ayrıca bilgi ve tecrübelerini paylaşan ve araştırma laboratuvarlarını bana açarak, bor giderim verimlerini potansiyometrik yöntemle hesaplamamda yardımcı olan sevgili ETİMADEN çalışanlarına, endüstriyel atık su temin etmemi sağlayan ve çalışmalarımnda bana destek olan canım ablam Nilüfer TURGUTALP'e, bana hayat veren daima arkamda olan desteğim canım anneme, yol arkadaşım, hayattaki en büyük şansım canım eşime, göz bebeğim birtanecik oğluma ve ahlaklı, düzgün, titiz çalışmayı, çalışmaktan mutluluk duymayı, en önemlisi iyi insan olmayı öğreten, eğitim hayatıma verdiği önem ile beni bu günlere getiren canım babama teşekkürü borç bilirim.

Gülşah KOÇYİĞİT CANDAR  
Ankara, Kasım 2018

## İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	vi
SİMGELER DİZİNİ .....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xvi
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	5
3. KURAMSAL TEMELLER.....	17
3.1 Bor (B).....	17
3.2 Bor Mineralleri.....	19
3.2.1 Kristal su içeren bor mineralleri .....	19
3.2.2 Bileşik boratlar (Hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile) .....	20
3.2.3 Borik Asit .....	20
3.2.4 Susuz boratlar .....	20
3.2.5 Borofluoritler.....	21
3.2.6 Borosilikat mineralleri.....	21
3.2.7 Turmalin grubu mineraller .....	21
3.3 Ticari Bor Mineralleri .....	22
3.4 Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları .....	22
3.4.1 Savunma sanayii.....	22
3.4.2 Cam sanayii .....	22
3.4.3 Cam elyafı .....	23
3.4.4 Optik cam elyafı .....	23
3.4.5 Seramik sanayii .....	23
3.4.6 Temizleme ve beyazlatma sanayii.....	24
3.4.7 Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler .....	24
3.4.8 Tarım.....	24
3.4.9 Metalurji .....	25
3.4.10 Nükleer uygulamalar .....	25
3.4.11 Enerji depolama .....	25
3.4.12 Atık temizleme .....	26
3.4.13 Yakıt .....	26
3.4.14 Sağlık .....	26
3.4.15 Bitki öldürücüler .....	27
3.4.16 Böcek öldürücüler .....	27
3.4.17 Diğer kullanım alanları.....	27
3.5 Borun Kimyasal Özellikleri.....	28
3.6 Borun Sulu Ortamda Fizikokimyasal Özellikleri .....	31
3.7 Borik Asit ( $H_3BO_3$ ).....	32
3.8 Bor Oksit ( $B_2O_3$ ).....	34
3.9 Boratlar .....	34
3.10 Doğada Bor Elementi.....	35

3.10.1 Litosferde bor .....	35
3.10.2 Hidrosferde bor .....	35
3.11 Bor Giderim Yöntemleri.....	36
3.11.1 İyon değişimi metodu .....	36
3.11.2 Ters osmoz metodu .....	37
3.11.3 Adsorpsiyon metodu .....	37
3.11.4 Koagülasyon metodu.....	38
3.11.4.1 Kimyasal Çöktürme (KÇ) Prosesi .....	39
3.11.4.2 Elektrokoagülasyon (EK) prosesi .....	42
3.11.4.2.1 Elektrokoagülasyon prosesinde yükseltgenme- indirgenme reaksiyonları. ....	43
3.11.4.2.2 Elektrot potansiyelleri .....	47
3.11.4.2.3 Elektrokoagülasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları.....	48
3.11.4.2.4 Elektrokoagülasyon prosesini etkileyen faktörler.....	49
3.12 İstatistiksel Deney Tasarımları .....	51
3.12.1 Design Expert (DE) 7.0.0 paket programı .....	53
3.12.2 Cevap yüzey yöntemi .....	54
3.12.3 Optimizasyon tanımı ve sayısal optimizasyon .....	55
3.13 Proses Kontrol ve Proses Kontrol Sistemleri .....	55
3.13.1 PID kontrol edici .....	56
3.13.2 PID kontrol edicilerin parametrelerini belirleme yöntemleri.....	58
3.14 Borun Geri Kazanımı .....	60
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	62
4.1 Deney Sistemi.....	62
4.1.1 EK deney düzeneği ve deneysel çalışma.....	62
4.1.1.1 MATLAB simulink programı .....	64
4.1.2 Kimyasal koagülasyon deney sistemi ve deneysel çalışma .....	66
4.2 Kullanılan Atık Suyun Özellikleri .....	69
4.3 Atık Suyun Analizinde Kullanılan Potansiyometrik Yöntem.....	70
4.4 Bor Geri Kazanımı .....	71
5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	74
5.1 Kimyasal Çöktürme Deneyleri.....	74
5.1.1 Alüminyum sülfat ile yapılan kimyasal çöktürme deney sonuçları .....	75
5.1.2 Demir sülfat ile yapılan kimyasal çöktürme deney sonuçları .....	78
5.1.3 Demir klorür ile yapılan kimyasal çöktürme deney sonuçları .....	81
5.2 Elektrokimyasal Çöktürme Deneyleri .....	85
5.2.1 Al elektrot ile yapılan elektrokoagülasyon deney sonuçları.....	87
5.2.2 Fe elektrot ile yapılan elektrokoagülasyon deney sonuçları .....	92
5.3 Bor Geri Kazanımı Analiz Sonuçları .....	97
5.4 pH Kontrollü Bor Giderim Çalışmaları.....	106
5.5 İşletme Maliyeti .....	109
6. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	111
KAYNAKLAR .....	114
EKLER.....	120
EK 1 Endüstriyel Atıksuyun $AlSO_4$ Koagülantı ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi.....	121
EK 2 Endüstriyel Atıksuyun $FeSO_4$ Koagülantı ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi.....	123



<b>EK 3 Endüstriyel Atıksuyun FeCl<sub>3</sub> Koagülantı ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi.....</b>	<b>125</b>
<b>EK 4 Endüstriyel Atıksuyun Al Elektrot Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi.....</b>	<b>127</b>
<b>EK 5 Endüstriyel Atıksuyun Fe Elektrot Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi.....</b>	<b>130</b>
<b>EK 6 Kimyasal Koagülasyonda Teorik Olarak Hesaplanan Sonuçlarla Deney Verilerinin Karşılaştırılması .....</b>	<b>133</b>
<b>EK 7 Elektrokoagülasyonda Teorik Olarak Hesaplanan Sonuçlarla Deney Verilerinin Karşılaştırılması .....</b>	<b>135</b>
<b>EK 8 Kimyasal Koagülasyon Prosesinin İşletme Maliyetleri .....</b>	<b>136</b>
<b>EK 9 Elektrokoagülasyon Prosesinin İşletme Maliyetleri.....</b>	<b>137</b>
<b>EK 10 Ürün Birim Fiyatları .....</b>	<b>139</b>
<b>EK 11 Cohen-Coon Parametrelerinin Hesaplanması.....</b>	<b>140</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>141</b>



## SİMGELER DİZİNİ

Al	Alüminyum
Al(OH) <sub>3</sub>	Alüminyum Hidroksit
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .18 H <sub>2</sub> O	Alüm, Alüminyum Sülfat
B	Bor
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bor Oksit
Ca	Kalsiyum
CaCl <sub>2</sub>	Kalsiyum Klorür
Ca(OH) <sub>2</sub>	Kalsiyum Hidroksit
CuOB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	Hidratlanmış Bakır Metaborat
Fe	Demir
FeCl <sub>3</sub>	Demir Klorür
Fe(OH) <sub>3</sub>	Demir Hidroksit
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O	Demir Sülfat Heptahidrat
HCl	Hidrojen Klorür
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen Peroksit
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Borik Asit
KCl	Potasyum Klorür
Na	Sodyum
NaCl	Sodyum Klorür
NaOH	Sodyum Hidroksit
NaBO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	Sodyum Perborat
NaB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> .5H <sub>2</sub> O	Sodyum Pentaborat
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sodyum Sülfat

### Kısaltmalar

A	Amper
AA	Aktif Anot Yüzey Alanı
ANOVA	Analysis of Variance (Varyans Analizi)
CYY	Cevap Yüzey Yöntemi
DC	Doğru Akım

DE	Design Expert
EK	Elektrokoagülasyon
$F_s$	Faraday Sabiti
HM	Hidrotermal Mineralizasyon
I	Akım Şiddeti
J	Akım Yoğunluğu
KÇ	Kimyasal Çöktürme
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
M	Faktör Sayısı
$M_A$	Molekül Ağırlığı
mA	Mili Amper
MKT	Merkezi Kompozit Tasarım
N	Transfer Olan Elektron Sayısı
PE	Polielektrolit
PID	Oransal-Integral-Türevsel Kontrol Edici
ppm	Parts Per Million (Milyonda Bir)
$R^2$	Determinasyon Katsayısı
$r(t)$	Set Noktası
$r_1, r_2$	[0,1] Aralığında Alınan Rasgele Sayılar
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
$\tau_d$	Ölü Zaman
$U(t)$	Giriş Değişkeni
XRD	X-ray Diffraction (X ışını Kırınım Cihazı)
$Y(t)$	Çıkış Değişkeni
q	Elektrik Miktarı
$\tau$	Sistemin Zaman Sabiti
$\tau_p$	Oransal Parametre
$\tau_i$	İntegral Parametre
$\tau_D$	Türevsel Parametre

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 pH'ın bir fonksiyonu olarak $H_3BO_3/H_2BO_3$ dağılımı .....	28
Şekil 3.2 $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ anyonlarının 10 °C ve 35 °C'de dağılımları .....	29
Şekil 3.3 a) $\alpha$ -rombohedral b) $\beta$ -rombohedral .....	30
Şekil 3.4 a) $\alpha$ -hegzagonal b) $\beta$ -hegzagonal .....	31
Şekil 3.5 Düzlemsel üçgen geometrisine sahip olan $H_3BO_3$ .....	32
Şekil 3.6 Kolloidlerin etkileşim enerjileri.....	39
Şekil 3.7 Kimyasal koagülasyon yönteminin şematik gösterimi .....	41
Şekil 3.8 Polielektrolit ile yumaklaştırma mekanizması şematik gösterimi .....	41
Şekil 3.9 EK sisteminde meydana gelen dönüşümler .....	44
Şekil 3.10 Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi .....	45
Şekil 3.11 Al elektrot kullanılan EK prosesinde dönüşümler .....	45
Şekil 3.12 Sulu ortamda oluşan demir kompleksleri ve pH ilişkisi .....	47
Şekil 3.13 PID kontrol eğrisi.....	56
Şekil 3.14 PID geri beslemeli kontrol sistemi blok diyagramı .....	57
Şekil 3.15 Reaksiyon eğrisi.....	59
Şekil 4.1 EK deney düzeneği .....	63
Şekil 4.2 EK prosesi reaktörü.....	63
Şekil 4.3 Matlab simulink programı .....	65
Şekil 4.4 Kimyasal koagülasyon jar testi deney düzeneği .....	66
Şekil 4.5 $FeSO_4$ koagülantı ile yapılan deneyler sonucunda oluşan çamur .....	69
Şekil 4.6 Çöktürme prosesleri sonucu elde edilen çamurlar .....	72
Şekil 4.7 SEM analiz cihazı .....	73
Şekil 5.1 Alüminyum sülfat ile bor giderim grafikleri.....	77
Şekil 5.2 Demir sülfat ile bor giderim grafikleri.....	80
Şekil 5.3 Demir klorür ile bor giderim grafikleri.....	83
Şekil 5.4 Al elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 3 boyutlu yüzey grafiği (süre&pH) .....	89
Şekil 5.5 Al elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 2 boyutlu kontur grafiği (süre&pH).....	89
Şekil 5.6 Al elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 3 boyutlu yüzey grafiği (süre&akım) .....	90
Şekil 5.7 Al elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 2 boyutlu kontur grafiği (süre&akım) .....	90

Şekil 5.8 Al elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 2 boyutlu kontur grafiği (süre&iletkenlik) .....	91
Şekil 5.9 Al elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 3 boyutlu yüzey grafiği (süre&iletkenlik).....	91
Şekil 5.10 Fe elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 2 boyutlu kontur grafiği (süre&pH) .....	94
Şekil 5.11 Fe elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 3 boyutlu yüzey grafiği (süre&pH) .....	94
Şekil 5.12 Fe elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 2 boyutlu kontur grafiği (süre&akım) .....	95
Şekil 5.13 Fe elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 3 boyutlu yüzey grafiği (süre&akım) .....	95
Şekil 5.14 Fe elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 2 boyutlu kontur grafiği (süre&iletkenlik) .....	96
Şekil 5.15 Fe elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 3 boyutlu yüzey grafiği (süre&iletkenlik) .....	96
Şekil 5.16 FeCl <sub>3</sub> ile kimyasal çöktürme sonucu oluşan çamurun elementel analizi (SEM-EDX analizi) .....	98
Şekil 5.17 Fe elektrot ile elektrokoagülasyon sonucu oluşan çamurun elementel analizi (SEM-EDX analizi) .....	99
Şekil 5.18 Al elektrot ile elektrokoagülasyon sonucu oluşan çamurun elementel analizi (SEM-EDX analizi) .....	100
Şekil 5.19 Hidrotermal mineralizasyon sonrası XRD sonuçları (FeCl <sub>3</sub> ile KÇ).....	101
Şekil 5.20 Hidrotermal mineralizasyon sonrası XRD sonuçları (Fe elektrot ile EK)...	102
Şekil 5.21 Hidrotermal mineralizasyon sonrası XRD sonuçları (Al elektrot ile EK)...	103
Şekil 5.22 Hidrotermal mineralizasyon sonrası XRD sonuçları .....	104
Şekil 5.23 FeCl <sub>3</sub> ile KÇ prosesi SEM görüntüleri.....	104
Şekil 5.24 Fe elektrot ile EK prosesi SEM görüntüleri.....	105
Şekil 5.25 Al elektrot ile EK prosesi SEM görüntüleri.....	106
Şekil 5.26 Al elektrot pH&zaman PID kontrol grafiği .....	107
Şekil 5.27 Al elektrot asit akış hızı&zaman grafiği .....	107
Şekil 5.28 Fe elektrot pH&zaman PID kontrol grafiği .....	108
Şekil 5.29 Fe elektrot asit akış hızı&zaman grafiği .....	108

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Bor elementinin özellikleri .....	18
Çizelge 3.2 Borik asitin karakteristik özellikleri .....	33
Çizelge 3.3 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 'ün çeşitli sıcaklıklardaki çözünürlüğü.....	33
Çizelge 4.1 Al elektrot ile elektrokoagülasyon deney tasarımı .....	64
Çizelge 4.2 Fe elektrot ile elektrokoagülasyon deney tasarımı .....	64
Çizelge 4.3 Kimyasal çöktürme deney tasarımı .....	68
Çizelge 4.4 Kullanılan atıksuyun özellikleri .....	69
Çizelge 5.1 Kimyasal koagülasyon deneylerinde kullanılan işletim parametreleri ve çalışma aralıkları.....	74
Çizelge 5.2 Alüm optimizasyon deneyleri için oluşturulan giriş değerleri ve % bor giderimi .....	76
Çizelge 5.3 Demir sülfat optimizasyon deneyleri için oluşturulan giriş değerleri ve % bor giderimi.....	79
Çizelge 5.4 Demir klorür optimizasyon deneyleri için oluşturulan giriş değerleri ve % bor giderimi.....	82
Çizelge 5.5 Kimyasal çöktürme deneyleri CYY ile optimizasyonu.....	84
Çizelge 5.6 Tekrar deneyleri sonucunda elde edilen bor giderim verimleri.....	85
Çizelge 5.7 Al elektrot deney işletim parametreleri .....	86
Çizelge 5.8 Fe elektrot deney işletim parametreleri .....	86
Çizelge 5.9 Al elektrot deney sonuçları.....	87
Çizelge 5.10 Fe elektrot deney sonuçları.....	92
Çizelge 5.11 Elektrokoagülasyon deneyleri CYY ile optimizasyonu .....	97
Çizelge 5.12 Elektrokoagülasyon deneyleri optimizasyon ve kontrol deneyleri sonuçları.. .....	109
Çizelge 5.13 Elektrokoagülasyon yöntemi proses kontrolünde hata performans kriterleri. ....	109
Çizelge 5.14 Kimyasal çöktürme ve elektrokoagülasyon sistemleri işletim maliyetleri.....	110

## 1. GİRİŞ

Bor, periyodik tablonun beşinci elementidir ve atomik kütlesi 10.81'dir. 3A grubunun en elektronegatif elementidir. Borun  $B^{10}$  ve  $B^{11}$  olmak üzere iki kararlı izotopu vardır ve doğal ortamda % 18.83 oranında kütle numarası 10 olan bor ile % 81.17 oranında kütle numarası 11 olan bor içerir. Borun kimyasal özellikleri çoğunlukla ametallere benzer. Bor tabiatta serbest halde bulunmaz, bileşiklerden elde edilen bor ise iki farklı şekilde olabilir, ilki parlak ve siyah renkli sert yapıda; ikincisi amorf halde yeşile yakın sarı renkli, kokusuz ve toz haldeki bordur. Tabiatta en fazla rastlanan bor bileşikleri borun sodyum ve kalsiyumlu tuzları ve borik asittir. Bor mineralleri bileşimlerinde bulunan sodyum, kalsiyum, magnezyum gibi metallerin bileşikteki oranlarına, kristal yapısına ve içerdikleri su miktarına göre adlandırılmaktadırlar. 200 çeşitten fazla bor minerali olmasına rağmen ticari değeri olan ve geniş bir alanda yararlanılabilen, bor minerali birkaç tanedir (Kochkodan vd. 2015).

Bor elementi genellikle doğada borat tuzları veya borik asit halinde bulunur. Boratlar ise  $BO_3$  içeren borik asitin tuzları veya esterleridir. Bu sebeple bor bileşikleri, genellikle içeriklerindeki  $B_2O_3$  miktarlarına göre tanımlanmakta ve fiziksel veya kimyasal özelliklerine göre kullanılmaktadır. Farklı endüstriyel alanlarda kullanılan bor bileşikleri, bor içerikli cevherlerden elde edilmektedir.

Bor bileşikleri eski çağlardan beri bilinmekte ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Mısır ve Mezopotamya uygarlıkları tarafından mumyalama işlemlerinde boraks kullanıldığı, M.Ö.800 yıllarında Çinlilerin porselen cilalamak için kullandığı, Roma İmparatorluğunda gladyatör savaşlarında boraksın arena tabanına serpilerek, antiseptik etkisinden faydalandığı bilinmektedir. Modern bor endüstrisi 13. yy'da boraksın Tibet'ten Avrupa'ya, Marco Polo tarafından getirilmesiyle başlamıştır. İtalya'nın Tuscani bölgesinde sıcak su kaynaklarında 1700'lü yıllarda, Sassolit varlığı bulunduğu anlaşılmıştır. 1830 yılında İtalya'da borik asit üretimine başlanmıştır. Bor ilk defa saf halde Sir Humprey Davy tarafından İngiltere'de elde edilmiştir, eş zamanlı olarak Gay-Lussac ve L.Thenard ise borik asiti yüksek sıcaklıkta demir ile indirgeyerek bor elde etmişlerdir (<http://www.etimaden.gov.tr> 2015b).

Endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliğine 1852 yılında Şili’de başlanmıştır. Türkiye’de bor madenciliği Osmanlı döneminde 1861 yılında bir Fransız şirketi eliyle başlamış, 1887 yılında İngiliz - İtalyan ortak şirketine devredilmiş ve bütün yabancı şirketler 1941 yılında devlet elinde toplanarak, MTA ve Etibank tarafından yapılan aramalar sonucunda, 1951 yılında Bigadiç’te ve 1956’da Emet’te bor yatakları bulunmuş ve Etibank’a devri sağlanmıştır. 1950 yılında Bigadiç’te, 1954’te Mustafa Kemal Paşa’da, 1956’da Emet civarında kolemanit yatakları, aynı dönemde Eskişehir Kırka’daki boraks yatağı keşfedilmiş ve ortaya çıkarılmıştır. Bu dönem zarfında, bor madenleri bireysel üreticiler tarafından da işletilmeye alınmıştır. Yakal Borasit Limited, Borax Consolidated Limited, Bortaş Türk Madencilik Şirketi Türk Boraks Madencilik o yıllarda, bor rezervlerinde üretim yapan başlıca bilinen şirketleridir. Yabancı Sermaye Teşvik Yasası’nın 1954 yılında yenilenmesi ile ‘Borax Consolidated Limited’, ‘Türk Boraks Madencilik A.Ş.’ adını alarak yeni yatakların da işletme hakkını almış ve faaliyetlerini sürdürmüştür. Etibank ilk bor ihracatını 1958 yılında gerçekleştirerek, dünya pazarına girmiştir. 1968 yılında Bakanlar Kurulu kararı sonrasında yabancı şirketlerin imtiyazları devredilmiş ve bor madenleri Etibank ve yerli şirketler tarafından işletilmeye devam etmiştir (<http://www.etimaden.gov.tr> 2015a).

Bor mineralinin işlenmesiyle ana maddeleri olan boraks ve borik asit elde edilir. Üstün özellikleri nedeniyle dünyada en çok kullanılan elementlerden biri olmakla birlikte, kullanım alanlarında tüketimin hızla artışı, kullanım alanlarının çeşitlenmesi ile borun önemi her geçen yıl artmaktadır. Bor bileşikleri başlıca cam, seramik, temizlik ve yanmayı önleyen maddeler, sağlık ve ilaç sektörü, metalurji, kimya, beyazlatıcı madde, tarım, enerji depolama, atık temizleme, pigment ve kurutucu maddeler ve nükleer uygulamalar için kullanılmaktadır.

Bor, bitkiler için gerekli bir mikro besin elementi olmanın yanı sıra, gerekli tüm besin elementleri içerisinde, eksiklik belirtilerine neden olan miktarı ile toksik etki yapan miktarı birbirine en yakın olan tek elementtir (Bilici-Başkan vd. 2014). Pek çok endüstride kullanım alanı bulan bor bileşiklerinin endüstriyel gelişmelere bağlı olarak yüzeysel sularda bulunan derişimi artış göstermektedir.



Türkiye’de içme ve sulama sularını en çok kirleten toksik elementlerin başında bor gelmektedir. Bu nedenle bor giderimi hem insan sağlığı açısından hem de sağlıklı tarım ürünü yetiştirmek açısından oldukça önemlidir. Sulardan bor giderimi için uygulanan temel yöntemler arasında iyon değişimi, ultrafiltrasyon, ters osmoz, adsorpsiyon ve koagülasyon yöntemleri gelmektedir (Bilici-Başkan vd. 2014).

Elektrokoagülasyon (EK) prosesi en basit anlamıyla, suda, askıda ya da çözülmüş halde bulunan kirleticilerin, elektrik akımı ile ortamdan uzaklaştırılması prosesidir. Elektrokimyasal atık su arıtım proseslerini birbirinden ayıran en önemli özellik, kirleticilerin giderimini sağlayan elektrokimyasal prosesin yapılış halidir. Bu durumu belirleyen ana etken ise kullanılan elektrotların fiziksel ve kimyasal özellikleridir. EK’de anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotların kullanılması durumunda, elektrotlar çözünerek çözeltilere  $Al^{3+}$  ve  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  iyonları verilmekte, daha sonra bu iyonlar sulu çözeltilerdeki hidroksil iyonları ile çok az çözünen  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$  ve  $Fe(OH)_2$  formunda metal hidroksitler oluşturmaktadır. EK anında oluşan metal hidroksit çökeleğinin adsorpsiyon özelliği çok yüksektir. EK prosesinde anotta yükseltgenme, katotta indirgenme olmaktadır. EK’nin mekanizması, ortamın kimyasal özelliklerine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal parçacıkların boyutu ve kimyasal türlerinin değişimi gibi parametreler de EK prosesi üzerine etki etmektedir (Ezechi vd. 2015) .

EK’de Fe ve Al en çok tercih edilen ve kullanılmakta olan elektrot malzemesidir. Ucuz, kolay erişilebilir olması ve performansı bu tercihe neden olmaktadır. EK hem ekonomik şartlar hem de çevre açısından öneme sahiptir. Oluşan metal hidroksitlerin, mineral yüzeyine adsorplanma eğiliminin, kimyasal olarak ortama eklenen metal tuzlarına göre çok daha yüksek olması nedeniyle EK etkin bir arıtma teknolojisi olarak değerlendirilmektedir. Elektrokoagülasyonun gerçekleştirildiği reaktörler hem basit sistemler olup hem de istenilen boyutlarda tasarlanabilmektedir, işletimi kolaydır, başlangıç ve işletim maliyetleri düşüktür, uygulamada ortama ayrıca kimyasal ilavesi yapılmamaktadır, düşük akım ile küçük kolloidal parçalar bile etkin bir şekilde stabilize edilebilmektedir. Çamur oluşumu en düşük seviyededir ve kararlı bir yapıdadır. Aynı zamanda çamur metal oksitleri/hidroksitleri içermesi nedeniyle kolay

çöker ve susuzlaştırılması kolay olur. Elektroliz sırasında açığa çıkan gaz kabarcıkları flotasyonu hızlandırmaktadır. EK uygulamasında en küçük yüklü parçacıklar bunların hareket etmesine neden olan elektrik alan sayesinde çökme eğilimi gösterdiğinden, bu arıtma yöntemi kolloidal parçacıkların etkin bir şekilde giderimini sağlamaktadır.

Kimyasal koagülasyon yöntemi ise genel olarak, atık su içinde askıda veya kolloidal yapıda bulunan safsızlıkların giderilmesi için kullanılan bir arıtım yöntemi olup; çökeltme tanklarına belirli bir miktar koagülant katılarak askıdaki safsızlıkların çökmesi prensibine dayanır (Yılmaz vd. 2007). Çöktürme, temel olarak ilave edilen kimyasal maddelerin kirletici maddeyi sürüklemesi esasına dayanır. Koagülant olarak kullanılan başlıca kimyasallar; alüminyum sülfat, alüminyum klorür, demir klorür ve demir sülfat heptahidrattır. Çöktürme işlemi suyun yumuşatılmasında kullanılacağı gibi, ağır metal ve toksik maddelerin de giderimi için de kullanılabilir. Koagülasyon işlemi kolaylaştırıcı olarak polielektrolit maddeler kullanılır. Polielektrolitler; anyonik, kationik ve poliamfolit yapıdadırlar.

Bu çalışmada; endüstriyel atık sulardan bor gideriminin, elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri kullanılarak, pH, akım yoğunluğu, deney süresi, iletkenlik, koagülant cinsi ve dozajı parametrelerinin bor giderim verimine etkisi incelenmiş ve prosesler için en uygun koşulların bulunması amaçlanmıştır.

Etimaden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç Tesislerinin atık su toprak havuzundan alınan 10.56 g/L B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi yüksek konsantrasyondaki atık suyun elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri kullanılarak bor giderim verimliliği incelenmiş ve atık suyun pH, akım yoğunluğu, arıtım süresi, iletkenlik değeri, koagülant miktarı gibi değişkenler ile uygun koşulların belirlenmesi için *Design Expert* programı kullanılarak bir dizi değişkenin sistem yanıtına bakılarak en ideal koşullar tespit edilmiştir. Çöktürme prosesleri sonucunda elde edilen çökeltilerden, hidrotermal mineralizasyon yöntemi ile bor geri kazanımı çalışmaları yapılmış, SEM ve XRD analiz yöntemleri ile çökeltilerden kazanılan bor miktarları tespit edilmiştir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Doğada borik asit ( $H_3BO_3$ ) ve Borat iyonu ( $B(OH)_4^-$ ) formlarında bulunan Bor elementi günümüzde endüstride çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Evsel ve endüstriyel atıkların deşarjıyla önemli su kaynakları olan göller, nehirler, denizler ve yer altı suları kirletilmektedir. Bitkiler için oldukça gerekli bir besin maddesi olan Bor elementinin yüksek derişimlerde bulunması toksik etkiye neden olmaktadır (Bilici-Başkan vd. 2014). Bor endüstrisinin çevreye verdiği zarar ve bu zararın giderimi için yeni ve uygulanabilir yöntemler üzerinde bilim insanları tarafından çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle atık sulardan bor giderimi ve geri kazanımı tekniklerini geliştirmek önemli araştırma konularındandır.

Başkan ve Atalay (2012) yaptıkları çalışmada, içme ve sulama sularında bulunan borun önemi, dünyadaki ve Türkiye'deki bor yatakları, bor mineralleri ve bileşikleri, bor kimyası, borun kullanım alanları, borun sağlık üzerine etkileri, borla ilgili standartlar ve sulardan bor giderimi yöntemleri incelenmiş, özellikle ülkemizdeki içme ve sulama sularında borun oluşumu ve kaynakları araştırılmıştır. Sulardan bor giderimi için uygulanan temel yöntemler arasında çökeltme-koagülasyon, adsorpsiyon, elektrokoagülasyon, iyon değişimi, ters osmoz yöntemleri ve bu yöntemlerin verimleri incelenmiştir. Elektrokoagülasyon yöntemi ile yapılan bir çalışmada bor gideriminde alüminyum, demir ve çinko elektrot denenmiş ve yüksek bor derişimlerinde % 90'ın üzerinde verim elde edildiği görülmüştür. Herhangi bir kimyasal madde ilavesi gerektirmeden oldukça makul bir elektrik enerjisi tüketimi ile (maksimum 0.8 kW saat/m<sup>3</sup>) yüksek bor giderim verimi elde edilmesi laboratuvar ölçekli modellerden tam ölçekli modellere geçiş için umut verici bulunmuştur.

Karakaş vd. (2012) yaptıkları çalışmada, borun endüstriyel atık sulardan kimyasal koagülasyon yöntemi ile giderimi ve bu prosese etki eden çeşitli parametreler incelenmiştir. Denemelerde koagülasyon olarak alüminyum sülfat kullanılmıştır. Bor gideriminde, başlangıç bor derişim, karıştırma hızı, çözeltilinin başlangıç pH'sı ve koagülant maddenin dozajı parametreleri incelenmiştir. Optimum karıştırma hızı için yapılan denemelerde, hızlı karıştırma hızı için 120 dev/dk ve yavaş karıştırma hızı için

30 dev/dak karıştırma hızı olarak seçilmiştir. Kimyasal koagülasyon prosesin etki eden en önemli parametrenin pH olduğu görülmüştür. Çözeltilerin çıkış pH'ları 7-9 arasındaki değerlerde olduğunda bor giderim veriminin en yüksek olduğu görülmüştür. Başlangıç bor derişiminin artışıyla da bor giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Alüminyum sülfatın bor giderimi üzerinde etkin olmadığı ve % 35'lere kadar bor giderilebileceği görülmüştür.

Wolska ve Bryjak (2012) yaptıkları çalışmada, bor elementinin sulu çözeltideki kimyası, insanlar ve diğer canlılar üzerindeki etkileri, borun geri kazanım teknolojileri incelenmiştir. Bor elementinin sulu ortamda borik asit formunda bulunduğu ve 25 °C'de 55 g/L çözünürlükte olduğu tespit edilmiştir. Borik asitin zayıf asit özelliği gösterdiği, pH'ın yükseldikçe çözeltide borat anyonlarının bulunduğu, 1000 mg/L derişimindeki bor çözeltisinde poliborat anyonlarının tespit edildiği belirtilmiştir.

Wang vd. (2014) yaptıkları çalışmada, borun sulu çözeltilerden giderimi çalışmaları incelenmiş; özellikle adsorpsiyon proses, membran proses ve diğer metodlar incelenmiş ve doğadaki bor kirliliğinin giderimi için çözümler sunulmuştur. Bor gideriminde en basit ve ucuz metod olması, düşük derişimli sulara bile giderim sağlanması gibi avantajları ile adsorpsiyon prosesi en elverişli yöntem olarak belirtilmiştir.

Kochkodan vd. (2015) yaptıkları çalışmada, sudaki borun kimyası, doğada borun bulunduğu litosfer ve hidrosfer katmanları, elementel bor eldesi, sudaki borun fizikokimyasal özellikleri, borun organik bileşikler ile yaptığı tepkimeler, içme sularında bor limitleri, sudaki bor miktarının belirlenmesinde kullanılan analiz metodları incelenmiştir.

Ezechi vd. (2015) yaptıkları çalışmada, sentetik olarak farklı derişimlerde hazırlanan atık suyun demir elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon yöntemi ile giderimi ve hidrotermal mineralizasyon ile geri kazanımı amaçlanmıştır. Elde edilen veriler response surface methodology (RSM) yöntemi ile optimize edilmiştir. En yüksek verimi, pH 7, akım yoğunluğu 18.75 mA/cm<sup>2</sup>, 10 mg/L bor derişimi, elektrotlar arası mesafe 0.5 cm ve 60 dakika deney süresi sonucu % 95 verim elde edilmiştir. Elde edilen

veriler ışığında; derişim arttıkça giderimin azaldığı belirlenmiştir. Bunun sebebinin, sisteme verilen belirli miktardaki akım yoğunluğunun, metal iyonlarının bazı özel değerdeki derişimlerinde ortaya çıkıp, yüksek bor derişimlerinde yeterli gelmeyeceği değerlendirilerek, deney süresi artışı ile de giderim veriminin arttığı gözlenmiştir.

Yılmaz vd. (2005) yaptıkları çalışmada, endüstriyel atık suyun, Al elektrot ile elektrokoagülasyon yöntemi ile giderimine etkileyen parametreleri incelemiştir. Akım yoğunluğu, başlangıç bor derişimi, pH, destekleyici elektrolit parametrelerini kullanarak deney tasarımı yapmışlardır. Deney sonuçlarına göre her bir parametrenin giderim verimine etkisi incelenmiştir. Deney verilerine göre, başlangıç bor derişimi arttıkça giderim verimi düşmektedir. İletkenlik için kullanılan elektrolitlerin (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) giderim verimine çok büyük bir etkisi olmadığı her bir elektrolitin yaklaşık değerlerde giderim verimi sağladığı gözlenmiştir. Diğer bir parametre olan pH'nin 8 değerine kadar giderimde artış gösterdiği, fakat pH 10 değerinden sonra da düşüş eğilimine geçtiği gözlenmiştir. Akım yoğunluğunda ise, akım arttıkça giderimin arttığı belirtilmiştir.

Yılmaz vd. (2007) yaptıkları çalışmada, kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon yöntemlerinin giderim verimi üzerine etkilerini incelemiş ve iki yöntem arasında karşılaştırma yapmıştır. Her iki yöntemde de pH, başlangıç bor derişimi ve sıcaklığın giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Elektrokoagülasyon ile optimum koşullarda verim % 94'e kadar çıkabilmişken, kimyasal koagülasyon ile % 24'te kalmıştır. Her iki yöntem için uygun pH değeri 8 olarak belirlenmiştir. Başlangıç bor derişimi arttıkça giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir. Sıcaklığın giderim verimine etkisini incelemek için elektrokoagülasyon yönteminde 283-313 K sıcaklık aralığında çalışılmış ve sıcaklık artışıyla giderim veriminin artış gösterdiği gözlenmiştir. Kimyasal koagülasyon yönteminde 293-353 K sıcaklık aralığında çalışılmış ve yine sıcaklık arttıkça giderim veriminin artış gösterdiği gözlenmiştir. Fakat artış oranının % 17'den % 25'e kadar olduğu göz önünde bulundurularak bu artışın çok yüksek olmadığı belirtilmiştir.

Kartkaningsih vd. (2016) yaptıkları çalışmada, sentetik olarak farklı derişimlerde hazırlanan atık sulardan elektrokoagülasyon yöntemi ile bor giderimi incelenmiştir. Yöntemde Al elektrot kullanılmıştır. Akım yoğunluğu, pH, başlangıç derişimleri parametreleri incelenmiştir. Elektrolit olarak NaCl ile iletkenlik ayarlaması yapılmıştır. pH 8, 2.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda, 180 dakika deney süresi sonucunda % 83 ile en yüksek verime ulaşılmıştır.

Sayiner vd. (2008) yaptıkları çalışmada, sentetik olarak farklı başlangıç derişimlerinde hazırlanan atık sulardan elektrokoagülasyon yöntemi ile bor giderimini incelemişlerdir. Yöntemde Fe ve Al elektrotlar kullanılmıştır ve her iki elektrotun giderim verimine etkisi belirlenmiştir. Deney parametreleri akım yoğunluğu, başlangıç derişimi ve deney süresi olarak belirlenmiştir. Başlangıç derişiminin ve akım yoğunluğunun yüksek olduğu durumda giderimin de yüksek olduğu; bor gideriminin zamana bağlı artış gösterdiği fakat 45-60 dakikalari arasında büyük bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Fe elektrot ile yapılan çalışmalarda verim % 62, Al elektrot ile yapılan çalışmalarda ise % 70 verim elde edilmiştir. Başlangıç derişimi 250 mg/L, 30 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 60 dakika deney süresi sonunda Al elektrot ile yapılan çalışmada en yüksek verimin elde edildiği gözlenmiştir.

Karcıoğlu vd. (2012) yaptıkları çalışmada, endüstriyel atık sulardan kimyasal koagülasyon yöntemi ile bor giderimini incelemişlerdir. Denemelerde koagülant olarak alüminyum sülfat kullanmışlardır. Bor giderimine, başlangıç derişimi, pH, karıştırma hızı, koagülant maddenin cinsi ve dozajı parametreleri incelenmiştir. Kimyasal koagülasyon prosesini etkileyen en önemli parametrenin pH olduğu görülmüştür. Denemeler sonucunda, pH'ya bağlı olarak alüminyum sülfatın giderim verimi üzerine etkin olmadığı ve % 35'lere kadar bor giderilebileceği görülmüştür.

Ezechi vd. (2014) yaptıkları çalışmada, atık sulardan bor gideriminde, Al elektrot kullanılarak, elektrokoagülasyon yöntemi ile geri kazanımında ise hidrotermal mineralizasyon yöntemini incelemişlerdir. Deneysel tasarımlarını Box-Behnken Modeli ile belirlemiş; dene y sonuçlarını response surface methodology (RSM) yöntemi ile optimize etmişlerdir. Deney parametreleri; pH, akım yoğunluğu, başlangıç bor derişimi,

deney süresidir. Sonuçlar göstermiştir ki, artan akım yoğunluğu ve deney süresi ile giderim verimi doğru orantılı olarak artış göstermektedir. Optimum koşullar, pH 6.3, akım yoğunluğu 17.4 mA/cm<sup>2</sup>, başlangıç bor derişimi 10.4 mg/L, 90 dakika deney süresi olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum koşullarda giderim verimi % 97 olarak belirlenmiştir. Termodinamik koşullar incelendiğinde, bor adsorpsiyon mekanizması endotermik özellik göstermektedir. Hidrotermal mineralizasyon yönteminde SEM ve XRD sonuçlarına göre çökeltiden geri kazanılabilecek değerde borat mineralleri (İnyoit, Takadait, Nifontovit) gözlenmiştir.

Garcia-Segura vd. (2017) çalışmalarında elektrokoagülasyon prosesini genel olarak ele almışlar, avantaj ve dezavantajları, yöntemin kullanıldığı endüstriyel alanlar ve verimi gibi değerler ile genel bir bakış açısı sunmuşlardır. Bu çerçevede, atık sulardan organik ve inorganik maddeleri uzaklaştırmak için geliştirilmiş etkili EK teknolojilerinin gözden geçirilmesi ve çevresel koruma üzerine faydaları derlenmiştir. EK sürecinin etkin bir şekilde yürütülebilmesi kontrol edilmesi gereken parametreler (akım yoğunluğu, pH, arıtım süresi, elektrolit cinsi ve miktarı) tek tek incelenerek optimum koşullarda çeşitli endüstriyel atık suların giderim verimleri tablolar halinde sunulmuştur. Bu verilere göre, organik ve inorganik atıkların giderim verimlerinin % 99 gibi yüksek değerlere ulaştığı gözlenmiştir.

Lu vd. (2017) yaptıkları çalışmada, elektrokoagülasyon prosesinde, elektroliz ve hidroliz mekanizmalarının kütle aktarım olaylarını inceleyerek matematiksel modellemesinin yapılması amaçlanmıştır. Koagülant ve hidroksit floklarının yerinde üretilmesi ile karakterize edilen elektrokoagülasyon (EK), oluşan hidroksillerin yüksek absorpsiyon kabiliyeti ile atıksuyun ağır metal iyonları ve toksik organik maddelerin giderimi sağlanır. EK sürecinin sistematik bir şekilde anlaşılmasını sağlamak için, kararlı bir durum modeli; elektrokimyasal, hidroliz reaksiyonu, kütle ve momentum aktarımı göz önüne alınarak oluşturulmuştur.

Hakizimana vd. (2016) yaptıkları çalışmada, EK prosesinin son 10 yılda kullanımının yaygınlaştığı, özellikle endüstriyel atık suların, kentsel suların ve içme sularının arıtımında en çok araştırılan yöntem olduğunu, atık suların arıtımı ve kolloidal

kirliliğinin de eş zamanlı olarak giderimini sağladığı için önemli bir proses olduğunu belirtmişlerdir. Bu yapılan çalışmalarda, reaktör tasarımı, elektrot malzemeleri seçimi, tekno-ekonomik analiz ile daha elverişli koşullarda yüksek verim alınabileceği gözlenmiştir. EK'nin temel taşını teşkil eden 4 ana konu; kirliliğin azaltılmasına ilişkin mekanizmaların teorik olarak anlaşılması, modelleme yaklaşımları, CFD (hesaplamalı akışkanlar dinamiği) simülasyonları, tekno-ekonomik optimizasyon olarak sunulmuştur.

Yılmaz vd. (2007) tarafından, farklı bor derişimlerinde sentetik olarak hazırlanan atık sulardan elektrokoagülasyon yöntemi ile bor giderim verimini incelemek üzere çalışmalar yapılmıştır. Deney tasarımında başlangıç bor derişimi, akım yoğunluğu, elektrolit miktarı ve cinsi, sıcaklık, pH ve karıştırma hızı bağımsız değişkenleri kullanılmıştır. Deney sonuçlarında bor giderim verimine bakılarak; akım yoğunluğu arttıkça giderimin arttığı, başlangıç bor derişimi azaldıkça giderim veriminin azaldığı gözlenmiş ve elektrolit cinsinin giderim verimi üzerinde çok önemli bir etkisi olmadığı gözlemiştir. Giderim verimine etkisi en baskın olan parametre pH olduğu belirtilmiş ve pH 8 değerinde en yüksek giderim elde edilmiştir. Al elementinin pH aktivite diyagramına bakıldığında bu değer Al(OH)<sub>3</sub> yani amorf halde çökelti verdiği değer olduğu görülmektedir. Çözelti sıcaklığının bor giderim verimini arttırdığı, karıştırma hızının arttırılmasının ise flok oluşumunu engellediği için giderim verimini olumsuz etkilediği gözlenmiştir. Proses kinetiği, heterojen sıvı-katı reaksiyon modelleri kullanılarak öngörülmüştür. İstatistiksel olarak bu sürecin kinetiği ikinci dereceden modellendiğinde,  $XB/(1/XB)=18,241*[OH]*[C]/3.45*[CD]7.79*[t]1.41*[S]/3.65*\exp[30,668/R*T]$  olarak kabul edilmiştir.

Zeybek vd. (2006) yaptıkları çalışmada, bir boya fabrikası atık suyunun koagülasyon prosesi ile arıtımında Adaptif Keşifsel Kontrol (AKK) yöntemiyle deneysel uygulamalarını araştırmışlardır. Bu amaçla koagülant olarak FeCl<sub>3</sub> ve FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, pH ayarlamak için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve Ca(OH)<sub>2</sub> kullanılmış ve pH değeri 11'de tutulmuştur. Her iki koagülant incelenmiş ve PID ile karşılaştırıldığında AKK set noktasına doğru daha hızlı yanıt vermiştir. Model temelli olmayan bir kontrol yönteminin yarı kesikli reaktör kabında pH'yı kontrol edebilmek için başarılı olabileceği değerlendirilmiştir.



Vasudevan vd. (2011) yaptıkları çalışmada, atık sulardan elektrokoagülasyon yöntemi ile bor giderimine, başlangıç pH değeri, elektrotlar arası mesafe, elektrot dizilimi, sıcaklık ve ortamda bulunan iyonların etkileri incelenmiştir. pH 7.00 değerinde ve akım yoğunluğu  $0.2 \text{ A/dm}^2$  değerinde % 93 giderim verimine ulaşılmıştır. Birinci ve ikinci mertebeden hız denklemleri, adsorpsiyon kinetiği çalışması için Elovich ve partikül öncesi modeller uygulanarak, adsorpsiyon izotermi  $\text{Zn(OH)}_2$  üzerindeki bor, Langmuir, Freundlich gibi izoterm denklemleri ile korele edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi ikinci dereceden kinetiği izlenmiştir. Borun adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi ile uyduğu tespit edilmiştir. Borun  $\text{Zn(OH)}_2$  üzerine adsorpsiyonunun, termodinamik olarak endotermik olduğu tespit edilmiştir.

Sari vd. (2015) yaptıkları çalışmada; alüminyum elektrotun, elektrokoagülasyon yönteminde kullanılabilirliğini ve verimini atık suların arıtımı prosesinde araştırmışlardır. Proseste, 120 mg/L bor derişimine sahip gerçek endüstriyel atık su kullanılmıştır. Çalışma koşulları  $20\text{-}80 \text{ mA/cm}^2$ , pH 6.4-8 değerleri arasında tutulmuş, anotta silindirik Al malzeme, katotta gözenekli paslanmaz çelik malzeme kullanılmıştır. pH 8, akım yoğunluğu  $20 \text{ mA/cm}^2$  den yüksek değerlerde giderim veriminin artış gösterdiği belirtilmiştir. Kullanılan Al elektrotların güçlü Al-O bağları oluşturmasının  $\text{B(OH)}^-$  oluşmasını engellediği ve bunun giderimin hızlanmasına ve verimin yüksek olmasına sebebiyet vereceği değerlendirilmiştir. İşlem sonunda bor ve bor bileşikleri miktarı, ATR-FTIR ve X-Ray spektroskopi yöntemleri ile ölçülmüştür. Sonuç olarak, akım yoğunluğu arttıkça bor gideriminin artış gösterdiği, pH 8'de en yüksek verimde giderim sağlandığı gözlenmiştir.

Lin vd. (2015) yaptıkları çalışmada, sulu ortamda bor geri kazanımı, COP (chemical oxo-precipitation) yöntemi ile hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) kullanarak kolay çökelebilen perborat anyonları halinde oda sıcaklığında çöktürmeyi incelemişlerdir. Başlangıç derişimi yüksek (1000 ppm) örneklerde çöktürme işlemleri sonucu 3 ppm'e kadar giderim sağlanmıştır. Çökelti XRD, Raman mikroskopisi yöntemleri ile incelenmiş, çözünürlükleri düşük üç ayrı formda perborat bileşiği gözlenmiştir. Deneyle pH kontrollü olarak yapılmıştır ve 10.5 değerinde sabit tutulmuştur. Prosese reaksiyon zamanının etkisi incelenmiş ve farklı zamanlarda numune alınarak, içerdiği bor

miktarına bakılmış ve ilk yarım saatte hızlı bir lineer azalış, 1-6 saat arasında parabolik azalış gözlenmiş, daha sonra 6-12 saat arasında bor miktarının sabit kaldığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, bor kazanım yöntemleri arasında gelecek vaat eden bir yöntem olduğu belirtilmiştir.

Boncukoğlu vd. (2012) yaptıkları çalışmada, sentetik olarak hazırlanan Direct Red 23 boyar maddesinin elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak giderimi incelenmiştir. Deneyleerde Al elektrot kullanılmış, sistem parametreleri pH, karıştırma hızı, elektrolit türünün giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Deneyleer süresince, akım yoğunluğu  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  ve sıcaklık  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur. Giderim verimi üzerine en baskın parametrenin pH olduğu gözlenmiş, en yüksek giderimin pH değeri 5 ve karıştırma hızının 150 devir/dk olduğu ve 5 mM NaCl elektroliti kullanıldığında 30 dakika deney süresi sonucunda % 98 renk giderim verimi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, destek elektrolit türünün giderim üzerine etkili bir parametre olmadığı sonucuna varılmıştır.

Özcan vd. (2014) yaptıkları çalışmada, şeker fabrikası atık suyunun Al elektrot kullanılarak, EK yöntemi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun, KOİ giderim verimine olan etkileri gözlenmiştir. Atık suyun pH değeri 5.20 olup başlangıç derişimi deney öncesinde değiştirilmemiştir, sıcaklık  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur. Elektrotlar monopolar paralel bağlanmış ve aralarındaki mesafe 0.5 cm olacak şekilde yerleştirilmiştir. Giderim veriminin en yüksek olduğu parametre değerleri  $2.143 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda, 150 devir/dk karıştırma hızında ve 180 dakika deney süresi sonunda KOİ giderimi % 90.5 olarak belirlenmiştir.

Wang vd. (2014) yaptıkları çalışmada, bor elementinin insan ve bitki, hayvan sağlığına olan etkisi ve öneminden bahsederek, dünyada yeryüzü katmanında her kg başı kara parçası başına, 10 mg/kg bor içerdiğini belirtmiştir. Bu kadar yüksek derişimde bulunan bir metalin, DSÖ tarafından içme sularında bulunması gereken en yüksek miktarın 2.4 mg/L olarak belirlenmesi, sulardan bor giderim yöntemlerinin araştırılmasına neden olduğu belirtilmiştir. Bor giderim yöntemlerinde membran (iyon değışim ve ters osmoz), adsorpsiyon (şelat reçine ve diğere adsorbanlar), Elektrokoagülasyon, hibrid

prosesler (adsorpsiyon ve membran proseslerinin beraber uygulandığı yöntemler) hakkında özet bilgiler verilmiştir. Hibrit yöntemler bor derişiminin düşük olduğu (<10 mg/L) çözeltilerde tercih edilirken, hem asidik hem bazik ortamda yüksek giderim verimi sağlandığı gözlenmiştir.

Tsioptisias vd. (2015) yaptıkları çalışmada, şeker melası atık suyunun EK yöntemi ile arıtımının parametrelerinin belirlenmesi ve sonuçlarının değerlendirilmesi ele alınmıştır. Akım yoğunluğu, atık suyun yoğunluğu ve deney süresi parametreleri ve çalışma aralıkları belirlenerek Box-Behnken's cevap yüzey metot yöntemiyle deney tasarımı yapılmış ve optimize edilmiştir. Reaksiyon zamanı 0.5-4 saat, akım yoğunluğu 5-40 mA/cm<sup>2</sup>, atık suyun seyreltilme oranı % 0-90 olarak belirlenmiştir. Bu parametrelerin COD, renk, amonyak, nitrat giderimine etkileri, proses maliyeti hesaplanarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonunda, % 45 seyreltme, 3.5 saat deney süresi ve 33 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda; başlangıçta 4150 mg/L COD değeri 180 mg/L'ye, 840 mg/L olan NH<sub>4</sub>-N değeri 52 mg/L'ye, 44.7 mg/L olan NO<sub>3</sub>-N değeri 2 mg/L'ye kadar düşürülebilmştir. Deneylerde demir ve bakır elektrot kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, atık su arıtımında EK yönteminin, kimyasal çöktürme yöntemine karşı iyi bir alternatif olabileceği değerlendirilmiştir. Hali hazırda yapılan çalışmalarda; tekstil, boya, atık su arıtımında, bor gideriminde kullanıldığı, melas atık suyu arıtımında da diğer yöntemlere göre ucuz olması ve kolay uygulanabilirliği, COD, renk, nitrojen giderimine olan etkisine bakıldığında kullanılabilir bir yöntem olduğu belirtilmiştir.

Özyonar vd. (2011) yaptıkları çalışmada, içme suyunun bulanıklık gideriminde EK ve KÇ yöntemleri araştırılmıştır. İşletim parametreleri pH, akım yoğunluğu, koagülant dozajı, elektrot türü, elektroliz süresinin etkileri araştırılmıştır. KÇ yönteminde üç farklı koagülant kullanılmıştır. Bunlar; alüm, demir sülfat ve demir klorürdür. Her bir yöntemin optimizasyonu yapılmış, optimum değerde işletim maliyetleri hesaplanmış ve EK yönteminin bulanıklık gideriminde daha yüksek verime sahip olduğu ve daha ucuz bir yöntem olduğu belirlenmiştir.

Gürtekin (2012) yaptığı çalışmada, peynir altı suyunun koagülasyon/flokülasyon yöntemiyle arıtılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, üç farklı koagülant kullanılmıştır. Bunlar; alümin, demir sülfat ve demir klorürdür. İşletim parametrelerinden başlangıç pH değeri ve koagülant dozajlarının etkisi araştırılarak optimum şartlar belirlenmiş ve optimum şartlardaki KOİ ve AKM (askıda katı madde) giderme verimleri incelenmiştir. Ayrıca koagülant ile beraber polielektrolit kullanılarak, giderim verimine etkisi karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, kimyasal çöktürme yönteminin peynir altı suyu ön arıtımında yararlı bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

Dolati vd. (2017) yaptıkları çalışmada, düşük yoğunluklu bor derişimine sahip sentetik atıksulardan elektrokoagülasyon yöntemi ile bor giderim verimine etki eden pH, başlangıç bor derişimi, elektrotlar arası mesafe, sülfat, klorür ve karbonat anyonlarının iletkenliğe ve bu iletkenliğin bor giderim verimine etkisi, reaksiyon süresi parametrelerini incelemişlerdir. Deney çalışmalarında Al elektrot kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, optimum şartlar belirlenmiş ve 100 mg/L başlangıç derişiminde, pH: 8, elektrotlar arası mesafe:10 mm, reaksiyon süresi: 60 dakika, akım yoğunluğu, 5.5 mA/cm<sup>2</sup> parametrelerinde % 70 civarında bor giderim verimi elde edilmiştir. Bor adsorpsiyon izotermi Langmuir (R<sup>2</sup>=0.77) ve Freundlich (R<sup>2</sup>=0.79) olarak hesaplanmıştır ve ikinci dereceden denklem (R<sup>2</sup>=0.99) modeli çıkarılmıştır. Sonuç olarak, elektrokoagülasyon yönteminin bor başlangıç derişimi 50 mg/L 'den yüksek olan atıksular için uygun olduğu değerlendirilmiştir.

Tsai vd. (2011) atık sulardan hidrotermal metot ile bor giderimi ve kazanımı çalışmaları yapılmıştır. Ca(OH)<sub>2</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ilavesi ile mikrodalga metot ve konvansiyonel ısıtma metodu karşılaştırılmıştır. Çökeltilerin fizikokimyasal özellikleri XRD ve SEM ile belirlenmiştir. Sadece Ca(OH)<sub>2</sub> ile yapılan çalışmalar sonucunda % 90 bor giderimi sağlanmış ve XRD analizi sonucu, çökelti içinde Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O kristalleri bulunmuştur.

Ca(OH)<sub>2</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ilavesi ile % 99 giderim verimi elde edilmiş ve çeşitli kalsiyum fosfat kristalleri XRD analizi sonucu tespit edilmiştir. Bor geri kazanımına etki eden parametreler incelenmiş ve yüksek pH değerlerinde daha yüksek verim elde edildiği gözlenmiştir. pH 13 değerinde en yüksek verime ulaşılmıştır.

Mikroalga metodunda, konvansiyonel fırına göre daha kısa zamanda sonuca ulaşılmakta olduğu fakat aynı giderim verimi elde edildiği görülmüştür. Isıtma süresinde 2-2.5 saatten sonraki sürelerde bor kazanımında bir değişiklik olmadığı, 130 °C'den yüksek sıcaklıkların giderim verimine önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Ca(OH)<sub>2</sub> miktarında ise 0.3-2 g arasında yüksek giderim verimi elde edilmiş, 2 g'dan yüksek miktarlarda bor gideriminde artış olmamıştır. Ortamdaki diğer anyonların bor giderim verimine etkisi incelendiğinde, Cl<sup>-</sup> ve Br<sup>-</sup> iyonlarının giderime pek önemsenmeyecek kadar etki ettiği, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonlarının ise giderimi azalttığı gözlenmiştir. Mikroalga yöntemi ile yapılan mineralizasyon sonucu XRD analizi ile Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O kristalleri elde edildiği belirlenmiştir, konvansiyonel ısıtma ile yapılan çalışma sonucu, kristal oluşumunu tanımlayabilecek kadar baskın bir pik çıkmadığı gözlenmiştir.

Itakura vd. (2005) sentetik atıksulardan Ca(OH)<sub>2</sub> ile hidrotermal mineralizasyon metodu ile Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O kristalleri halinde geri kazanımı çalışmaları yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda 500 ppm derişimindeki sentetik atık sudan % 99 oranında bor kazanımı sağlanmıştır. XRD ile çökeltilerin özellikleri analiz edildiğinde, Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O (parasibirskit) ve asit olarak H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanıldığı için CaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O ve hidroksi apatit Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> elde edildiği gözlenmiştir. Bor kazanımı için ısıtma süresi 4 saatten sonra önemli bir değişim olmamakla birlikte 130 °C üzeri sıcaklıklarda giderimde artış gözlenmemiştir. Optimum giderim koşulları, 10 ppm'den düşük başlangıç derişimine sahip atıksular için, 130 °C'de, 3 g Ca(OH)<sub>2</sub> ve 1.5 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ilavesi ile 12 saat süresince konvansiyonel fırında muamele ile elde edilmiştir.

Özdemir vd. (2010) yaptıkları çalışmada, bor geri kazanımına etki eden pH, sıcaklık, başlangıç derişimi ve çökeltme süresinin etkileri incelenmiştir. Boraks çamuru, sülfürik asitte çözülerek; kalsiyum ve magnezyum hidroksitleri ile alkali hale getirilmiştir. Çözelti pH'ı 1.5 M NaOH ve 1.5 M HCl ile ayarlanmıştır. Deneyler sonucunda, pH yükseldikçe bor gideriminin arttığı, kalsiyum hidroksit kullanılarak yapılan mineralizasyon işlemlerinde daha çok giderim sağlandığı tespit edilmiştir. Sıcaklığın etkileri incelendiğinde ise 20-70 °C sıcaklık aralığında çalışılmış ve sıcaklık arttıkça giderim yükseldiği gözlenmiştir. Çözeltinin başlangıç pH'sının giderim verimine

etkileri incelendiğinde ise 500 mg/L derişimindeki çözeltide en iyi sonuç alındığı gözlemlenmiştir. Kurutma süresinin arttıkça giderimin arttığı ve 6 saatin sonunda en iyi verimin elde edildiği belirlenmiştir. XRD analizi sonucunda, tinkalkonit ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) minerali elde edildiği gözlenmiştir.



### 3. KURAMSAL TEMELLER

#### 3.1 Bor (B)

Periyodik sistemin üçüncü grubunun ilk üyesi ve atom numarası 5 olan bor elementinin doğada, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopu bulunmaktadır. Borun ilk üç iyonlaşma enerjisi bu gruptaki diğer elementlerin iyonlaşma enerjilerinden büyüktür. Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından keşfedilmiştir (<http://www.etimaden.gov.tr> 2015b). İlk iyonlaşma potansiyeli 8,296 eV ve sonraki iki değeri çok daha yüksektir. Böylece B<sup>3+</sup> iyonu için gerekli olan toplam enerji, iyonik bileşiklerin örgü enerjileri veya çözültide bu özellikteki iyonların hidrasyonu ile sağlanabilen enerjiden çok daha fazladır. Bu sebeple bor bileşiklerinde kovalent bağ oluşumu daha çok gözlenir; bu haliyle verdiği reaksiyonlar ve özellikleri ile diğer ametallere özellikle silisyuma benzemektedir. Mikron boyutlardaki amorf bor şiddetli bir şekilde reaksiyona girerken, kristal haldeki bor zor reaksiyon verir. Bor, yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur (Kochkodan vd. 2015). Mineral asitleri ile reaksiyonunda, derişim ve sıcaklık durumuna bağlı olarak yavaş veya patlayıcı etkiyle ürün vererek borik asit oluşur. Elementel bor, metaller ve ametaller arasında, yarı iletken özellikte ve kimyasal olarak yarı metal sınıfındadır.

Ametal olan bor, normal şartlar altında su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermektedir. Yüksek derişimli nitrik asit ile sıcak koşullarda borik asite dönüşmektedir (Kochkodan vd. 2015).

Bor, ergime ısısının 2300 °C olması nedeniyle yanmaya karşı yüksek dirençlidir. Bu özelliği sayesinde, yanmayı önleyici ve geciktirici madde olarak veya bu özellikteki maddelerin içerisine değişik oranlarda katılarak kullanılır. Özellikle, çinko borat, boraks, amonyum floroborat ürünleri yangın önleyici özellikte olup, antimuan trioksit ile birlikte kullanılarak dumanın emilme hızını uzatıp, kor ateşi dahi çabuk bastırabildiği için daha üstün özellikte bir üründür.

Çizelge 3.1 Bor elementinin özellikleri (<https://www.boren.gov.tr> 2018e)

<b>ÖZELLİK</b>	<b>DEĞERİ</b>
Atom Numarası	5
Elektron Dizilimi	$1s^2s^22p^1$
Atom Kütlesi (g/mol)	10,811±0,005
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	2,46
Molar Hacim (cm <sup>3</sup> )	4,39
Ergime Noktası (°C)	2190±20
Kaynama Noktası (°C)	3660
Knoop Sertliği (HK)	2100-2580
Mohs Sertliği (elmas-15)	11
Entalpi (kJ/mol)	50,2
Oksidasyon Sayısı	3
Vicker Sertliği (HV)	5000
Kristal Yapı	Hekzagonal
İyonlaşma Enerjisi ( kcal /g atom)	191



## 3.2 Bor Mineralleri

### 3.2.1 Kristal su içeren bor mineralleri

Kernit (Razorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Sborgit	$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit	$\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
İnderborit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ginorit	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Preseit (pandermit)	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Tercit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Florovit	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
İnyoit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Gowerit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Nobleit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Predorazhenskit	$\text{Mg}_6\text{B}_{22}\text{O}_{39} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kurnakavit (Inderit)	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Larderellit	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ammonioborit	$(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kaliborit	$\text{K}_2\text{Mg}_4\text{B}_{24}\text{O}_{41} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
Veatçit	$\text{Sr}_4\text{B}_{22}\text{O}_{37} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

### 3.2.2 Bileşik boratlar (Hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile)

Hambergit	$\text{Be}_4\text{B}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Hilgardit	$\text{Ca}_2\text{Cl}[\text{B}_5\text{O}_9]\text{H}_2\text{O}$
Roveit	$\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{B}_4\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kahnit	$\text{Ca}_2\text{BAsO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Bandilit	$\text{CuClBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	$\text{Mg}_3\text{BO}_3\text{F}_3$
Szaybelit	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Lüneburgit	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Sulfoborit	$\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2(\text{OH})_9$
Suseksit	$\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Seamanit	$\text{Mn}_3\text{PO}_4\text{BO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Teepleit	$\text{Na}_2\text{ClBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### 3.2.3 Borik Asit

Sassolit (doğal borik asit)	$\text{B}(\text{OH})_3$
--------------------------------	-------------------------

### 3.2.4 Susuz boratlar

Jenemejevit	$\text{Al}_6\text{B}_5\text{O}_{15}\text{F}_3$
Nordenskiöldine	$\text{CaSnB}_2\text{O}_6$
Paygeit	$\text{Fe}_2\text{BO}_5$
Hulsit	$\text{Fe}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$
Ludvigit	$\text{Mg}_2\text{FeBO}_5$
Pinakiolit	$\text{Mg}_2\text{MnBO}_5$
Kotoit	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$
Varvikit	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$

### 3.2.5 Borofluoritler

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

### 3.2.6 Borosilikat mineralleri

Dumortiyerit	$Al_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$
Kapelenit	$BaV_6B_6Si_3O_{24}F_2$
Bakerit	$Ca_8B_{10}Si_6O_{35}.5H_2O$
Danburit	$CaB_2Si_2O_8$
Datolit	$Ca_2B_2Si_2O_9.H_2O$
Akzinit grubu	$(Ca, Mn, Fe, Mg)_3$ $Al_2BSi_4O_{15}(OH)$
Hovlit	$Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$
Serendibit	$Ca_4(Mg, Fe, Al)_6(Al, Fe)_9$ $(Si, Al)_6O_4$
Homilit	$(Ca, Fe)_3B_2Si_2O_{10}$
Melanoserit	$Ce_4CaBSiO_{12}(OH)$
Manondonit	$LiAl_{14}(AlBSi_2O_{10})(OH)_8$
Safirin	$Mg_3Al_9Si_5O_2$
Grandidiyerit	$(Mg, Fe)Al_3BSiO_9$
Searlesit	$NaBSi_2O_6.H_2O$
Hyalotekit	$(Pb, Ca, Ba)_4BSi_6O_{17}(OH, F)$

### 3.2.7. Turmalin grubu mineraller

Tritom	$(Ce, La, Y, Th)_5(Si, B)_3$ $(O, OH, F)_{13}$
--------	---

### 3.3 Ticari Bor Mineralleri

Doğada 200 çeşitten fazla bor bileşiğinin varlığı bilinmekte ve yapılan çalışmalar sonucu geliştirilen farklı teknolojiler sayesinde bu sayının her geçen gün artması beklenmektedir. Ticari öneme sahip bor mineralleri; kolemanit, tinkal, üleksit, kernit, borasit, pandemit, hidroborasit ve szaybelittir. Bu minerallerin yapısında farklı oranlarda bor oksit ( $B_2O_3$ ) bulunmaktadır (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### 3.4 Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları

Bor mineralleri, sanayide çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bor minerallerinden elde edilen boraks ve borik asit; özellikle nükleer alanda, savunma sanayisinde, jet ve roket yakıtı, sabun, deterjan, lehim, fotoğrafçılık, tekstil boyaları, cam elyafı ve genellikle kâğıt sanayinde kullanılmaktadır (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

#### 3.4.1 Savunma sanayii

'Boron Carbide ( $B_4C$ )' bileşenin olağanüstü sertliğinden dolayı tank zırhında ve kurşungeçirmez yeleklerde kullanılmaktadır. Mohs sertlik skalasında 9,5 derecesi vardır, elmastan sonra bilinen en sert malzemelerden biridir.

"Titan diborür" ( $TiB_2$ ) yeni nesil bor tabanlı yüksek dayanıklı zırh malzemesi olarak savunma sanayinde kullanılmaktadır (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

#### 3.4.2 Cam sanayii

Bor; pencere ve şişe camı vb. sanayilerde nadir hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit olmazsa olmaz bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel bazı durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını

artırdığından, ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam ürünlerine katılmaktadır (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### **3.4.3 Cam elyafı**

Ergimiş cama % 7 bor oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit- probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde borik asitten yararlanılmaktadır. Binalarda yalıtım amacıyla da kullanılmaya başlanmıştır. Hafifliği, düşük fiyatta olması, gerilme direnci ve kimyasal dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, lastik ve kağıt gibi kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler; otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metallerin yerine geçmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri vb.) kullanılmaktadır. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmakta ve paslanmasını geciktirmektedir.

Borosilikat camlar, camın ısıya dayanmasını ve cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlamakla birlikte; yansıtma, parlama, kırma gibi özellikleri de arttırmaktadır. Cam tipine bağlı olarak; cam eriyiğinin % 0.5 ile % 0.23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Boraks cama genellikle; kolemanit, borik asit halinde ilave edilmektedir. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korumaktadır (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### **3.4.4 Optik cam elyafı**

Işık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamakta ve İngiliz Felecon'un ürettiği yeni bir elyaf çeşidi, saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir. Bahse konu bu lifler % 6 borik asit ihtiva etmektedir (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### **3.4.5 Seramik sanayii**

Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısısını azaltan bor oksit % 20 oranına kadar eklenebilmektedir. Bazı hallerde bor oksit veya susuz boraks da kullanılabilir. Mutfak aletleri, kimya sanayi teçhizatları, su tankları, silahlar vb. emaye ile kaplanmaktadır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı hale getiren bor, % 3-24 miktarında kolemanit halinde seramik sırlarına katılmaktadır (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### **3.4.6 Temizleme ve beyazlatma sanayii**

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle % 10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisinin artması için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyum perborat eklenmektedir.

Çamaşır deterjanlarına katılan sodyum perborat ( $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), aktif oksijen kaynağı olduğundan etkili bir beyazlatıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyiciler gibi etki gösterebilmesi için yıkama esnasında 55 °C'nin üstünde sıcak su kullanmak gereklidir. Çünkü perboratlar 55 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda aktif hale gelmektedir.

Dünya perborat talebinin % 86'sı Batı Avrupa tarafından tüketilmektedir. Türkiye'de Etimaden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün üretimine başladığı Etimatik toz deterjanı da tamamen yerli üretim olup deterjan sektöründe yeni bir alternatif olmuştur (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### **3.4.7 Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler**

Borik asit ve boratlar selülozik maddelerde ateşe karşı dayanıklılık sağlamaktadır. Tutuşma sıcaklığına ulaşmadan selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırıp, oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellemektedir. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak her geçen gün artan bir taleple kullanılmaktadır.

Bu amaç doğrultusunda kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfat türevleri ve amonyum floroborat gelmektedir (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### 3.4.8 Tarım

Bor, bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılan bir elementtir. Bor, değişken miktarlarda olmak üzere, birçok bitkinin temel besin maddelerinden biridir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (şeker pancarı), zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi durumlarda bor eksikliğini gidermek amacıyla, susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren gübre kullanılmaktadır. Suda çokça eriyebilen sodyum pentaborat ( $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) veya disodyum oktaboratın ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ ) bitkinin üzerine püskürtülmesi ile uygulanmaktadır.

Bor, bromosol ve sodyum klorat gibi bileşiklerle birlikte, toprağın dezenfekte edilmesini gerektiren durumlarda da kullanılmaktadır (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### 3.4.9 Metalurji

Boratlar, demir dışı metal sanayiinde koruyucu özellikteki cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde elektrolit eldesinde kullanılmaktadır. Borik asit nikel kaplamada, floroboratlar ve floroborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, çelik sertliğini artırmakta kullanılmaktadır. Bu alanda ferrobör üretimi oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi ile çeliğin sertliği artırılmaktadır (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### **3.4.10 Nükleer uygulamalar**

Atom reaktörlerinde bor içerikli çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Yaklaşık olarak her bir bor atomu, bir nötron absorbe etmektedir ve bor içerikli paslanmaz çelik, nötron absorbanı olarak kullanılmaktadır. Atom reaktörlerinin kontrol sistemlerinde ve soğutma havuzlarında, reaktörün alarm ile kapatılmasında ( $B^{10}$ ) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanitten faydalanılmaktadır (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### **3.4.11 Enerji depolama**

Termal depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile ağırlığın yaklaşık % 3'ü kadar boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayarak, gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemelerinde kullanıldığında güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınması sağlanmaktadır.

Ayrıca, bor ile demir ve nadir toprak elementlerinin uygun oranlarda karıştırılması ile (METGLAS) % 70 enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde direkt akım motorları, ev eşyaları ve portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır.

Otomobillerde bulunan hava yastıklarında kullanılan bor sayesinde çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilerek hava yastıklarınının 40 milisaniyede şişmesi sağlanmaktadır (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### **3.4.12 Atık temizleme**

Sodyum borohidrat; atık sularındaki kurşun, civa, gümüş gibi ağır metallere suların temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.



### 3.4.13 Yakıt

Sodyum tetraborat, özel üretimlerde yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.  $B_2H_6$  ve  $B_5H_9$  gibi bor hidratlar; uçaklarda yüksek performanslı alternatif yakıt olarak araştırılmaktadır. Boraneller, hidrojenle kıyaslandığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat pahalı ve toksik özellik göstermesi, yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevre kirliliği açısından uygun değildir.

### 3.4.14 Sağlık

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının en az düzeyde olması nedeniyle tercih edilmektedir (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### 3.4.15 Bitki öldürücüler

Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte, otların temizlenmesi veya toprağın dezenfekte edilmesi için gereken durumlarda kullanılmaktadır. Bor bitkilerin ihtiyacı olan miktarı toksik etki yapan miktarı birbirine en yakın olan tek elementtir. Bu toksik özelliği nedeniyle, bor bitki öldürücü olarak da kullanılabilir. Bu bitki öldürücüler, boraks ve borik asitten yapılmakta olup, genellikle sodyum klorat veya diğer kimyasal bitki öldürücülerle birlikte kullanılmaktadırlar. Hidratlanmış bakır metaborat ( $CuOB_2O_3.H_2O$ ), selülozik malzemelerde mantarların temizlenmesi için kullanılmaktadır (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### 3.4.16 Böcek öldürücüler

Ahşap malzemeleri haşerat gibi zararlılardan korumak için genellikle boraks, borik asit ve boraks pentahidrat kullanılmaktadır. Ayrıca, ağaçların büyümesi sırasında kullanılan böcek öldürücülerde çok yararlı sonuçlar vermektedir. Disodyum oktaborat tetrahidrat

aşşap malzemelerin, mantar ve böceklerden uzun süreli korunabilmesinde kullanılmaktadır. Bu malzeme, spreyle veya boyama yöntemiyle aşşap mamüllere basitçe uygulanabilmektedir (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### 3.4.17 Diğer kullanım alanları

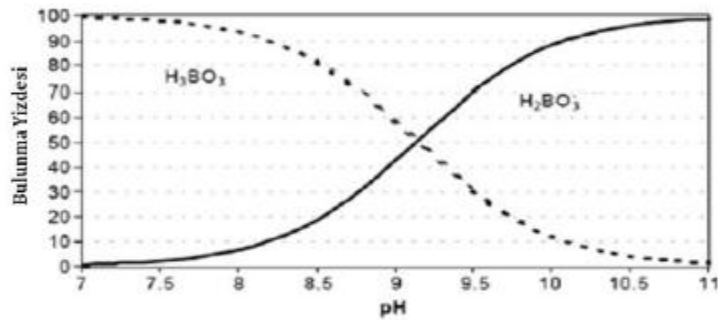
Silisyum üretiminde bor triklorür; polimer sanayiinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor triflorür katalizör olarak kullanılmaktadır.

Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek için boraks, antifriz karışımına katkı maddesi olarak eklenmektedir.

Tekstil sanayiinde, nişasta bazlı yapıştırıcıların viskozitelerini ayarlama, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde olarak, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, boru ve tel çekme işlemlerinde akıcılığı sağlamak, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### 3.5 Borun Kimyasal Özellikleri

Borik asit 9.2 pKa değerine sahip çok zayıf bir asittir. pH'ın 7'den küçük olduğu durumlarda çözünmeyen formu olan borik asit şeklinde, pH'ın 10.5'den daha büyük değerlerinde ise çözülmüş borat formunda bulunmaktadır. Düşük pH'larda borik asit şekil 3.1'de görüldüğü gibi nötral formdadır (Bilici-Başkan vd. 2014).

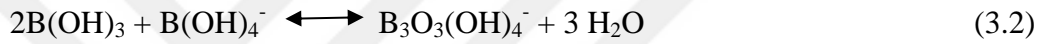


Şekil 3.1 pH'nin bir fonksiyonu olarak H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> dağılımı

Borik asit ve boratın herhangi bir sıvı sistem içerisindeki oranı temel olarak pH değerine bağlıdır. Yüksek pH değerlerinde tek değerlikli borat anyonu  $B(OH)_4^-$  hâkim olurken, daha düşük pH'larda iyonize olmamış borik asit  $B(OH)_3$  baskın olarak bulunmaktadır. Borik asidin suda çözünmesi, Eşitlik (3.1)'de ifade edilmektedir (Bilici-Başkan vd. 2014).



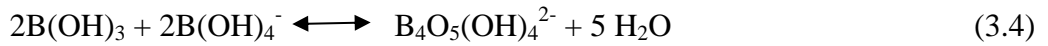
pH 6-11 arasında ve yüksek derişimlerde ( $>0.025$  mol/L),  $B_3O_3(OH)_4^-$ ,  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  ve  $B_5O_6(OH)_4^-$  gibi yüksek çözünürlüklü poliborat iyonları oluşmaktadır. Trimer borat oluşumu iki şekilde gerçekleşmektedir. Trimerik hidroksiboratın ( $B_3O_3(OH)_4^-$ ) halka tipinin yapısı ve yüksek çözünürlüğü nedeniyle, ilk reaksiyon  $B_3O_3(OH)_4^-$  oluşturur.



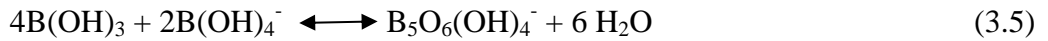
İkinci reaksiyon ise Eşitlik (3.3)'te verilmiştir.



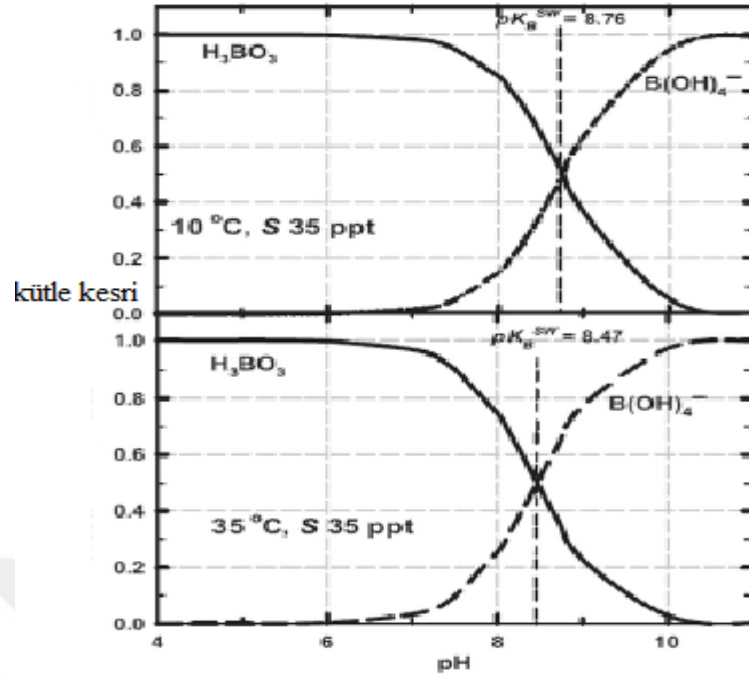
Sonuç olarak  $B_3(OH)_{10}^-$  oluşumuna neden olur. Yüksek bor derişimlerinde tetraboratların oluşumu Eşitlik (3.4)'de verilen reaksiyon sonucu gerçekleşmektedir.



Pentaborat oluşumu ise Eşitlik (3.5)'te verilmiştir.



Aşağıdaki şekil 3.2'de borun farklı pH değerlerinde oluşan borat anyonlarının,  $10^\circ C$  ve  $35^\circ C$ 'de sulu ortamda dağılımları verilmiştir.



Şekil 3.2 B(OH)<sub>3</sub> ve B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> anyonlarının 10 °C ve 35 °C’de dağılımları (Kochkodan vd. 2015)

Bor elementi suda borik asit veya borat anyonları halinde bulunmakla birlikte aşağıda verilen özel yöntemler ile elementel halde de elde edilebilmektedir.

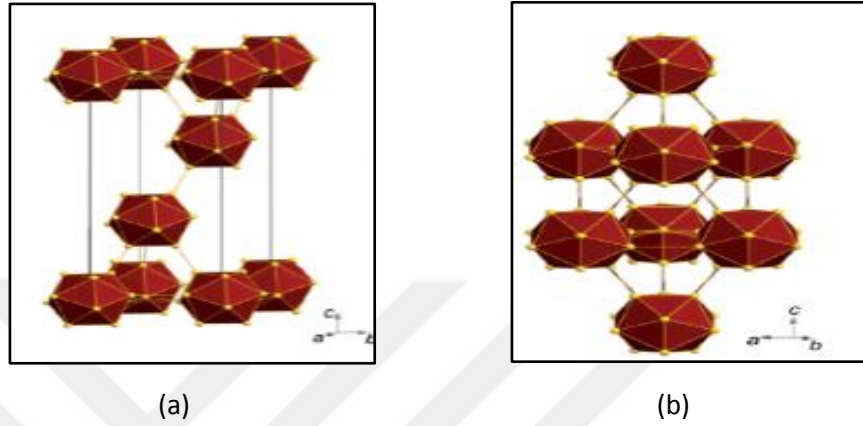
Bor oksit Na varlığında, potasyum floroborat ise K varlığında indirgenerek bor elde edilir.



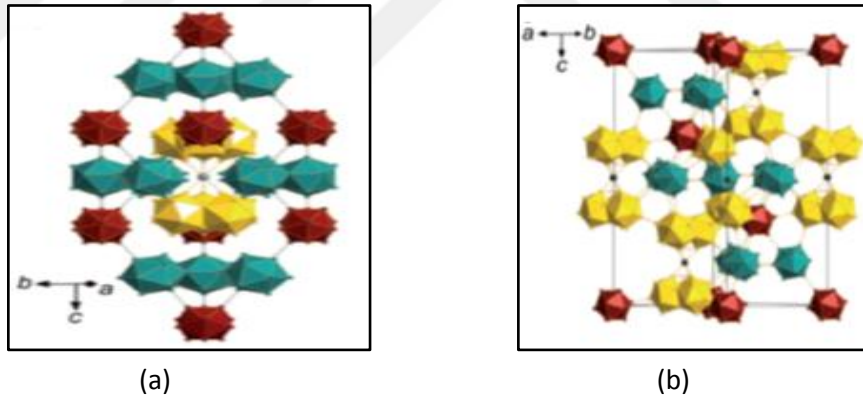
Kristal halde bor elde etmek için kullanılan bir yöntem de; bor bromit buharı atmosfer basıncının altında, 1000-1300 °C’ye kadar kızdırılmış tantal filamentinin üzerinden geçirilerek, bromid indirgenir, bor filament üzerinde siyah hegzagonal parçalar halinde birikir (Kochkodan vd. 2015).



Atmosfer basıncı altında bor elementi;  $\alpha$ -rombohedral bor ve  $\beta$ -rombohedral bor olarak dizilir. Yüksek sıcaklıklarda bu yapılarının bozulmadığı kabul edilse de,  $\alpha$ -rombohedral bor düşük sıcaklık formu olarak adlandırılır. Bor elementi yüksek iyonlaşma enerjisine sahiptir (344.2 kJ/mol) ve oksijen ile birleşik yapma eğilimi çok yüksektir.



Şekil 3.3 a.  $\alpha$ -rombohedral, b.  $\beta$ -rombohedral (Kochkodan vd. 2015)



Şekil 3.4 a.  $\alpha$ -hegzagonal, b.  $\beta$ -hegzagonal (Kochkodan vd. 2015)

Borun kimyasal özellikleri, parçacık boyutu ve dizilimiyle yakından ilişkilidir. Mikro boyuttaki amorf bor kolay reaksiyon verirken; kristal haldeki bor yüksek inert özellik gösterir, sadece kızgın hidroflorik asit veya hidroklorik asit ile reaksiyon verir. Boru yüksek saflıkta elde etmek oldukça zordur, en yüksek saflık gösterdiği derece erime noktası olan 2079 °C'dir. Bu nedendir ki bor doğada oksitleri ve tuzları halinde bulunur, bor tuzları suda yüksek çözünürlüktedir; örneğin günlük hayatta boraks olarak bildiğimiz sodyum tetra borat dekahidrat  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  25.2 g/L çözünürlük gösterir.

### 3.6 Borun Sulu Ortamda Fizikokimyasal Özellikleri

Bor, sulu ortamda borik asit  $B(OH)_3$  veya borat iyonları  $B(OH)_4^-$  formunda bulunur. Borik asit ilk olarak borakstan hidroklorik asit ile tepkimesi ile elde edilmiştir.



Elde edilen  $H_3BO_3$  (ortoborik asit) beyaz, parlaktır ve 100 °C'de ısıtılarak su uzaklaştırılır ve metaborik asit elde edilir.

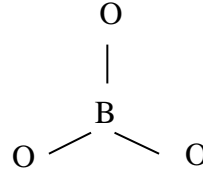


Daha yüksek sıcaklıklarda su uzaklaştırılırsa susuz borik asit elde edilir (Kochkodan vd. 2015).



### 3.7 Borik Asit ( $H_3BO_3$ )

Özellikleri çizelge 4.1'de verilmiş olan borik asitin ( $H_3BO_3$ ), oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de artmaktadır. Bu nedenle sanayi uygulamalarında, borik asitin doymuş çözeltisi 80 °C'den 40 °C'ye soğutulmuş olarak kristallendirilir. Ortoborik asit olarak bilinen  $H_3BO_3$ , zayıf monobazik gibi davranır ve geometrisi düzlemsel üçgendir (Şekil 3.4). Borik asit, yüksek derişimlerde polimerik metaborat türleri oluşturur (Kochkodan vd. 2015). Bor minerallerinden geniş ölçüde üretilen borik asit başlıca; cam, seramik, cam yünü sanayinde ve alev geciktirici malzeme türünde vb. birçok alanda kullanılmaktadır. Yanmayı önleyici maddeler olarak borik asit ve boratlar, selülozik yapıları maddelerin, ateşe karşı dayanıklılığını sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden, selüloz yapıdan su moleküllerini uzaklaştırıp, oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak yanmanın ilerlemesini engellerler. Borik asit, bor minerallerinin genel olarak sülfürik asit ile muamelesi sonucu elde edilmektedir. Ülkemiz bor mineralleri bakımından dünyadaki en zengin kaynaklara sahip olduğundan yeni kullanım alanlarının araştırılması önemli bir husustur. Özellikle borun polimer endüstrisinde kullanımını ülkemizde daha yaygın hale getirilmelidir.



Şekil 3.5 Düzlemsel üçgen geometrisine sahip olan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

Borik asitin karakteristik özellikleri çizelge 3.2’de ve çeşitli sıcaklıklarda çözünürlüğü çizelge 3.3’te verilmiştir. Borik asitin sıcaklık arttıkça çözünürlüğünün arttığı görülmektedir.

Çizelge 3.2 Borik asitin karakteristik özellikleri (<https://www.boren.gov.tr> 2018e)

<b>Yapısal Formül</b>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
<b>Molekül Kütlesi</b>	61,83 g/mol
<b>Erime Noktası</b>	169 °C
<b>Özgül Ağırlığı</b>	1,44 g/cm <sup>3</sup>
<b>Oluşum Isısı</b>	-1089 kJ/mol
<b>Çözünme Isısı</b>	+22,2 kJ/mol
<b>Kimyasal Bileşimi</b>	%56,3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %43,7 H <sub>2</sub> O

Çizelge 3.3 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>’ün çeşitli sıcaklıklardaki çözünürlüğü (<https://www.boren.gov.tr> 2018e)

<b>Sıcaklık, °C</b>	<b>g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> /100 g H<sub>2</sub>O</b>
0	2,78
20	4,80
40	8,92
60	14,95
80	23,60
100	38,10

### 3.8 Bor Oksit ( $B_2O_3$ )

Borun en temel oksit formu bor oksittir ( $B_2O_3$  E.N: 450 °C, K.N: 2250 °C). Bor oksit, kristallenmesi en zor maddelerden bir tanesidir ve 1937 yılına kadar sadece camsı hali bilinmektedir. Genellikle borik asidin dehidrasyonu ile hazırlanır. Normal kristal yapısı ( $d=2.56 \text{ g/cm}^3$ ) oksijen atomlarının içerisine katılmış  $BO_3$  gruplarının üç boyutlu ağını içerir; fakat 525 °C'de ve 35 kbar basınç altında yoğun bir halde bulunur. Borik asit önce suyunu kaybederek metaborik aside dönüşür, sonra metaborik asit suyunu kaybederek bor oksidi oluşturur (Durğun 2010). Bu dönüşüm esnasında,  $B_2O_3$ 'ün ( $d=1.83 \text{ g/cm}^3$ ) camsı haldeki 6 adet  $BO_3$  halkasının bulunduğu sıralı trigonal ağ yapısı yüksek sıcaklıklara çıktıkça düzensizleşerek bozulur ve 450 °C'nin üzerinde polar yapıda  $-B=O$  grupları oluşur. 1000 °C üzerindeki sıcaklıklarda tamamen monomerik  $B_2O_3$  molekülleri içerir. Cam üretim prosesinde, borik asit yerine, bor oksit kullanılması enerji ve hammadde avantajı sağlamaktadır. Bor oksit porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme katalizörüdür. Pek çok bor bileşiğinin elde edilmesinde başlangıç maddesidir ve çeşitli malzemelerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır (<https://www.boren.gov.tr> 2018e).

### 3.9 Boratlar

Elementel bor atomu ile oksijen atomunun bağlanmasıyla oluşan boratlar, bünyesinde B-O veya B-OH gruplarını bulduran yapılardır. Basit boratlarda her bir bor atomu üç oksijen atomuna bağlanır. Bu nedenle  $H_3BO_3$  gibi bor türleri yapılarında sadece trigonal  $BO_3$  birimlerini içerirler.  $BO_3$  birimleri birleşerek çeşitli polimerik zincir ve halka yapısı oluşturur. Birçok kompleks borat yapılarında  $BO_3$  birimlerinin yanı sıra  $BO_4$  birimleri de bulunmaktadır. Bu temel yapı, tekrarlanan birimdeki bor atomunun 3 ya da 4 koordinasyon sayısına göre sınıflandırılır ve zincir, düzlem ya da üç boyutlu ağ yapısı oluşturmak üzere yönlendirler (Durğun 2010).

Boratlar, hidratlı ve hidratsız boratlar olmak üzere iki şekilde sınıflandırılır. Hidratlı boratlar, yapısında B-OH gruplarını ve  $H_2O$  kristal su birimlerini bulundururlar. Bu nedenle tamamen hidratlı formdaki temel borat birimleri  $B(OH)_3$  ve  $[B(OH)_4]^-$ 'dir.



Üç koordinasyonlu bor atomunun oksijen atomu ile bağlanması sonucu trigonal-  $BO_3$  ( $\Delta$ ) grubu, dört koordinasyonlu bor atomunun oksijen atomu ile bağlanması sonucu ise tetragonal yapılı  $BO_4$  grubu meydana gelmektedir. Hekzaboratlar, yapılarında 3 adet  $BO_3$  ( $\Delta$ ) ve 3 adet de  $BO_4$  (T) grubu içeren borat türleridir. Yapısındaki metal katyonu ise  $H_2O$  molekülleri ve  $OH^-$  grupları ile koordinelidir. Hekzaborat anyonunu diğer borat anyonlarından ayıran en önemli özellik, diğer borat anyonlarında oksijen atomu köşelerdeki iki bor atomu tarafından paylaşılmasını  $OH^-$  grubu oluşturmak üzere hidrojen atomuna atak yaparken; hekzaboratlardaki oksijen atomu üç halkanın ortak elemanıdır (Durğun 2010).

### **3.10 Doğada Bor Elementi**

#### **3.10.1 Litosferde bor**

Bor dünyada en çok litosfer katmanında kilden zengin kayalarda bulunur. En yüksek bor yoğunluğu 10-100 mg B/kg ile volkanik aktivitelerin olduğu bölgelerde görülmektedir. Bor doğada elementel halde bulunmadığı için 200'den fazla bor bileşiği dünyada bulunmakta fakat sadece 12 tanesi kayda değerdir. En önemli bor bileşikleri boraks, kolemanit, üleksit, kernittir. Dünyada bor rezervi en yüksek ülkeler; Türkiye, İtalya, İspanya, Rusya, Şilidir (Kochkodan vd. 2015).

#### **3.10.2 Hidrosferde bor**

Borun okyanuslarda ortalama derişim; 4.5 mg/L olmakla birlikte 0.5- 9.6 mg/L arasında değişmektedir. Örneğin Akdeniz'de bor derişimi 9.6 mg/L'dir. Yüzey sularında bor derişimi; doğal, sosyal faktörler, bölgedeki endüstriyel faaliyetler ve kentsel faaliyetler ile değişkenlik göstermektedir. Örneğin; cam/ seramik endüstrisi olan bölgelerde, evsel atıklarda bulunan deterjan temizleme ürünlerinin içerdiği bor nedeniyle yüzeysel sularda bor derişimi artmaktadır (Kochkodan vd. 2015).

### 3.11 Bor Giderim Yöntemleri

Yaygın olarak kullanılan ve Türkiye’de üretilen önemli bor bileşikleri boraks ve borik asittir. Üretim prosesleri sonucunda önemli miktarlarda bor oksit atık olarak atılmaktadır. Bor içeren atıksuların arıtımında, özel arıtım proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır. WHO (World Health Organization) içme suyunda borun limit değerini 2.4 mg/L olarak tavsiye etmektedir (Bilici-Başkan vd. 2014). Bor derişimi, yüzey ve yer altı sularının birçoğunda bu limit değerinin altındadır.

İnorganik bor bileşikleri antiseptik olduğu için geleneksel biyolojik arıtım metotları, atık sulardan bor giderimi için kullanılamamaktadır. Atık sudan borun uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerden bazıları ve başlıcaları adsorpsiyon, iyon değişimi, ters osmozdur ve çökeltme-koagülasyon (kimyasal koagülasyon, elektrokoagülasyon) (Bilici-Başkan vd. 2014).

#### 3.11.1 İyon değişimi metodu

İyon değişimi; fonksiyonel gruplarında değişebilir anyon veya katyon taşıyan materyalin taşıdığı anyon veya katyonları akışkan bir ortam içerisindeki anyon veya katyonlarla değiştirilmesi esasına dayanan kimyasal bir reaksiyondur.

İyon değiştiriciler moleküler yapılarında asidik veya bazik fonksiyonel gruplar bulunan çözünmez granüler yapıdaki maddelerdir.

Bazı doğal organik maddeler iyon değiştirme özelliğine sahiptirler veya basit kimyasal işlemlerle bu özellik kazandırılabilir. Doğal toprakta humus olarak bulunan humik asitleri ve humik maddeler, kısmen bozunmuş ve oksitlenmiş bitkisel ürünler asit grupları içerdiklerinden, bu tip değiştiricilere örnektirler. Bununla birlikte, selüloz esaslı maddeler de iyon değiştirme özelliği göstermektedir.

Fakat arıtılmak istenen suya, renk verdikleri ve rejenerasyonları mümkün olmadığından doğal organik maddeleri pratik uygulamalarda iyon değiştirici olarak kullanmak

olanaksızdır ve ekonomik değildir. Su ve atık su arıtımı amacıyla pratik uygulamalarda iyon değiştirici olarak silikat türü (inorganik) mineraller (killer ve zeolitler (kil türü)) ve sentetik (organik) iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Ayrıca bu materyallerin rejenere edilebilmesi ve kolay temin edilebilir olması, bu materyaller üzerine olan araştırmaları arttırmıştır. Organik veya inorganik iyon değiştiricilerin iyon değiştirme mekanizmalarının anlaşılması için minerolojik yapılarının iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle iyon değiştirici reçinelerin önce kimyasal yapısı ve minerolojik yapıları iyi bilinmeli ve fonksiyonel gruplar iyi tespit edilmelidir (<http://cevre.beun.edu.tr> 2017a).

### **3.11.2 Ters osmoz metodu**

Ters osmoz işleminin çalışma prensibi cihaz üzerinde bulunan membranlar sayesinde. Su membranlar üzerinde bulunan gözeneklerden, yüksek basınç altında geçmeye zorlanır. Bu işlem esnasında su molekülleri ve bazı inorganik moleküller bu gözeneklerden geçebilirken suyun içindeki maddelerin çoğu bu gözeneklerden geçemez ve yoğunluklu su olarak dışarı atılır. Yapılan bu işlem diğer filtrasyon sistemlerine göre istenilen kapasitede çok daha iyi su kalitesi elde etmeye olanak verir.

Ters osmoz yöntemi, normal pH şartlarında deniz suyundan bor giderimi için yetersiz kalmaktadır. Bu yöntemde pH'ın yükseltilmesi bor giderimini arttırsa da yüksek pH tortu oluşturma, korozyon ve yüksek maliyet gibi dezavantajlara sahiptir (<http://cevre.beun.edu.tr> 2017a).

### **3.11.3 Adsorpsiyon metodu**

Son yıllarda, bazı sorpsiyon (adsorpsiyon, biyosorpsiyon ve iyon değişimi) prosesleri, bazı yeni materyallerin kullanılmaya başlanmasından dolayı sulardan toksik maddelerin gideriminde etkili yöntemler olarak önem kazanmışlardır. şimdiye kadar modifiye edilmiş veya edilmemiş kil mineralleri, polimerik jeller ve aktif karbon gibi pek çok farklı materyal adsorpsiyon yöntemi ile su ve atıksulardan bor giderimi için kullanılmışlardır. Bor gideriminde adsorban madde olarak kullanılan materyaller

arasında sepiyolit, kırmızı çamur, magnezyum oksit, hidrotalsit gibi bileşikler ve modifiye edilmiş bentonit yer almaktadır.

Biyosorpsiyon yönteminde ise; alg, mantar, ölü biyomas kullanımı ile yüksek metal giderimi olanağı sağlar.

Adsorpsiyon, düşük kirletici derişimlerinde nispeten daha kullanışlı ve ekonomik bir yöntemdir (<http://cevre.beun.edu.tr> 2017a).

#### **3.11.4 Koagülasyon metodu**

Koagülasyon, su ve atık sulardan askıda katı madde, organik ve inorganik maddeler gibi çeşitli kirleticilerin gideriminde kullanılan önemli bir prosestir.

İnorganik alüminyum tuzları küçük partikülleri daha büyük yumaklara dönüştürmede en yaygın kullanılan koagülantlardır. Yaygın kullanılan alüminyum bileşiklerinden alüminyum sülfat, demir klorür, alüminyum klorür, demir sülfat hepta hidrat koagülasyon proseslerinde koagülant olarak kullanılmaktadır.

Elektrokoagülasyon prosesi sudaki kirlilik parametrelerinin giderilmesinde kimyasal koagülasyonun gelişmiş bir alternatif çeşididir. Bu proses teknolojisinde, metal katyonları proses içerisindeki metal elektrotların suda çözünmesi ile suya geçer. Bu metal katyonlar reakte olup sudaki maddelerin giderilmesini sağlar (Akarsu 2014).

Elektrokoagülasyon yöntemi ile yapılan bir çalışmada bor gideriminde alüminyum, demir ve çinko elektrot denenmiş ve yüksek bor derişimlerinde % 90'ın üzerinde verim elde edilmiştir. Herhangi bir kimyasal madde ilavesi gerektirmeden ve makul bir elektrik enerjisi tüketimi ile (maksimum 0.8 kw saat/m<sup>3</sup>) yüksek bor giderme verimi elde edilmesi laboratuvar ölçekli modellerden tam ölçekli modellere geçiş için umut verici bulunmuştur (Bilici-Başkan vd. 2014).

### 3.11.4.1 Kimyasal çöktürme (KÇ) prosesi

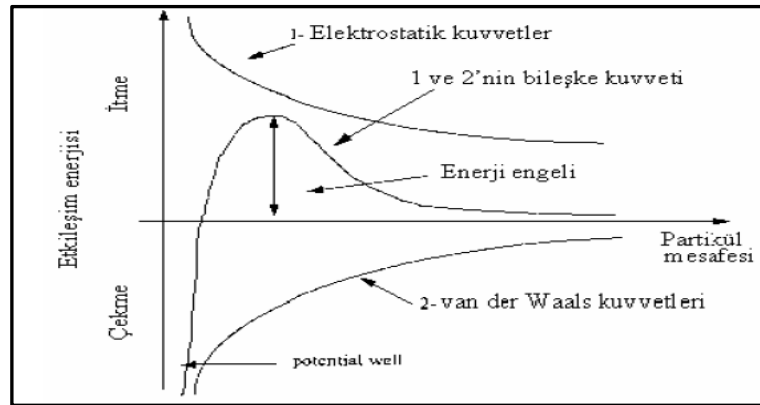
Kimyasal koagülasyon, sulu ortamda bulunan ve kendi ağırlıkları ile çökelemeyen kolloid yapıdaki parçacıkların çeşitli çöktürücü kimyasallar yardımıyla çökebilir hale getirilmesi işlemidir. Bu işlemi müteakiben büyüyen taneciklerin birleşerek çökmesinin sağlandığı flokülasyon işlemi gelmektedir.

İçme suları veya atık sulardaki;

- Anyonik ve organik bileşiklerin uzaklaştırılması,
- Renk ve bulanıklık giderilmesi,
- Tat ve koku oluşturan maddelerin giderilmesi,
- Alg ve zararlı mikroorganizma türlerinin giderilmesi için sıklıkla tercih edilen yöntemlerdendir.

Kimyasal koagülasyon yönteminin temel prensibini anlayabilmek için, kolloid yapılarını ve yumaklaşmayı engelleyen mekanizmayı incelemek gerekmektedir (<http://cevre.beun.edu.tr> 2017a).

Kolloidler su içinde Brownian hareketleri ile hareket ederler. Aynı yüklü iki kolloid birbirini iter. Çekme kuvveti ise Van der Waals kuvvetleri ile Brownian hareketlerinden kaynaklanan kinetik enerjiden ortaya çıkar. Şekil 3.6'da kolloidlerin etkileşim enerjileri görülmektedir.



Şekil 3.6 Kolloidlerin etkileşim enerjileri (<http://cevre.beun.edu.tr> 2017a)

Tanecikler birbirine yaklaştığında itme kuvveti artmakta, enerji engelini aşacak kadar yakınlıkta ise Van der Waals kuvvetleri etkin duruma geçmektedir. Böylece partiküller bir arada kalabilmektedir. Kolloidleri kararsızlaştırmak ve bir araya getirmek için, var olan enerji engelini aşabilecek kinetik enerjinin sağlanması veya enerji engelini düşürülmesi gerekir.

Enerji engelini aşamayan kolloidler birleşmezler. Bu nedenle çeşitli yöntemlerle engeli azaltmak gerekmektedir. Kolloidlerin enerji engelini aşarak yumaklaştırılması için dört temel mekanizma vardır;

1-Kaynama

2-Dondurma

3-Elektrolitlerin ilavesi

4-Ters yüklü kolloid ilavesi ile elektrik yükünün nötralize edilmesi ile çöktürme (<http://cevre.beun.edu.tr> 2017a).

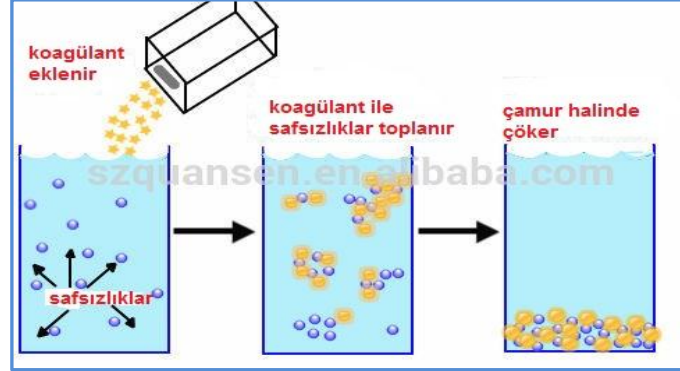
Kolay uygulanabilir olması ve uygun oranlarda kullanıldığı takdirde sadece çamurda kalan elektrolitler, yumaklaştırmada tercih edilir. Polielektrolit, sanayi atık sularında bulunan çökelemeyen hafif tanecikleri elektriksel çekim yolu ile önce birbirlerine yaklaştırıp sonra da yumaklaştırıp ağır hale getirerek çöktürüp sudan ayırma özelliğine sahip maddelerdir. Başlıca kullanılan polielektrolitler, poliakrilamid ve silikat esaslı kimyasallardır.

Kimyasal koagülasyon işlem basamakları:

- Koagülantın eklenmesi
- Homojen karışım sağlanması için hızlı karıştırma
- Flokülasyon için yavaş karıştırma (Çözünmeyen katı çökelti oluşumu)

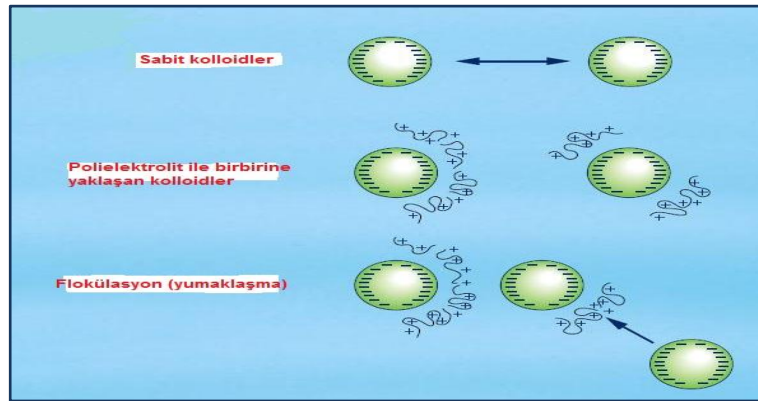
Hızlı karıştırmanın hızı ve süresi koagülant maddenin çözeltideki kolloid maddelerle tam etkileşmesini sağlayıp floklar oluşturacak kadar olmalıdır. Yavaş karıştırmanın hızı ise oluşan flokların birleşmesini sağlayacak kadar hızlı, flokların kırılmaması için de yeterince yavaş olmalıdır (Ezechi vd. 2014).

Koagülasyonda kullanılan koagülantlar, çoğunlukla inorganik metal tuzları, alüminyum ve demir sülfatlar ve demir klorürlerdir.



Şekil 3.7 Kimyasal koagülasyon yönteminin şematik gösterimi

Sadece metal tuzlarının ilavesi ile çöktürmenin zor olduğu durumlarda floklaşmayı hızlandırmak için aktif silika veya polielektrolitler ilave edilir. Aktif silika negatif yüklüdür ve pozitif yüklü metal hidroksitlerin floklaştırılmasında yardımcı olur. Uzun zincirli karmaşık organik molekül yapısına sahip polielektrolitler üzerinde aktifleşebilen (+) ya da (-) uçlar bulunmaktadır. Hidrolizle birlikte bu uçlar iyonlaşır ve zıt yüklü kolloidleri çekerek kendine bağlar (<http://cevre.beun.edu.tr> 2017a).



Şekil 3.8 Polielektrolit ile yumaklaşma mekanizması şematik gösterimi

Polielektrolit, koagülantlarla birlikte kullanıldığında gayet çabuk çökelen, büyük ve yoğun phtılar oluştururlar. Sıkışmadan dolayı oluşacak çamur miktarı da daha sabit ve

hacimce daha azdır. Polielektrolit kullanılması ile birlikte koagülant miktarı da azalmaktadır.

### **Jar Testi:**

Koagülasyon ve flokülasyon yöntemi ile bir atık suyun verimli olarak arıtılabileceği bir arıtma ünitesi yapmak için öncelikle laboratuvar analizleri yapmak gerekir. Bu testlere Jar (kavanoz) testi denir. Bu test yardımıyla;

- Koagülant türü ve dozu
- pH ayarlaması

Karıştırma hızı ve süresinin optimizasyonu yapılır (<http://cevre.beun.edu.tr> 2017a).

pH parametresini ayarlarken dikkat edilmesi gereken bir husus; çöktürücünün eklenmesi sırasında çöktürücü hidrolize olur ve ortam pH değeri düşer. Bu nedenle pH ayarlaması çöktürücü ilave edildikten sonra yapılmalıdır.

### **Sistemin avantajları:**

- Sade ve basit bir düzeneğin yeterli olması ve bunun sonucu olarak maliyet etkinliği sağlanması.
- Çok çeşitli parçacıkların yumaklaşarak kolayca sudan ayrılması.
- Kullanılan kimyasalların düşük maliyetli olması.

### **Sistemin dezavantajları:**

- Sisteme giren kimyasalların uygun oranlarda kullanılmaması sonucu bertaraf işlemi gerektirmesi.
- Sistemin tasarımı ve bakımı için gerekli nitelikli personel (örneğin, haznelerin yapımı ve kimyasal dozajı) gereksinimi.
- Toksik bileşiklerin katı faza aktarılması ve daha sonra ayrılması için işlem görmesi gereken çamur oluşumu.
- Nispeten zaman alan süreç olması.



### 3.11.4.2 Elektrokoagülasyon (EK) prosesi

EK, çözünebilen ve pıhtılaştırıcı özelliğe sahip metal bir elektrodun kullanıldığı elektrokimyasal atıksu arıtım prosesidir. Kullanılan elektrot malzemesinin elektriksel olarak çözünmesi sonucu koagülant oluşturması prensibine dayanmaktadır (Özcan vd. 2014).

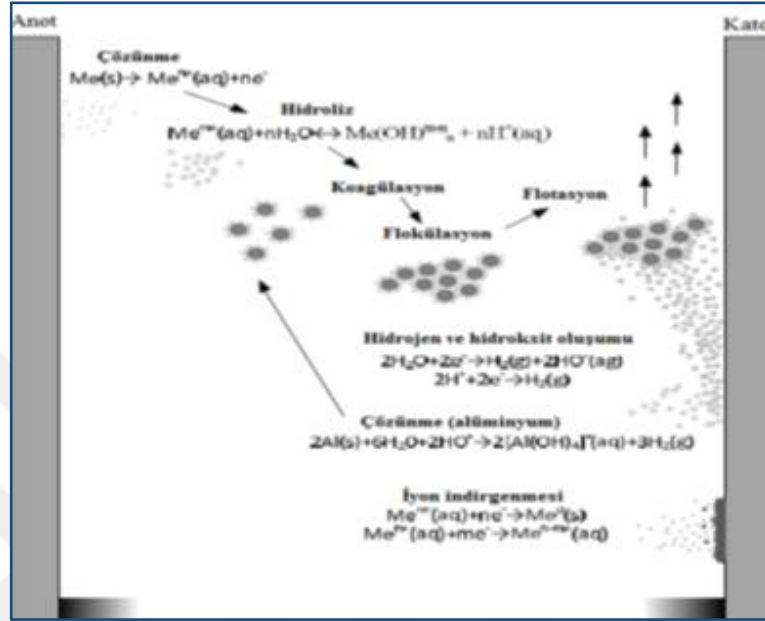
EK'de genel olarak hem ucuz hem de kolay ulaşılabilir olması sebebiyle Al veya Fe elektrotlar kullanılır. Anot ve katotlarda oluşan hidroliz tepkimeleri sonucunda, alüminyum veya demir hidroksit flokları oluşur. Bu şekilde üretilen floklar hızla çökerek veya flotasyonla yüzeyde toplanarak atık sulardaki kirlenici faktörlerin giderimi sağlanır. EK'de anot olarak çözünen demir ve alüminyum elektrotlar kullanılması halinde, bu elektrotlar çözünerek çözeltiye  $Al^{3+}$  ve  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen kararlı yapıdaki,  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$  ve  $Fe(OH)_3$  gibi metal hidroksitleri oluşturmaktadır. EK anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorpsiyon potansiyelleri çok yüksektir. EK proseslerinde genellikle doğru akım (DC) ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır.

Yirminci yüzyılda, atık suların arıtımında EK prosesinin kullanımı sınırlı iken, son dönemlerde özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde artış gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte son zamanlarda atık sulardaki kirlenicilere getirilen kısıtlamalar nedeniyle EK'nin kullanımına olan ilgi artmıştır (Mollah vd. 2001). EK; kâğıt hamuru endüstrisinde, maden ve metal endüstrisinde, gıda, cam, boya, maden sanayi atık suları, flor giderimi, tekstil, sentetik deterjan ve maden cevheri üretim işlemleri atık sularının arıtımında kullanılır. Birçok atık su için basit ve verimli bir arıtma yöntemi olmasından dolayı, son dönemde EK'ye olan ilgi artmaktadır.

#### 3.11.4.2.1 Elektrokoagülasyon prosesinde yükseltgenme- indirgenme reaksiyonları

Kimyasal yükseltgenme, bir elementin oksidasyon düzeyinin artırılması ve kimyasal indirgenme ise oksidasyon düzeyinin indirilmesi demektir.

Elektrokoagülasyon sistemlerinde elektrot cinsi çok önemlidir. Genel olarak, pıhtılaşma özelliğine sahip Al ve Fe elektrotlar kullanılmaktadır. Kullanılan elektrot, elektrik akımı etkisiyle çözünerek, çöktürücüleri oluşturur ve çöker.



Şekil 3.9 EK sisteminde meydana gelen dönüşümler. (Akarsu 2014)

Elektrot malzemesi olarak alüminyum kullanıldığında, üç basamakta gerçekleşen elektrot reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Yılmaz vd. 2007).

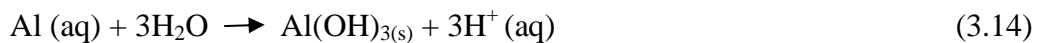
Anotta:



Katotta:

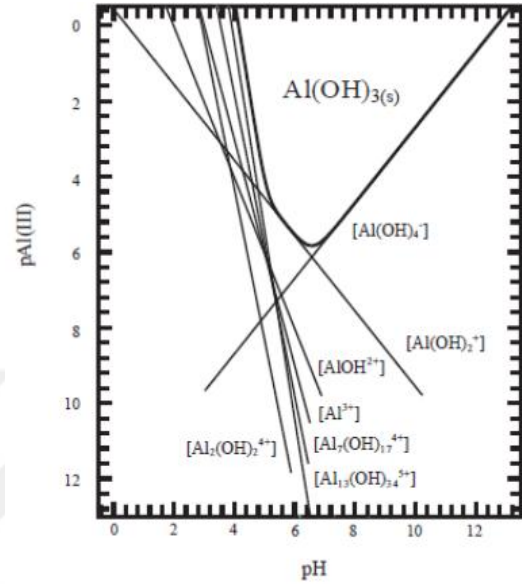
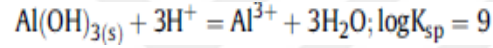
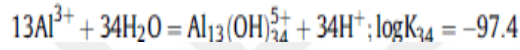
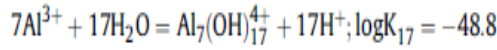
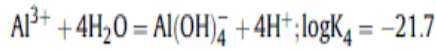
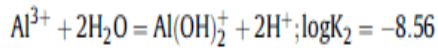
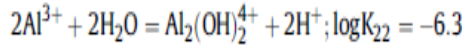
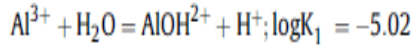


Çözeltide:

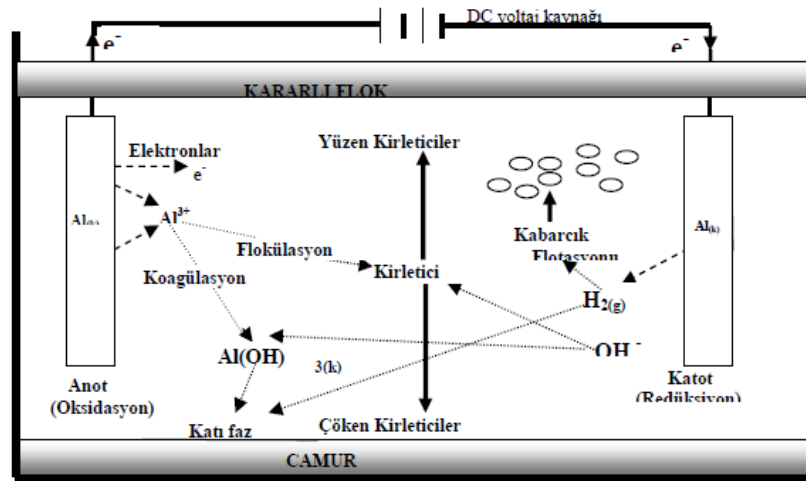


Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak reaksiyon sonucu farklı alüminyum bileşikleri görülebilir. Hidroliz ürünleri geniş bir pH aralığında, aşağıdaki

şekil 3.10'da verilen monomerik ve polimerik ürünleri oluşturabilirler (Kartiganingsih vd. 2016).



Şekil 3.10 Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi (Kartiganingsih vd. 2016).



Şekil 3.11 Al elektrot kullanılan EK prosesinde dönüşümler (Yılmaz vd. 2007)

Elektrokoagülasyon işleminde anotta çözünebilir Al iyonları  $\text{Al}^{3+}$  formlarına yükseltgenmekte, katotta ise suyun elektrolizi sonucu  $\text{H}^+$  ve  $\text{OH}^-$  iyonlarının oluşumu meydana gelmektedir.  $\text{OH}^-$  iyonları çözelti içine difüzlenerak  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oluşturmak üzere

tepkime verirler. Bu esnada organik ve koloidal kirleticiler oluşan  $\text{Al(OH)}_3$  kompleksleriyle birleşip eşzamanlı olarak çöker (Yılmaz vd. 2007).

Elektrot malzemesi olarak Fe elektrot kullanıldığında ise (Ezechi vd. 2015),

Mekanizma 1:

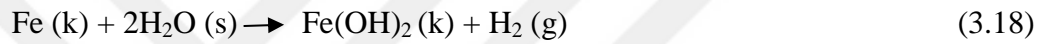
Anotta:



Katotta:

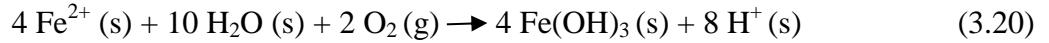


Toplamda:



Mekanizma 2:

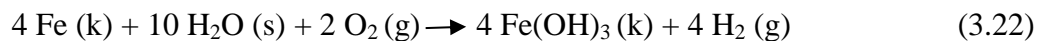
Anotta:



Katotta:

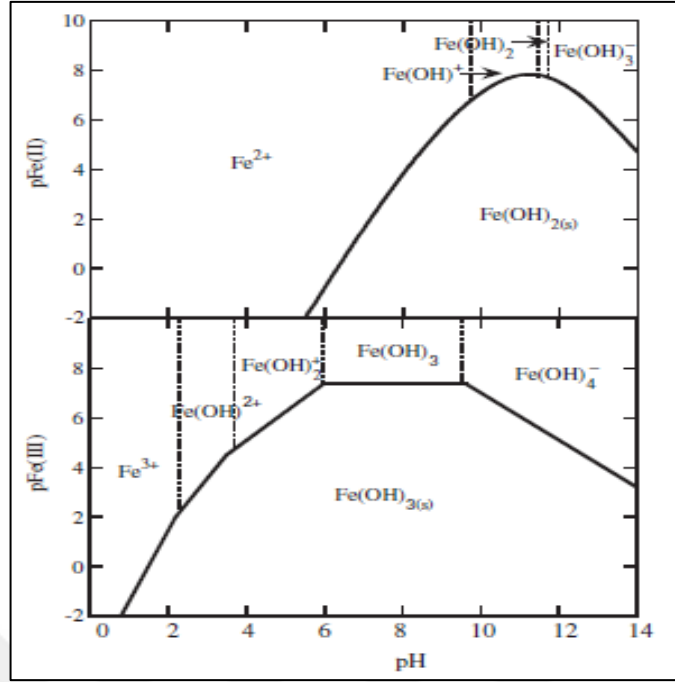


Toplamda:



Demirin çözünmez metal hidroksitleri ile etkileşime giren yüklü parçacıklar elektrostatik çekim ile giderilir (Ezechi vd. 2015).

Aşağıda şekil 3.12'de sulu ortamda oluşan demir hidroksitleri ve pH ilişkisi grafiği verilmiştir.



Şekil 3.12 Sulu ortamda oluşan demir kompleksleri ve pH ilişkisi (Garcia-Segura vd. 2017)

### 3.11.4.2.2 Elektrot potansiyelleri

Elektrokoagülasyon prosesinde elektrot potansiyeli yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının enerjisi anlamına gelmektedir. Proses süresince, elektrot ile çözelti arasındaki yük farklılıklarından potansiyel fark oluşmaktadır.

Pilin elektrot potansiyeli, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının potansiyelleri toplanarak aşağıdaki ifade ile hesaplanır.

$$E_{pil} = E_{yük} + E_{indc} \quad (3.23)$$

Redoks reaksiyonlarının oluşabilirliği ve özellikleri, serbest enerji değişimi ile belirlenebilmektedir. Serbest enerji değişimi ( $\Delta G_r$ ) ;

$$\Delta G_r^0 = (\sum n_i \Delta G_i^0)_{ürünler} - (\sum n_i \Delta G_i^0)_{girenler} \quad (3.24)$$

Bir elektrokimyasal pilin elektrot potansiyeli, serbest enerji değişimi kullanılarak aşağıdaki denklik kullanılarak hesap edilebilir.

$$\Delta G = -nF_s E \quad (3.25)$$

n: transfer edilen elektron sayısı

F<sub>s</sub>: Faraday sabiti (96500 coulomb/ekivalen veya 23060 kcal/volt-ekivalen)

Reaksiyonun E değeri pozitif ise  $\Delta G$  değeri negatif olacağından, reaksiyon kendiliğinden gerçekleşebilmektedir. Elektrot potansiyeli yüksek olan elektrotun oksitleme gücü daha yüksektir.

**Faraday kanunu ve akım verim ilişkisi:** Elektrokimyasal pillerde, akım miktarı  $q$ , akım şiddeti  $I$ , zaman  $t$  ile gösterilecek olursa, bu değerler arasındaki bağıntı;

$$q = \int I \cdot dt \quad (3.26)$$

$$q = I \cdot t \quad (3.27)$$

q= elektrik miktarı, I=akım şiddeti, t= zaman

### 3.11.4.2.3 Elektrokoagülasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları

EK'nin avantajları:

- Basit ekipmanlar kullanılması ve işletme şartlarının kolay uygulanabilir olması.
- İlk yatırım maliyeti diğer arıtım yöntemlerine kıyasla daha ucuzdur.
- Renksiz ve kokusuz arıtım çıkışı olması.
- Oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte, daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağıl su içermektedirler. Asitli ortama karşı dirençli ve kararlı yapıda olup, basit bir süzme işlemiyle daha kolay ayrılabilirler.
- Kimyasal arıtma yöntemi ile karşılaştırıldığında, EK ıkış suyu daha az znmş katı madde içerir.
- EK'de ilave kimyasal madde kullanımı yoktur.

- Elektroliz sırasında oluşan gaz kabarcıkları, kirleticileri çözelti yüzeyine taşıyarak, kirleticilerin kolayca ortamdaki ayrılmasını sağlar.
- Aşırı değerler haricinde, deney esnasında pH kontrolüne gerek yoktur.

EK'nin dezavantajları:

- Çözünen yani aşınan elektrotların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.
- Elektrik kullanımı bazı ülkelerde pahalı olabilir.
- Katot üzerinde oluşan geçirimsiz film tabakası prosesi olumsuz etkileyebilir. Ancak bu durum karıştırma hızı ayarlanarak çözülebilir.
- Gerçek atık sular kullanıldığında, atık suda bulunan Ca ve Mg hidroksitleri, katottan  $H^+$  koparılmasını zorlaştırarak akım geçmesini engelleyebilir. Fakat bu sorun alternatif akım kullanılarak çözülebilir.
- Atık su çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir. Yüksek derişimli atık sularda iletkenlik mevcut anyon ve katyonlar nedeniyle zaten yüksek olmaktadır ya da NaCl gibi kolay elde edilebilir ve ucuz olan sofrata tuzu ile iletkenlik uygun değerlere getirilebilir (Yılmaz vd. 2005, Başkan vd. 2012, Ezechi vd. 2015).

#### 3.11.4.2.4 Elektrokoagülasyon prosesini etkileyen faktörler

EK prosesi, ortamın kimyasal özelliğine, iletkenliğine, pH, ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutu, kimyasal maddelerin derişimi, elektrot şekli ve tipi gibi parametreler EK prosesini etkileyen faktörlerdir (Kartiganingsih vd. 2016).

Genel olarak ifade etmek gerekirse;

- Akım yoğunluğu: EK'de verilen akım miktarı, elektrotlardan ayrılan  $Al^{3+}$  miktarını belirler. Çok büyük akım enerji sarfiyatı demektir. Büyük akım yoğunlukları da, akım veriminin düşmesine sebep olmaktadır (Sayiner vd. 2008). Akım yoğunluğu belirlenirken, pH ve iletkenlik gibi işletme koşulları da beraber değerlendirilmelidir. Alüminyum elektrotlarda akım veriminin yüksek olması, alüminyumun amfoter bir madde olmasından kaynaklanır. Atık suyun arıtılması için kritik değerlerde elektriksel

yüke ihtiyaç vardır, bu eşik değere ulaşıldıktan sonra akımı daha fazla artırmak giderim veriminde önemli bir değişikliğe sebep olmamaktadır (Yılmaz vd. 2005).

- İletkenlik: Arıtılacak suyun iletkenliğini artırmak için genellikle kolay bulunan ve ucuz olan NaCl kullanılır. Ortamda klorür iyonlarının bulunması elektriksel yüke katkı sağlayacağı gibi  $\text{HCO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  gibi anyonların olumsuz etkilerini de azaltır. Karbonat ve sülfat iyonlarının varlığı elektrotların yüzeyinde izolasyon tabakasını oluşturan  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının çökmesine neden olur. Bu izolasyon tabakası ise elektrotlar arasındaki potansiyeli artırarak akım veriminde önemli bir azalışa sebep olmaktadır. Bu nedenle mevcut anyonlar içinde su ve atık su arıtımında EK prosesinin normal çalışması için %20 oranında  $\text{Cl}^-$  bulunması gerekir. Ortama ilave edilen NaCl suyun iletkenliğini artırarak elektrik sarfiyatının da azalmasına sebep olur. Aynı zamanda elektrokimyasal işlem basamakları esnasında üretilen klor, su dezenfeksiyonunu da sağlar (Bodakçı 2015).

- pH'nın etkisi: EK performansında en etkili parametre pH'dır. En çok kirletici giderimi sağlanan pH değeri en uygun değerdir. Alüminyum elektrot kullanıldığı durumda, yaklaşık pH 8 değerlerinde giderim veriminin yükseldiği görülmüştür. Bununla birlikte enerji tüketimi iletkenliğin değişiminden dolayı nötral pH'da daha yüksektir (Yılmaz vd. 2005).

- Arıtım süresi: Yapılan çalışmalar göstermektedir ki, deney süresi arttıkça giderim verimi artmaktadır. Ancak çözeltilerde belirli bir giderim sağlandıktan sonra akım vermeye devam etmek enerji sarfiyatı ve çamur oluşumundan başka bir sonuç vermeyecektir. Farklı sürelerde deneyler tekrar edilerek optimum zaman şartları belirlenebilir.

- Elektrotların tipi ve yerleşimi: Elektrokoagülasyon yöntemi için tercih edilen elektrota akım verilmesi ile birlikte ortamda çözünmektedir. Genellikle ucuz olması ve kolay erişilebilir olması sebebiyle, demir ve alüminyum elektrot kullanılmaktadır. Fakat farklı kirleticiler için, farklı ortamlarda başka tür ve şekilde elektrotlar kullanmak verimi daha olumlu şekilde etkileyebilir. Ayrıca elektrotların seri veya paralel bağlanması da



prosesin maliyeti ve giderim verimi üzerinde etkilidir. Genellikle monopolar paralel bağlama tercih edilmektedir. Paralel bağlamada aralarındaki potansiyel farkın düşük tutulmasına dikkat edilmelidir.

### 3.12 İstatistiksel Deney Tasarımları

Endüstriyel boyutta bir işletme tasarımında, istenilen kalitede ürünün elde edilebileceği en ekonomik işletme maliyetine sahip tesisi kurmak en önemli amaçtır. Bu koşulları sağlayan parametreleri bulmak çok fazla deneme yapmayı zorunlu kılmakta, bununla birlikte zaman ve ekipman maliyeti artmaktadır.

Yapılan araştırmalarda, incelenen kimyasal tepkime veya tepkime zincirinin bilinip bilinmemesi model oluşturmak için önem arz eder. Mekanizması bilinen tepkimeler zincirinin girdileri ve koşullar bilindiğinde, oluşturulan model ile sonuçlar tahmin edilebilir ve deneyler belirli bir plan dâhilinde gerçekleştirilir.

Deneylerde giriş değişkenindeki değişim çıkış değişkeninde değişimlere sebep olmaktadır. Deneylerin istatistiksel olarak planlanmasında doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon deneyleri halinde 1'inci ve 2'nci dereceden polinomlarla belirtilir (Zeybek 1997).

Doğrusal model:

$$Y = b_0 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^k b_{ij} X_i X_j \quad (3.28)$$

Doğrusal olmayan model:

$$Y = b_0 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^k (b_{ij} X_i X_j) + \sum_{i=1}^k (b_{ii} X_i^2) \quad (3.29)$$

Burada belirtilen  $b_0$ ,  $b_i$ ,  $b_{ii}$  deneylerin katsayılarıdır. Bu katsayıları bulabilmek için deney sayısının bilinmesi gerekmektedir.

Doğrusal modeller için yapılması gereken deney sayısı,

$$\text{Deney sayısı} = 2^M \quad (3.30)$$

Doğrusal olmayan modeller için,

$$\text{Deney sayısı} = 2^M + 2 \times M + 1 \quad (3.31)$$

Regresyon modelin katsayıları Eşitlik (3.32)'de verilen denklem ile hesaplanır.

$$b_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_{ij} y_j}{\sum_{j=1}^N x_{ij}^2} \quad (3.32)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{2} (\sqrt{N_M^2 + N_M (N_\alpha + 1)} - N_M)} \quad (3.33)$$

M: faktör sayısı

$$N_M = 2^M \quad (3.34)$$

$$N_\alpha = 2M \quad (3.35)$$

$$x_1 = \frac{U_1 - U_{1,ort}}{\Delta U_1} \quad (3.36)$$

$$x_2 = \frac{U_2 - U_{2,ort}}{\Delta U_2} \quad (3.37)$$

$$U_{1,ort} = \frac{U_1^+ - U_1^-}{2} \quad (3.38)$$

$$U_{2,ort} = \frac{U_2^+ + U_2^-}{2} \quad (3.39)$$

$$\Delta U_1 = \frac{U_1^+ - U_1^-}{2} \quad (3.40)$$

$$\Delta U_2 = \frac{U_2^+ - U_2^-}{2} \quad (3.41)$$

Burada verilen  $U_i^+$  ,  $U_i^-$  ve  $U_{ort}$  sistemdeki gerçek değerinin sırasıyla en yüksek, en düşük ve ortalama değeridir. Doğrusal model bu değerler ile birlikte Eşitlik (3.42)'de verildiği şekilde yazılır.

$$y = b_0 + b_1 \frac{U_1^+ - U_1^-}{2} + b_2 \frac{U_2^+ - U_2^-}{2} + b_{12} \left( \frac{U_1^+ - U_1^-}{2} \right) \left( \frac{U_2^+ - U_2^-}{2} \right) \quad (3.42)$$

Ancak daha önce mekanizması açığa çıkarılmamış, karmaşık, birçok tepkime mekanizmasının aynı matriste, aynı zaman dilimi içinde ve farklı hızlarla ilerlediği durumlarda deneylerin planlanması ve model oluşturulması daha güç olmaktadır. Bu kapsamdaki deneylerin tasarlanması ve gerçekleştirilmesinde, son yıllarda yaygınlaşarak kullanılmaya başlanan Cevap Yüzey Yöntemi geliştirilmiştir.

### 3.12.1 Design Expert (DE) 7.0.0 paket programı

Design Expert programı herhangi bir proseste, girdi ile çıktı arasındaki ilişkiyi belirlemek için planlanmış bir yaklaşımla çalışır. Bu nedenle hemen her proseste ölçülebilen girdi ve çıktı değerleri için kullanılabilir. DE numerik değerler arasındaki ilişkiyi analiz ederek, istatistiksel bir anlam çıkarımı yapar. Bu program farklı istatistiksel yöntemler ile çalışır. Bunlar;

- Cevap yüzey yöntemi: En ideal proses ayarlarını bularak, optimum performansla gerçekleştirir.
- Genel faktöriyel programlama: Sınıf etkenleri arasındaki en ideal düzenlemeyi verir ve ürünü ya da prosesi etkileyen etkeni tanımlar.
- Karışık tasarım teknik yöntemi: Optimum formülasyonu bulur.
- İki düzeyli faktöriyel programlama: Bu yöntem, ürünü ya da prosesi etkileyen etkeni tanımlar.
- Proses etkenlerinin düzenlenmesi, karışımın bileşenleri, sınıf etkenleri: DE'de Taylor yöntemini uygulayarak öğrenilmesi gerekenleri verir.
- Design Expert programı cevap yüzey yönteminin görüntülenebilmesi için üç boyutlu grafiklerin gösterimine de sahiptir.

### 3.12.2 Cevap yüzey yöntemi

Cevap Yüzey Yöntemi, mühendislik süreçlerinde problemlerin çözümünde araştırmacılara yardımcı olan, matematiksel ve istatistiksel yöntemlerin birlikte kullanıldığı bir tasarımdır. Çok sayıda değişkenin sistemin davranışını etkilediği endüstriyel araştırmalarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde tepkime verimi, üretim maliyeti cevap olarak adlandırılır. Cevap üzerinde etkisi olan sisteme girilen bağımsız değişkenler ise araştırmacının kontrolündedir. Deneysel izlenecek yol, matematiksel ve istatistiksel yaklaşımların bir arada değerlendirildiği cevap yüzey yöntemi, incelenen proses üzerinde deneysel araştırmaların etkin olarak yapılmasını sağlar. Endüstriyel bir çok alanda kullanıldığı gibi, literatür çalışmalarında ideal deney koşullarını belirlemek amacıyla da kullanılmaktadır.

Bir prosesin verebileceği cevabı tahmin edebilmek için öncelikle uygun bir yaklaşım fonksiyonu elde etmek ve bağımsız değişkenlerin en ideal cevabı veren optimum değerlerini belirlemek cevap yüzey yönteminin öncelikli amacıdır. Problemin optimize edilmesi aşamasında cevabı en çok ya da en az değere ulaştıran bağımsız değişken değerleri belirlenir. Yüksek verim elde etmek istenen kimyasal süreçlerde bu geçerlidir, ancak cevap yüzey yöntemi, araştırmacının sistemin veya prosesin mekanizmasını anlaması amacıyla kullanılmaz.

Birçok deneysel çalışmada, istenen cevap yani bağımlı değişken, sistem içerisinde kontrol edilebilen diğer bağımsız değişkenlere bağlıdır. Çoğu RSM probleminde, cevap ile bağımsız değişken arasındaki ilişki bilinmemekle beraber, RSM'nin uygulanmasında ilk basamak, cevap yani bağımlı değişken ile işletim parametrelerinin (bağımsız değişkenler) arasında matematiksel model oluşturabilmektir. Geliştirilen yaklaşım modeli, sistemde bağımsız değişkenlerin değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlardan üretilmektedir. Bu sonuçlar, istatistiksel yöntemlerin kullanılmasıyla oluşan çoklu regresyonla analiz edilerek bir sonuç modeli oluşturularak değerlendirilir. Regresyon ve korelasyon analizleri, optimum deney koşullarını belirlemekte yardımcı olan istatistiksel yöntemlerdir. Sonuç olarak oluşturulan model, proses değişkenlerini içeren ve deney sonuçlarını kapsayan matematiksel bir ifadedir (Anonymous 2005).

### 3.12.3 Optimizasyon tanımı ve sayısal optimizasyon

Design-Expert programında optimizasyon modülü, cevapların ve etkenlerin ihtiyaçlarını karşılayan farklı etken seviyelerinin kombinasyonlarını araştırmaktadır. Optimizasyonun uygulanabilmesi için her cevap analiz edilerek en uygun şekilde modellenmelidir. Tek bir cevabın veya çoklu cevapların optimizasyonu grafiksel veya sayısal olarak elde edilebilir. Optimizasyon için uygulanabilen amaçlar doğrultusunda istenen yaklaşım fonksiyonu hedef gösterilerek istenen değerler arasında hesaplanabilir. Öncelikle her parametre için en çok ve en az değerler belirlenir. Cevap bulmasını istediğimiz her bir amaç için istenen yaklaşım fonksiyonunun değeri ve şekli ağırlık oranı değiştirilerek ayarlanabilir. Amaçların önem sırası, amaçlar karşılaştırılarak belirlenebilir ve gerektiğinde değiştirilebilir.

Aranan cevaplar, genel fonksiyon içinde Design Expert programı tarafından bir araya getirilerek maksimize edilir. Tarama sırasında herhangi bir noktadan başlamak suretiyle, maksimum eğime doğru işlemler gerçekleştirilir. Sayısal optimizasyonda tercihi maksimum yapacak noktalar belirlenir ve müteakiben cevap yüzeylerin eğrilğine ve fonksiyondaki kombinasyonlara bağlı olarak birden fazla maksimum nokta elde edilebilir. Tasarımdaki en iyi yerel maksimum değer bulunması sağlanır.

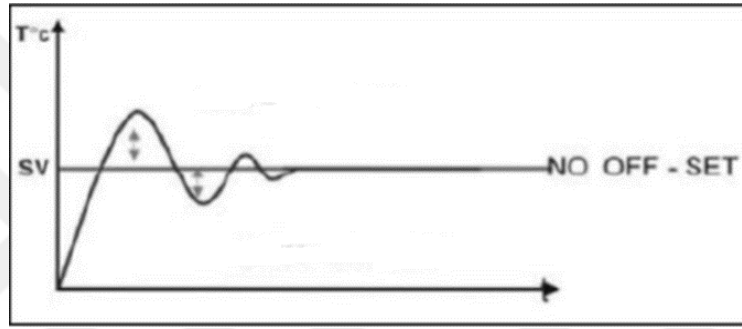
### 3.13 Proses Kontrol ve Proses Kontrol Sistemleri

Proses kelimesi Türkçe karşılığı, süreç demektir. Kimya endüstrisindeki süreçler, soğutma, damıtma, ekstrakte etme, ısıtma, ayırma gibi her türlü kimyasal işlemlerin yapıldığı sistemler olarak tanımlanmaktadır. Proses kontrol, kimyasal süreçlerde, ürün verimine doğrudan etki eden pH, sıcaklık, derişim gibi parametrelerin verimi artırmak amacıyla istenilen değer aralıklarında tutma işlemi olarak tanımlanır. Normal şartlar altında çalışırken prosesin değişkenleri zamana göre değişmeyerek sabit değerlerde ve sistem yatışkın halde olduğu kabul edilir. Fakat işletim süresince çıkış değişkenlerini bazı etkiler etkilemekte ve sistem yatışkın olmayan hale geçmektedir. Bu yatışkın olmayan hale geçiş noktasında, proses kontrol devreye girer ve otomasyondan faydalanarak sisteme müdahale eder. Proseste kontrol edilen parametrenin istenilen

değerde olmasına set noktası denir. Kontrol edilen değişkenlere de proses değişkeni denilmektedir.

### 3.13.1 PID kontrol edici

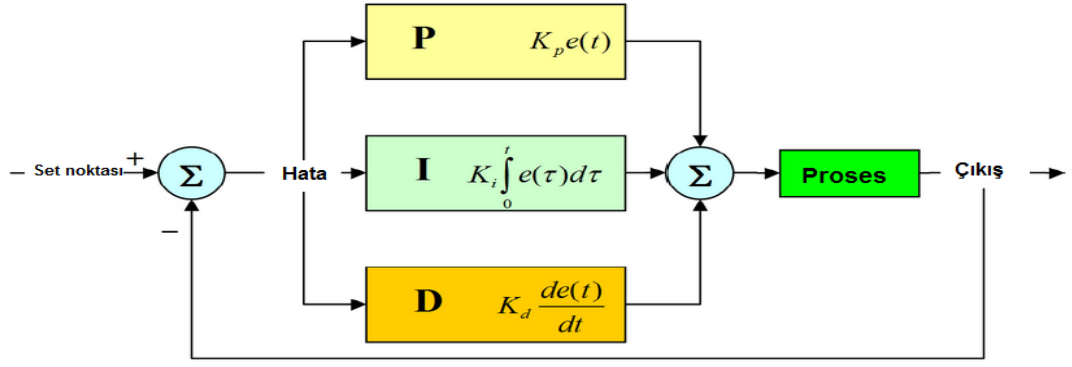
Kontrolü zor ve diğer kontrol yöntemlerinin yeterli olmadığı durumlarda tercih edilmekte olan bu kontrol türünde; oransal kontrolde oluşan sapma, integral fonksiyonu ile giderilmektedir. Meydana gelen tepe ve alt noktalar bu kontrole türevsel etkisinin de eklenmesi ile minimum seviyeye indirilir veya tamamen ortadan kaldırılır.



Şekil 3.13 PID kontrol eğrisi

Geri beslemeli sistemlerin basit olması, daha kullanışlı olması sebebiyle genelde PID kontrol sistemi tercih edilmektedir.

Oransal (P), Integral (I), Türev (D) parametrelerinin uygun bir şekilde ayarlanmaları sayesinde kontrol edilen değişkenin ayar değerine; en kısa zamanda ve minimum üst ve alt tepe değerlerinden geçerek ulaşması sağlanmaktadır. P+I denetim mekanizmasına D ilavesi ise set değerine ulaşmak için geçen zamanı kısaltmaya yaramaktadır. Diferansiyel etki sistemin kararlı hale gelmesinde yardımcı olur. Böylece büyük orantı kazançları elde edilebilir.



Şekil 3.14 PID Geri beslemeli kontrol sistemi blok diyagramı

Bu kontrol türü, önceki kontrol sistemlerinin birleşimi olup aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$p(t) = K_c \varepsilon(t) + \frac{K_c}{\tau_I} \int_0^t \varepsilon(\tau) dt + K_c \tau_D \frac{d\varepsilon(t)}{dt} + p_s \quad (3.43)$$

$$p(s) = K_c \varepsilon(s) + \frac{K_c}{\tau_I} \frac{1}{s} \varepsilon(s) + K_c \tau_D s \varepsilon(s) \quad (3.44)$$

Transfer fonksiyonu;

$$\frac{P(s)}{\varepsilon(s)} = K_c \left( 1 + \frac{1}{\tau_I s} + \tau_D s \right) \quad (3.45)$$

Burada,  $\tau_I$  integral zaman sabitidir.

Geri beslemeli kontrol sisteminde kontrol edilecek çıkış değişkeni verisinin set noktası ile kontrol edilerek prosese giriş değerinin kontrol edilmesidir.

Kontrol sisteminde  $e(t)$  hata sinyalinin çok düşük seviyede tutulması amaçlanmaktadır.

$$e(t) = r(t) - y(t) \quad (3.46)$$

$r(t)$ : set noktası

$y(t)$ : Ölçülen kontrol değişkeni

Hata sinyali PID denetleyiciye gider ve denetleyici de hata sinyalinin türev ve integralini hesaplar, bu değere göre kontrol değişkeninin miktarını artırır veya azaltır.

Hata performans göstergeleri için genellikle IAE (Integrated Absolute Error) ve ISE (Integrated Square Error) yöntemleri kullanılmaktadır. Aşağıda bu eşitliklerin hesaplama formülleri verilmiştir.

$$IAE = \int_0^{\infty} [r(t) - y(t)] dt = \int_0^{\infty} [e(t)] dt \quad (3.47)$$

$$ISE = \int_0^{\infty} e^2(t) dt \quad (3.48)$$

### 3.13.2 PID kontrol edicilerin parametrelerini belirleme yöntemleri

Geri beslemeli kontrol sisteminin kontrol parametrelerinin büyüklüklerini hesaplamak için, bilinen en eski ayarlama yöntemlerinden biri Cohen-Coon ayarlama yöntemidir.

Bu yöntem I. Mertebe bir proses için geçerlidir.

$$G_1(s) = \frac{K}{\tau s + 1} \quad (3.49)$$

Proseste ölü zamanın (dead time) olduğu göz önünde bulundurulursa,

$$G_2(s) = e^{-\tau ds} \quad (3.50)$$

Prosesin transfer fonksiyonu,

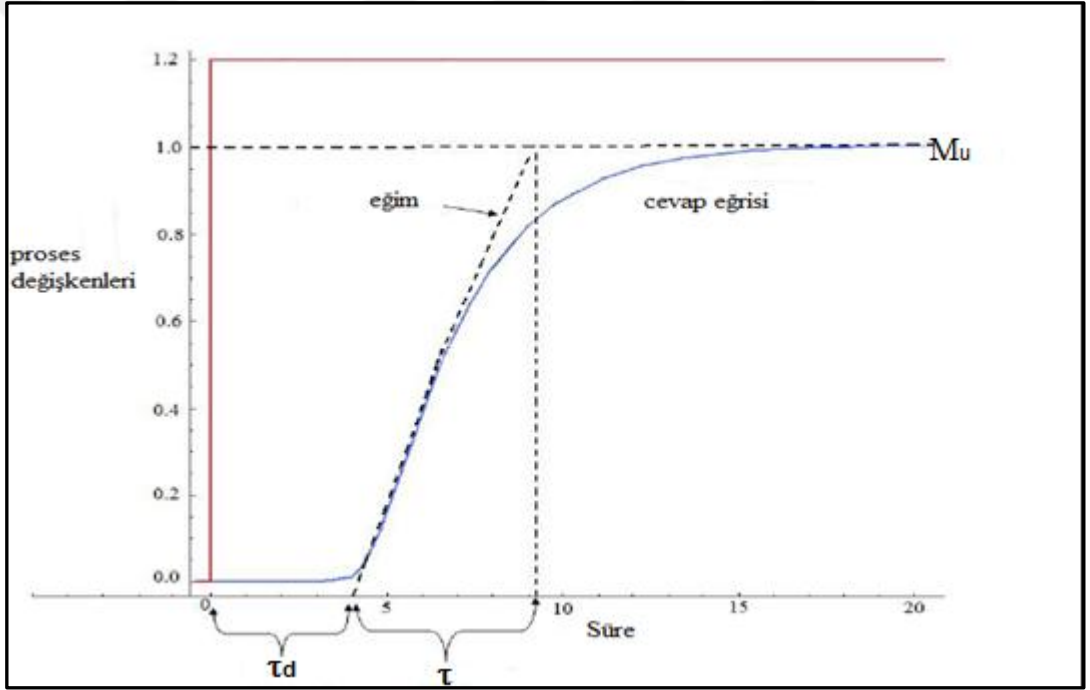
$$G(s) = \frac{K e^{-\tau ds}}{1 + \tau s} \quad (3.51)$$

Bu ayarlama yöntemi ile, kontrol parametrelerinin optimum değeri ile yapılan kontrol, set noktasından en az çıkış ve sapma değişkeninin belirli bir süre içinde istenen değer ile arasındaki alanı minimum yapacak şekilde verilmesi sağlanır.



- Prosesin yatışkın hal değeri belirlenir,
- Kontrol sistemi devreden çıkarılır,
- Ayarlanabilen değışken üzerine kademe etkisi verilir,
- Kontrol edilecek değışkenin yatışkın hale ulaşması beklenir,
- Bu süre zarfında sistemin yanıtı zamana göre grafiğe çizilir.

Aşağıdaki şekil 3.14'te örnek bir reaksiyon eğrisi verilmiştir. Reaksiyon eğrisinin en tepe tırmanma noktasında teğet çizilir. Teğetin apsisi kestiği nokta ölü zaman ( $\tau_{dead}$ ) olarak tanımlanır. Teğetin eğimi ise,  $m = M_u / \tau$  olarak hesaplanır.  $M_u$  çıkış değışkeninin son yatışkın hal değeri.  $T$  ise sistemin zaman sabiti değeri verir (Zeybek 1997).



Şekil 3.15 Reaksiyon eğrisi

Bu yöntem ile optimum kontrol parametrelerinin hesaplanması için kullanılan eşitlikler,

$$K_c = \frac{1}{K} \frac{\tau}{\tau d} \left[ \frac{4}{3} \frac{\tau}{4\tau d} \right] \quad (3.52)$$

$$\tau_1 = \frac{32+6\left(\frac{\tau d}{\tau}\right)}{13+8\left(\frac{\tau d}{\tau}\right)} \tau_d \quad (3.53)$$

$$\tau_D = \tau_d \left[ \frac{4}{11+2\left(\frac{\tau d}{\tau}\right)} \right] \quad (3.54)$$

### 3.14 Borun Geri Kazanımı

Dünya bor rezervinin % 72.8'inin Türkiye'de bulunması, borun günümüzde çok geniş bir kullanım alanı olması, son yıllarda öncelikle yakıt pillerinde alternatif enerji kaynağı olarak kullanılması için yapılan çalışmalar ile bor elementinin önemi daha da artmıştır. Faydalı etki değerinin, toksik etki değerine en yakın olduğu metal olan borun, giderimi gibi geri kazanımı da bu hususlar doğrultusunda önem arz etmektedir.

Kimyasal çöktürme ve elektrokimyasal çöktürme sonucunda elde edilen çamurlarda kalan borun, borat mineralleri halinde geri kazanımı için kullanılan yöntemlerden bir tanesi de hidrotermal mineralizasyon (HM) yöntemidir. Bu yöntem, diğer giderim/kazanım yöntemlerine nazaran malzeme temini ve uygulaması kolay, daha ucuz ve yüksek bor derişimli atık sularda daha iyi verim elde edilebilen bir yöntem olduğu için daha çok tercih edilmektedir (Itakura vd. 2005).

Yöntemin bir dezavantajı muamele süresinin uzun olması ve fazla elektrik enerjisinin harcanmasıdır, mikrodalga fırınlarda kristalize edilme çalışmaları ile daha az enerji harcanacak alternatif yöntem araştırmaları yapılmaktadır (Tsai vd. 2011).

Yöntemin genel mantığı, endüstriyel atık suların arıtımı sonucu elde edilen çamurun, asit ve bir çöktürücü ile belirli sıcaklıklarda kurutularak mineral hale geçişin sağlanması şeklinde özetlenebilir. Çöktürücü olarak genellikle, kalsiyum veya magnezyum hidroksit kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda, kalsiyum hidroksitin veriminin daha iyi olduğu değerlendirilmektedir. Çamuru homojen hale getirmek için çözücü olarak nitrik asit veya sülfürik asit kullanılmaktadır. Yönteme etki eden en etkin parametreler pH, çöktürücü miktarı, sıcaklık ve mineralizasyon süresidir.

## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

Atık su arıtımı için gerekli olan endüstriyel atık su, Etimaden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç Tesislerinden temin edilmiştir. Alınan atık su cevher üretim prosesinde son yıkama işleminden sonra toprak havuzda toplanan, hiçbir arıtma işlemine tabi tutulmayan çeşitli kirlilikleri içeren, proses atık suyudur. Atık suyun derişimi 10.56 g/L, pH'sı 8.25, iletkenliği 7.20 mS/cm'dir. Yapılan çalışmalarda elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri kullanılarak, yüksek seviyede bor giderimi için uygun koşulların belirlenmesi amaçlanmaktadır.

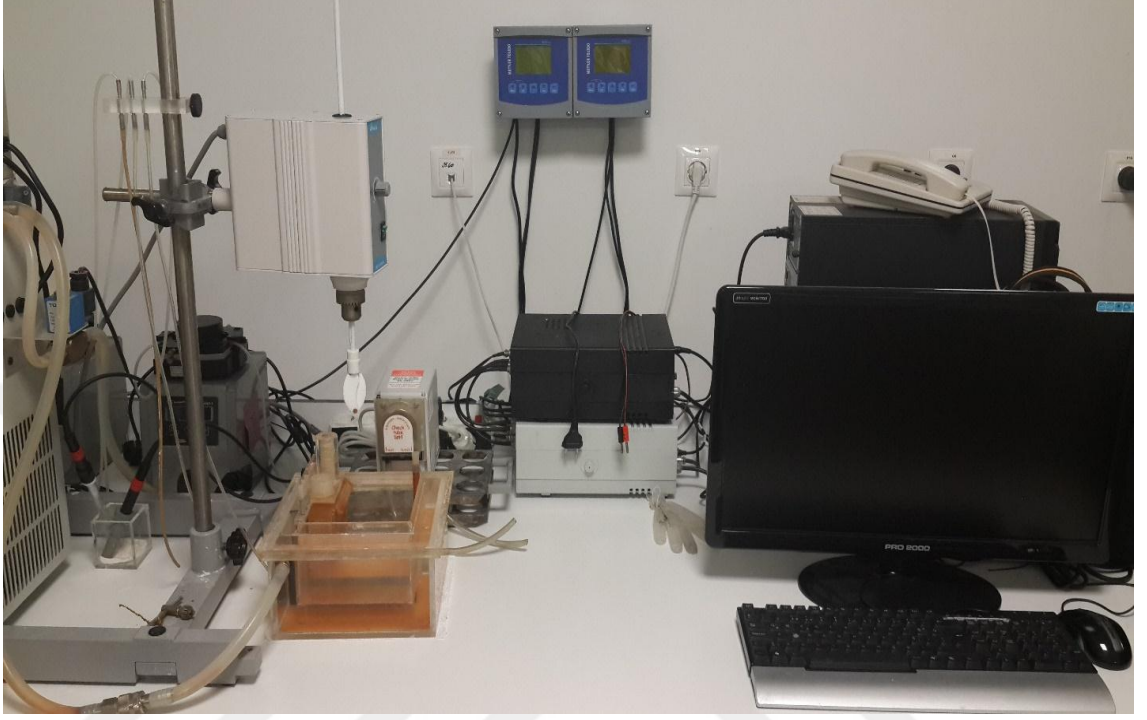
### 4.1 Deney Sistemi

#### 4.1.1 EK deney düzeneği ve deneysel çalışma

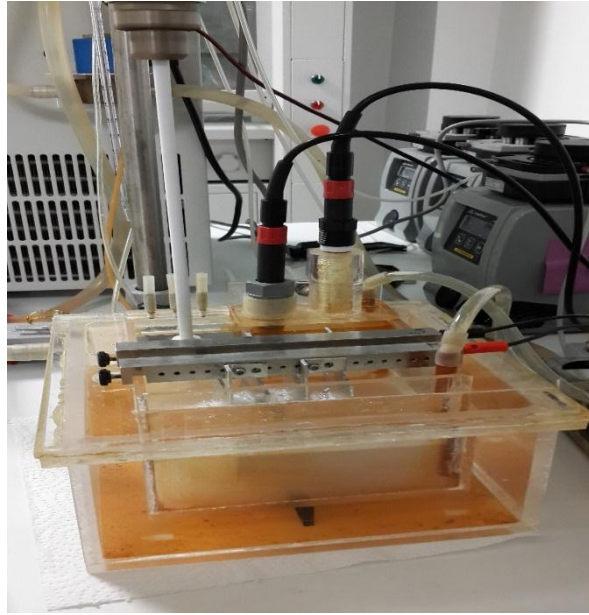
Bu çalışmada ilk olarak atık suyun arıtımı için EK yönteminin kullanıldığı bir arıtma sistemi oluşturulmuştur. İlk olarak, alüminyum elektrotların kullanıldığı EK prosesinde atıksu pH'sı, akım yoğunluğu, deney süresi ve iletkenlik değerlerinin arıtım verimi üzerindeki etkilerini görmek amacıyla, deney sonunda numune alınarak, bor derişimleri ve giderim verimleri hesaplanmıştır.

EK deneyleri için şekil 4.2'de görüldüğu gibi paslanmaya karşı dayanıklı plexiglass malzemeden imal edilmiş, dikdörtgen şeklinde EK reaktörü, elektrot sayısı, elektrotlar arası mesafenin ayarlanmasını sağlayacak şekilde tasarlanarak yapılmıştır. EK deneylerinde her biri 60 mm x 60 mm x 3 mm boyutlarında alüminyum ve demir malzemeden imal edilen 4 adet elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 12 mm olacak şekilde monopolar olarak güç kaynağına bağlanmıştır. EK reaktöründe akım ve voltaj doğru akım güç kaynağı (MAY11-PS Constant Current Power Supply) ile sağlanmıştır ve bir kontrol elemanı (MAY11-ESA Electrophoresis Control Unit) yardımıyla kontrol edilmiştir. Gerek görüldüğu takdirde, bilgisayardan gönderilen sinyallerle elektrotlara giden akım istenen değere ayarlanabilmektedir. Reaktör içerisine pH, iletkenlik ve sıcaklık ölçüm cihazları (Mettler-Toledo) için ayrı bir bölme yapılarak akımdan etkilenmeleri önlenmiştir. Deneyleri gerçekleştirmek için kullanılan reaktör ve

kontrol elemanlarını içeren sistemin resmi şekil 4.1’de, reaktör düzeneği şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1 EK deney düzeneği



Şekil 4.2 EK prosesi reaktörü

Optimum koşulların belirlenmesi amacıyla, 1000 ml atık su örneği reaktöre konulmuş ve çizelge 4.1’de ve şekil 4.2’de verilen pH, iletkenlik, akım yoğunluğu ve deney süresinde; alüminyum ve demir elektrotlar kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda, numunelerin bir gün süre ile çökelmeleri beklenmiş, müteakiben üzerinde kalan sudan 100 ml’lik örnekler alınarak, potansiyometrik yöntemle bor giderimleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1 Al elektrot ile elektrokoagülasyon deney tasarımı

	- $\alpha$	-1	0	+1	+ $\alpha$
Zaman (dakika), X1	10	20	30	40	50
pH, X2	3	5	7	9	11
İletkenlik (mS/cm), X3	8.0	8.5	9.0	9.5	10
Akım (mA/cm <sup>2</sup> ), X4	0.2	0.6	1.0	1.4	1.8

Çizelge 4.2 Fe elektrot ile elektrokoagülasyon deney tasarımı

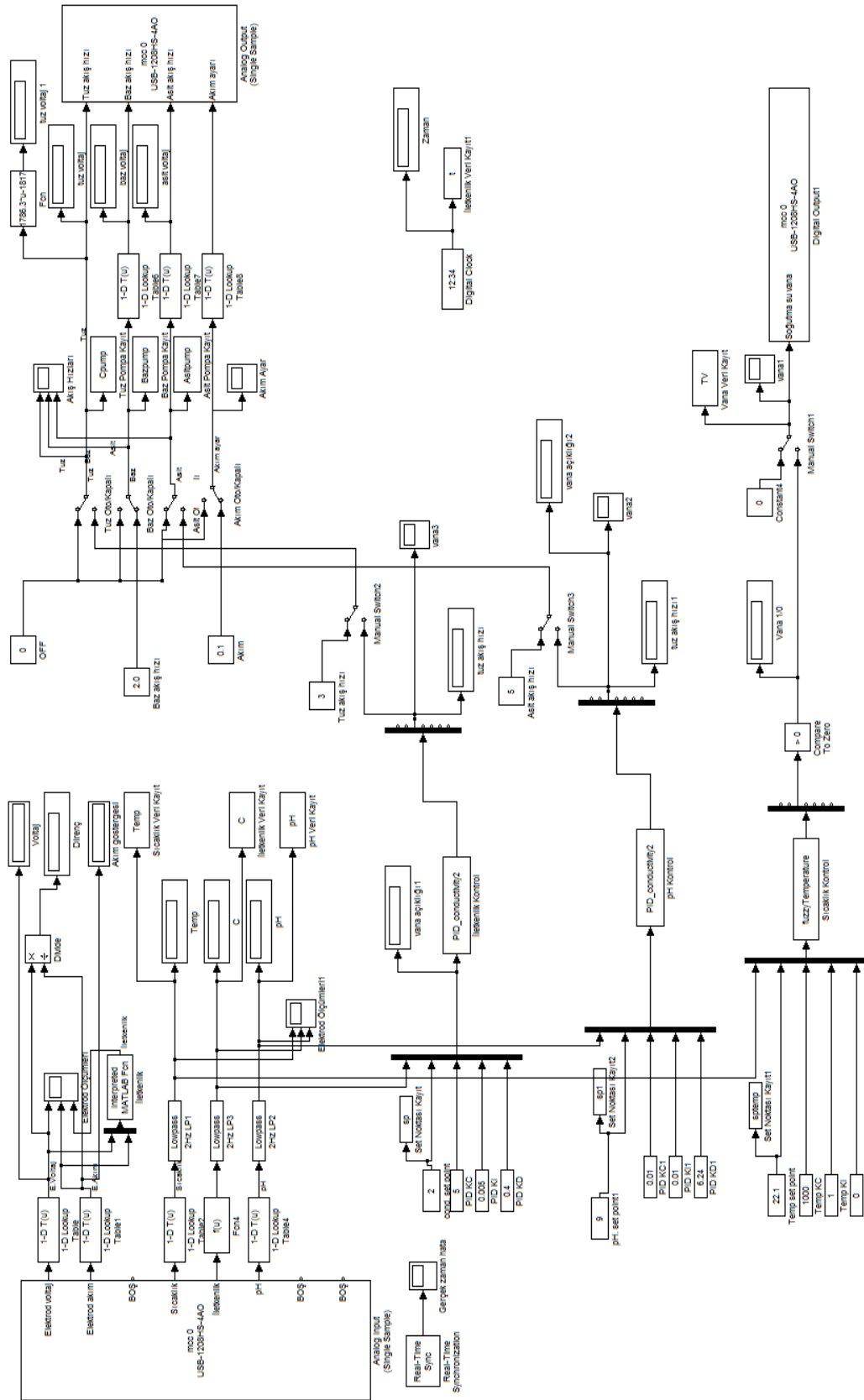
	- $\alpha$	-1	0	+1	+ $\alpha$
Zaman (dakika), X1	5	10	15	20	25
pH, X2	8	9	10	11	12
İletkenlik (mS/cm), X3	10.5	11	11.5	12	12.5
Akım (mA/cm <sup>2</sup> ), X4	0.2	0.4	0.6	0.8	1

#### 4.1.1.1 MATLAB simulink programı

Şekil 4.3’te görülen simulink programında deneye başlanmadan önce akım yoğunluğu manuel olarak ayarlanmış ve müteakiben akım verilerek sistem işletmeye alınmıştır. Böylece bilgisayar sinyali vasıtasıyla elektrotlara akım gönderilmiş ve elektroliz başlatılmıştır.

Elektrokoagülasyon deneylerinde MATLAB 14.0 programı kullanılmıştır.

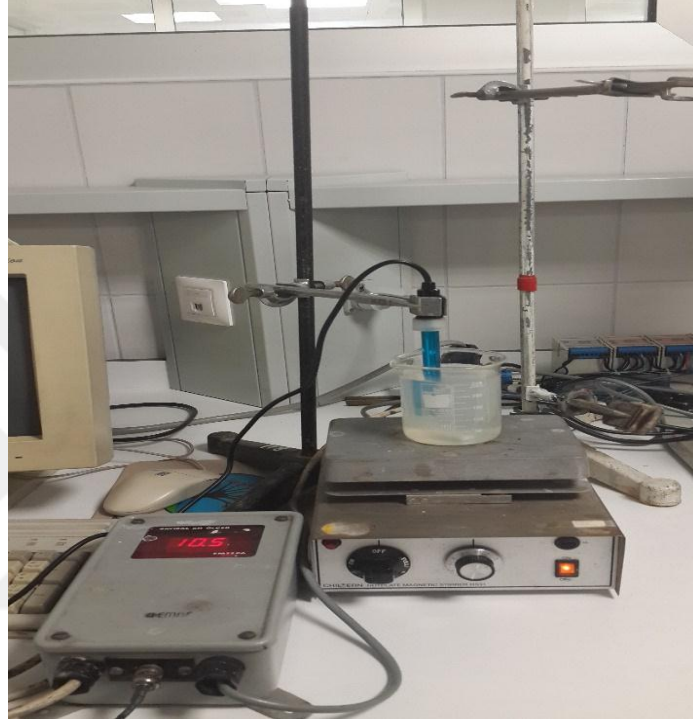
Deney süresince akım şiddeti, voltaj, direnç ve pH değerleri çevrimiçi olarak program üzerinden takip edilmiştir.



Şekil 4.3 Matlab Simulink Programı

#### 4.1.2 Kimyasal koagülasyon deney sistemi ve deneysel çalışma

Yapılan çalışmada, atık suyun kimyasal koagülasyon yöntemi ile bor giderimini incelemek üzere 'jar testi' deney sistemi oluşturulmuştur. Sistemin fotoğrafı şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4 Kimyasal koagülasyon jar testi deney düzeneği

Atık suyun kimyasal arıtım yöntemlerinden olan çöktürme ile arıtımında öncelikle kullanılacak olan koagülant kimyasallar, bu kimyasalların optimum derişim miktarları ve pH değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla yapılan literatür araştırması sonucunda, koagülant maddeler olarak; demir sülfat hepta hidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), demir klorür ( $\text{FeCl}_3$ ), alüminyum sülfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) uygun çöktürücüler olarak belirlenmiştir.

Optimum koagülant derişiminin ve pH değerinin belirlenmesi için yine yapılan literatür araştırması kapsamında, koagülant maddeler için derişim ve pH aralıkları belirlenmiş, bu aralıklarda en iyi derişim ve pH değerleri yapılan deney ve analizlerle belirlenmiştir. Deneyler sonucunda alınan numuneler potansiyometrik yöntemle analiz edilmiş ve bor

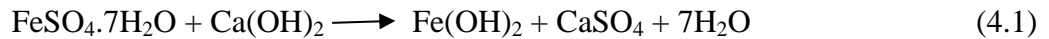
derişim hesaplanmıştır. Hesaplanan bor derişimleri sonucunda, verim yzdzeleri hesaplanmış ve bu sonuçlar ışığında, her bir koagülant madde için oktrme prosesinde en uygun derişim ve pH değeri belirlenmiştir.

Her bir koagülant maddenin optimum koagülant derişiminin belirlenmesi amacıyla, 250 ml atık su örneğine ilgili koagülant madde için literatür araştırması sonucu belirlenen miktarlarda koagülant eklenmiş, örnekler 5 dk süre ile 100 rpm ve 20 dk süre ile 50 rpm karıştırma hızlarında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi ardından ortama yumaklaştırıcı madde (polielektrolit) ilavesi yapılmıştır. Örnekler bir gün süre ile dinlendirilmiş ve okmesi sağlanmış, ardından potansiyometrik yöntem ile bor analizi yapılmıştır. Analizi müteakiben, elde edilen bor giderim verimleri ile derişim ve pH değerleri kullanılarak *Design Expert* programında optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

Deneyleerde kullanılan koagülant maddeler;

Demir sülfat heptahidrat (FeSO<sub>4</sub> .7H<sub>2</sub>O) :

Moleküler ağırlığı 278.01 g/mol (CAS no: 7782-63-0, EC no: 231-753-5)'dr. Demir sülfat heptahidrat oda koşullarında mavi yeşil mono klinik kristaller halinde bulunur. Suda oznebilir. 25 C'de 50 g/L ozeltisinin pH'ı 3.0-4.0 aralığındadır. Mürekkep retiminde, gübre, yem katkısı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, tehlikeli atık bertarafında ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak da kullanılmaktadır. Deneyleerde Merck marka demir sülfat heptahidrat kullanılmıştır. Aşağıda verilen tepkime ile koagülasyon işlemi gerçekleşir.

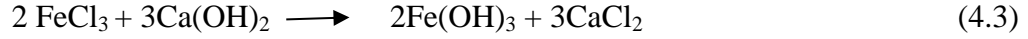


Demir klorür (FeCl<sub>3</sub>) :

Moleküler ağırlığı 162.20 g/mol (CAS no: 7705-08-0, EC no: 231-729-4)'dr. Oda koşullarında yeşilimsi siyah toz kristaller halinde bulunur. Endüstride başlıca atık su arıtımı madenlerin asitle muamelesinde kullanılır. Deneyleerde Merck marka demir klorür kullanılmıştır.



Aşağıda verilen tepkimeler ile koagülasyon işlemi gerçekleşir.



Alüminyum sülfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ):

Moleküler ağırlığı 342.15 g/mol (CAS no: 10043-01-3, EC no: 233-135-0)'dür. Oda koşullarında beyaz kristaller halinde kullanılan alüminyum sülfat, içme suyu arıtımında flokülant madde olarak ve endüstriyel atık su arıtımında kullanılmaktadır. Deneylede Sigma-Aldrich marka alüminyum sülfat kullanılmıştır.



Çizelge 4.3'te bağımsız değişkenler olan koagülant derişimi ve ortam pH'ının Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) ile yapılan optimizasyon çalışması için yapılan deney tasarımı verilmiştir.

Çizelge 4.3 Kimyasal çöktürme deney tasarımı

Deney No	Kod Değerler		Gerçek Değerler	
	Koagülant Miktarı,A	pH, B	Koagülant Mik., (mg/L)	pH, B
1	1	1	1000	12
2	1	-1	1000	8
3	-1	1	500	12
4	-1	-1	500	8
5	$\alpha$	0	750	12
6	$-\alpha$	0	750	8
7	0	$\alpha$	1000	10
8	0	$-\alpha$	500	10
9	0	0	750	10



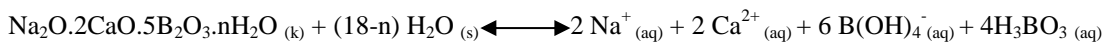
Şekil 4.5 FeSO<sub>4</sub> koagülantı ile yapılan deneyler sonunda oluşan çamur

#### 4.2 Kullanılan Atık Suyun Özellikleri

Araştırmada Etimaden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün Bigadiç Tesislerinin cevher yıkama prosesi sonrasında atık su toprak havuzunda biriktirilen endüstriyel atık su kullanılmış olup, karakteristik özellikleri çizelge 4.3’de verilmiştir. Türkiye’de Bigadiç bölgesinde kolemanit (Dünyanın % 50.8’i ile en büyük rezervi Türkiye’dedir) ve üleksit yatakları bulunmaktadır. Kolemanit, borun kalsiyum borat (Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.5H<sub>2</sub>O), üleksit ise kalsiyum ve sodyum borat formudur (NaCaB<sub>5</sub>O<sub>9</sub>.8H<sub>2</sub>O).

Üleksit ile yapılan çalışmalar, diğer bor minerallerinden pandemit ve bilhassa kolemanit ile yapılanlara nazaran daha azdır. Bir cevher olarak üleksitin daha az tercih edilmesi ve hatta belki de hemen hemen hiç kullanılmaması da dikkat çekicidir (Gülensoy ve Kocakerim 1977). Bor cevherlerinde örneğin; tinkalde sadece Na, kolemanitte sadece Ca katyonu bulunurken, üleksitte hem Na hem Ca katyonu bulunmakta ve bu iki katyonun varlığı giderim işlemlerini zorlaştırmaktadır.

Üleksit sulu ortamda aşağıdaki denge reaksiyonuna göre iyonlaşır:



Üleksitin sulu ortamda iyonlaşması sonucunda, çözeltinin pH'sı yaklaşık 9,3 olmaktadır. Ortamın pH'sına bağlı olarak, pH 9,3'te  $B(OH)_3$  ve  $B(OH)_4^-$  birlikte bulunmaktadır (Tekin 2004).  $B(OH)_3$ 'ün yani borik asitin sudaki çözünürlüğü sıcaklık arttıkça artmakta ve HCl gibi asit varlığında da artış göstermektedir (Kochkodan vd. 2015).

Atık suyun başlangıç pH'sının ayarlanmasında derişik hidroklorik asit (HCl) ve % 30'luk sodyum hidroksit; iletkenlik ayarı için % 20'lik NaCl çözeltisi kullanılmış olup, analizlerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır ve ayrıca bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır.

Çizelge 4.4 Kullanılan atık suyun özellikleri

Parametreler	Değerler
Bor konsatrasyonu (g/L)	10.56
İletkenlik (mS/cm)	7.20
pH	8.25

### 4.3 Atık Suyun Analizinde Kullanılan Potansiyometrik Yöntem

Bor analizi yapmak için potansiyometrik metot kullanılmıştır. Potansiyometrik yöntem, borik asit sulu çözeltilerinde çok zayıf asit özelliği gösterdiğinden baz çözeltisi ile doğrudan tayin edilememektedir. Bu nedenle organik polialkoller kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada, polialkol olarak mannitol kullanılmıştır.

Bor tayini için kullanılan araç-gereç ve kimyasallar:

500 ml'lik erlen

100 ml soğuk saf su

% 0.1'lik metil red indikatörü

0.5 N HCl

0.5 N NaOH

% 0.1'lik Fenol ftaleyn indikatörü

5 g mannitol

Bor tayini için izlenmesi gereken adımlar:

- 10 ml numune, 500 ml'lik geniş ağızlı erlene alınır.
- Üzerine 100 ml soğuk saf su eklenir.
- % 0.1'lik metil red indikatöründen 3-5 damla ilave edilir.
- Metil red ilavesinden sonra, numune rengi sarı ise 0.5 N HCl ile renk pembe oluncaya kadar ilave edilir. Yani numune asidik hale getirilir.
- Çözelti 0.5 N NaOH ile nötr ortama getirilerek % 0.1'lik 8-10 damla fenol ftaleyn ilave edilir.
- 5 g (yaklaşık 3-4 spatül) mannitol ilave edilerek çözündürülür.
- Faktörü daha önceden belirlenen 0.5 N NaOH ile soğan kabuğu ya da pembemsi renge kadar titre edilir. Tekrar yaklaşık 2 g kadar mannitol ilave edilerek renk açılıyorsa titrasyona devam edilir.

#### **0.5 N NaOH hazırlanması ve faktörlenmesi:**

20 g NaOH pelletlerinden bir beher içerisine tartım alınır ve bir miktar saf su ile çözündürülerek 1000 ml'lik balon jøjeye aktarılır. Ekzotermik reaksiyon vereceğinden oda sıcaklığına geldiğinde hacim litreye saf su ile tamamlanır.

Çözeltinin faktör hesabı yapılırken, potasyum hidrojen ftalat kullanılır. İşlem basamakları:

- 500 ml'lik erlen içerisine, 0.5-0.7 g potasyum hidrojen ftalat tartım alınır.
- Üzerine 75-100 ml sıcak saf su ilave edilir.
- Soğuyan çözeltiliye 4-5 damla fenol ftaleyn indikatörü ilave edilir.
- Hazırlanmış olan 0.5 N NaOH ile pembe renge kadar titre edilir.

$$\text{Hesaplama: } F = \frac{T \cdot 1000}{e \cdot S \cdot N}$$

F= Faktör

e= Potasyum hidrojen ftalat ekivalent gram (204,2 g)

S= NaOH sarfiyatı (ml)

N= NaOH çözeltisinin normalitesi

#### 4.4 Bor Geri Kazanımı

Bor geri kazanımı çalışmaları, hidrotermal mineralizasyon (HM) çalışma esaslarına göre yapılmıştır. Elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri sonucunda en yüksek giderim verimi elde edilen üç numunenin, proses sonucunda oluşan çamurları, süzgeç kağıdından süzülerek, konvansiyonel fırında 24 saat boyunca, oda sıcaklığında (25 °C) kurutulmuştur. Aşağıdaki şekil 4.7'de elde edilen çamurların görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.6 Çöktürme prosesleri sonucu elde edilen çamurlar

(Soldan sağa sırayla FeCl<sub>3</sub> ile kimyasal çöktürme, Fe elektrot ile elektrokoagülasyon, Al elektrot ile elektrokoagülasyon)

Kurutulan çöktürmeler toz haline getirildikten sonra, aşağıda belirtilen işlem basamakları sırasıyla uygulanmıştır:

- Kurutulan ve toz hale getirilen çöktürmeden 2 g tartım alınıp, 3 M HNO<sub>3</sub> çözeltisinden 40 ml ilave edilerek, orbital karıştırıcıda 100 rpm hızında bir saat boyunca karıştırılmış ve çözünmesi sağlanmıştır.
- Çözeltiye 2 g Ca(OH)<sub>2</sub> ilave edilmiş ve bu aşamada pH değeri ölçülerek 1 M NaOH ile pH değeri 12.5'e ayarlanmıştır.

- Elde edilen çözelti konvansiyonel fırında 130 °C’de, 5 saat süreyle bekletilerek kurutulmuştur.
- Kurutulan çökelti pürüzsüz bir formda toz haline getirilip, XRD analizi yapılmıştır. Analiz ile çökeltide hidrotermal mineralizasyon sonucu oluşan kristal yapılar ve diğer bileşenler tespit edilmiştir.

XRD analizleri, ODTÜ Merkez Laboratuvarı’nda bulunan Rigaku Ultima-IV X-ışını kırınım cihazında, bakır hedefli, grafit monokromatör kullanılarak, 40 kV ve 30 mA akım şiddetinde gerçekleştirilmiştir. XRD spektrumları, 3-90 derece tarama açısıyla ( $2\theta$ ), saniyede 0.02 derece tarama hızına ayarlanarak alınmıştır.

Çökeltinin mikro yapısı ve bileşen elementleri, SEM (scanning electron microscope) yöntemi ile analiz edilmiştir. SEM analizleri, ODTÜ Merkez Laboratuvarı’nda bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile 1.000-80.000 kat büyütülerek, 30 kV’de görüntüler alınmıştır. Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu, 1.2 nm çözünürlüktedir.



Şekil 4.7 SEM analiz cihazı

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bor üretim cevheri endüstriyel atık suyu, kimyasal çöktürme ve elektrokoagülasyon yöntemleri kullanılarak farklı parametrelerde giderim işlemleri uygulanmıştır. Farklı parametrelerde elde edilen numunelerin % bor giderim verimleri potansiyometrik yöntemle hesaplanarak karşılaştırılmıştır.

### 5.1 Kimyasal Çöktürme Deneyleri

Etimaden Genel Müdürlüğü Bigadiç Tesisleri toprak havuzundan alınan cevher yıkama suyu, endüstriyel atık su olarak tanımlanmıştır. Bahse konu atık suyun kimyasal çöktürme yöntemi ile bor giderim işlemleri gerçekleştirilmiştir. Koagülant olarak demir sülfat hepta hidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), demir klorür ( $\text{FeCl}_3$ ), alüminyum sülfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır. Her bir koagülant için deney tasarımı yapılmıştır. Deney sonucunda hesaplanan bor giderim verimlerine göre koagülant miktarını ve pH değerini yeniden ayarlamak için hesaplanan optimum değerler baz alınarak daha dar aralıkta tekrar deneyleri yapılmıştır. Tekrar deneyleri sonucunda daha yüksek giderim verimi elde edilmiştir.

Bu süreç ile ilgili tüm bilgiler ve elde edilen bulgular aşağıda sırası ile verilmiştir.

Çizelge 5.1'de endüstriyel atıksu ile yapılan KÇ deneylerinde kullanılan işletim parametreleri çalışma aralıkları verilmiştir.

Çizelge 5.1 Kimyasal koagülasyon deneylerinde kullanılan işletim parametreleri ve çalışma aralıkları

	Bağımsız değişken	Birimi	-1 seviye	+1 seviye
A	pH	-	8.5	11.5
B	Koagülant miktarı	g/L	0.5	1.0

### 5.1.1 Alüminyum sülfat ile yapılan kimyasal çöktürme deney sonuçları

Alüm çöktürücü ile yapılan kimyasal çöktürme deneyinde % bor giderim veriminin CYY metodu ve ANOVA'dan elde edilen model denklemini Eşitlik (5.1)'de verilmiştir.

$$Y = 13.67 + 15.39*A + 0.21*B - 1.27*A*B + 8.51 * A^2 + 15.47* B^2 \quad (5.1)$$

Y: % bor giderim verimi, A: pH, B: koagülant miktarı

Bor giderim veriminin ANOVA sonucunda elde edilen eşitlik ikinci derecedendir ve eşitliğin ikinci dereceden olması kuadratik etkileşim olduğunu göstermektedir. R<sup>2</sup> değeri 0.79'dur. CYY modele göre R<sup>2</sup> değerinin bire yakın olması modelin uyumlu olduğunu göstermektedir. P-değerinin 0.05 değerinden küçük olması, pH'nın bor gideriminde baskın faktör olduğunu göstermektedir. Bahse konu ANOVA sonuçları ayrıntılı olarak EK 1'de verilmiştir.

Çizelge 5.2'de ise optimizasyon çalışmalarında kullanılacak tüm veriler gösterilmiş, arıtım sonunda atık suyun potansiyometrik yöntemle bor giderim miktarı hesaplanmış ve yüzde giderim verimi değerleri tabloda verilmiştir.



Çizelge 5.2 Alüm optimizasyon deneyleri için oluşturulan giriş değerleri ve % bor giderim verimi

	pH	Koagülant miktarı (g/L)	% giderim verimi
1	10	0.75	13.35
2	8	0.75	28.21
3	10	0.75	13.65
4	10	1.0	52.36
5	12	0.75	49.14
6	10	0.5	52.84
7	10	0.75	13.46
8	12	1.0	53.71
9	10	0.75	13.98
10	8	0.5	4.42
11	12	0.5	52.36
12	10	0.75	13.91
13	8	1.0	8.14

Çizelge 5.2’de kullanılan deneysel veriler ve giderim işlemleri sonunda elde edilen sonuçlar kullanılarak Dizayn Expert bilgisayar programında optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Bu program ile elde edilen 3 boyutlu yüzey ve 2 boyutlu kontur grafikleri şekil 5.1’de verilmiştir.

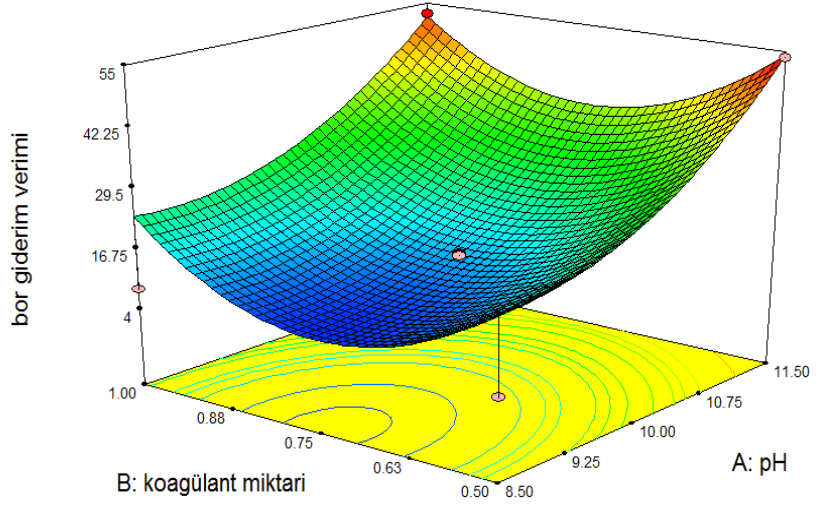
Design-Expert® Software

bor giderim verimi



X1 = A: pH

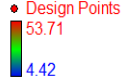
X2 = B: koagülant miktarı



(a)

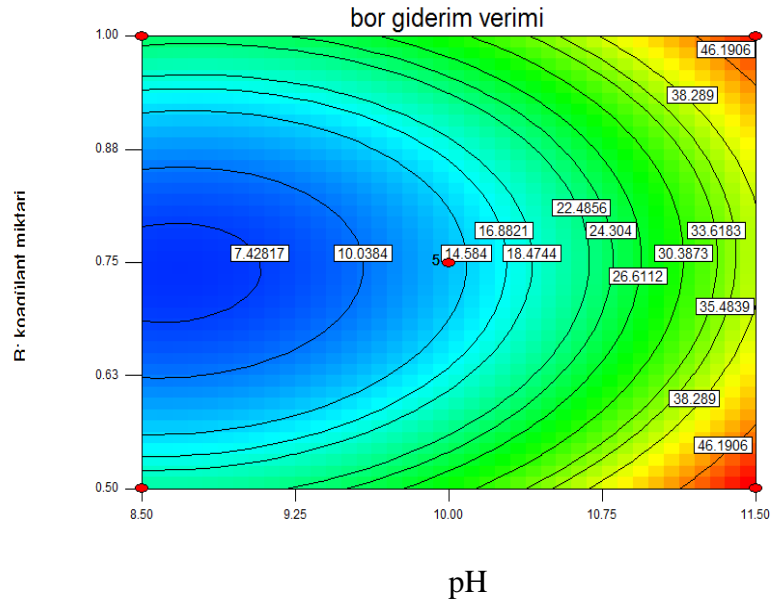
Design-Expert® Software

bor giderim verimi



X1 = A: pH

X2 = B: koagülant miktarı



(b)

Şekil 5.1 Alüminyum sülfat ile bor giderimi grafikleri

a. 3 boyutlu yüzey, b. 2 boyutlu kontur

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi koagülant miktarının 0.75 g/L olduğu deney koşullarında pH’nın artmasıyla birlikte giderim veriminin artış gösterdiği gözlenmiştir. Alüm 1 g/L ve pH 12 olduğu durumda giderim veriminin % 53.71’e çıktığı görülmektedir.

Design Expert programında optimizasyon çalışması yapıldığında; pH'nın 11.5, koagülant miktarının 0.5 g/L olduğu şartlarda bor giderim veriminin % 53.91 olduğu durumun optimum koşul olduğu tespit edilmiştir.

### 5.1.2 Demir sülfat ile yapılan kimyasal çöktürme deney sonuçları

Demir sülfat çöktürücü ile yapılan kimyasal çöktürme deneyinde % bor giderim veriminin CYY metodu ANOVA'dan elde edilen model denklemi Eşitlik (5.2)'de verilmiştir.

$$Y = 51.18 + 1.65 * A + 0.10 * B + 0.69 * A * B - 21.94 * A^2 - 17.60 * B^2 \quad (5.2)$$

Y: % bor giderim verimi, A: pH, B: koagülant miktarı

Bor giderim veriminin ANOVA sonucunda elde edilen eşitlik ikinci derecedendir ve eşitliğin ikinci dereceden olması kuadratik etkileşim olduğunu göstermektedir. ANOVA'dan elde edilen sonuçlara göre, R<sup>2</sup> değeri 0.99'dur. CYY modele göre R<sup>2</sup> değerinin bire yakın olması modelin uyumlu olduğunu göstermektedir. P-değerinin 0.05 değerinden küçük olması, pH'nın bor gideriminde baskın faktör olduğunu göstermektedir. Bahse konu ANOVA sonuçları ayrıntılı olarak EK 2'de verilmiştir.

Çizelge 5.3'te ise optimizasyon çalışmalarında kullanılacak tüm veriler gösterilmiş, arıtım sonunda atık suyun potansiyometrik yöntemle bor giderim miktarı hesaplanmış ve yüzde giderim verimi değerleri tabloda verilmiştir.

Çizelge 5.3 Demir sülfat optimizasyon deneyleri için oluşturulan giriş değerleri ve % bor giderim verimi

	pH	Koagülant miktarı (g/L)	% giderim verimi
1	8	0.50	7.31
2	10	0.75	50.94
3	12	1.00	12.68
4	8	1.00	7.48
5	10	0.75	50.94
6	10	1	17.51
7	10	0.75	52.24
8	10	0.5	19.12
9	10	0.75	51.48
10	12	0.50	9.75
11	12	0.75	11.58
12	8	0.75	7.67
13	10	0.75	50.31

Çizelge 5.3'te kullanılan deneysel veriler ve giderim işlemleri sonunda elde edilen sonuçlar kullanılarak Dizayn Expert bilgisayar programında optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Bu program ile elde edilen 3 boyutlu yüzey ve 2 boyutlu kontur grafikleri şekil 5.2'de verilmiştir.

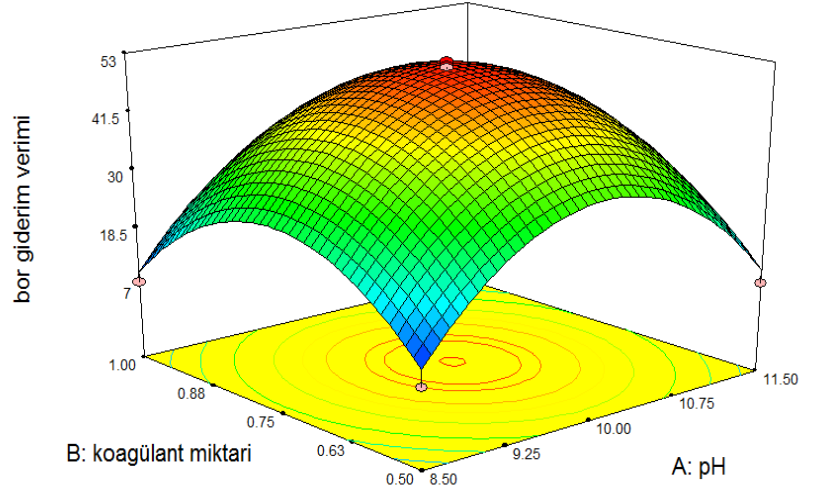
Design-Expert® Software

bor giderim verimi



X1 = A: pH

X2 = B: koagülant miktarı



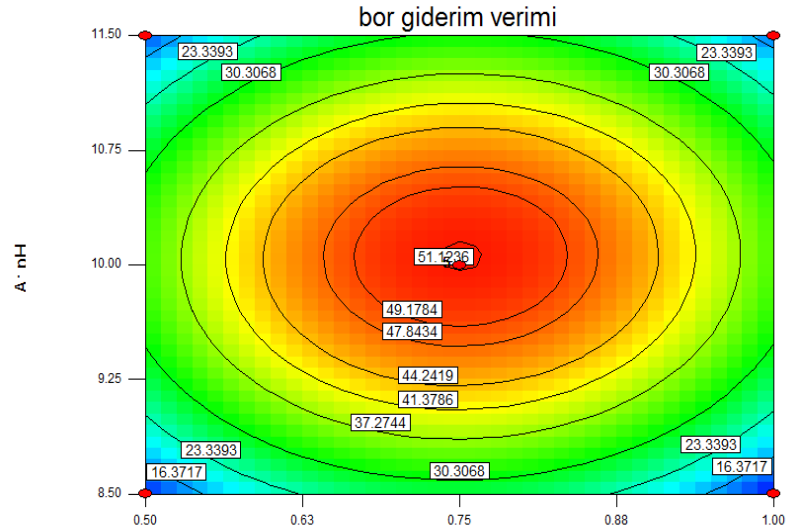
(a)

Design-Expert® Software

bor giderim verimi



X1 = B: koagülant miktarı  
X2 = A: pH



(b)

Şekil 5.2 Demir sülfat ile bor giderimi grafikleri

a. 3 boyutlu yüzey, b. 2 boyutlu kontur

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi koagülant miktarının 0.75 g/L olduğu deney koşullarında pH’nın artmasıyla birlikte giderim veriminin artış gösterdiği gözlenmiştir. Demir sülfatın 0.75 g/L ve pH 10 olduğu durumda giderim veriminin % 52.24’e çıktığı görülmektedir.

Design Expert programında optimizasyon çalışması yapıldığında; pH'nın 10.06, koagülant miktarının 0.75 g/L olduğu şartlarda bor giderim veriminin % 51.21 olduğu durumun optimum koşul olduğu tespit edilmiştir.

### 5.1.3 Demir klorür ile yapılan kimyasal çöktürme deney sonuçları

Demir klorür çöktürücü ile yapılan kimyasal çöktürme deneyinde % bor giderim veriminin CYY metodu ANOVA'dan elde edilen model denklemi Eşitlik (5.3)'te verilmiştir.

$$Y = 18.25 + 3.00 * A + 1.15 * B - 0.9 * A * B - 6.27 * A^2 - 1.61 * B^2 \quad (5.3)$$

Y: % bor giderim verimi, A: pH, B: koagülant miktarı

Bor giderim veriminin ANOVA sonucunda elde edilen eşitlik ikinci derecedendir ve eşitliğin ikinci dereceden olması kuadratik etkileşim olduğunu göstermektedir. ANOVA'dan elde edilen sonuçlara göre, R<sup>2</sup> değeri 0.82'dir. CYY modele göre R<sup>2</sup> değerinin bire yakın olması modelin uyumlu olduğunu göstermektedir. P-değerinin 0.05 değerinden küçük olması, pH'nın bor gideriminde baskın faktör olduğunu göstermektedir. Bahse konu ANOVA sonuçları ayrıntılı olarak EK 3'te verilmiştir.

Çizelge 5.4'te ise optimizasyon çalışmalarında kullanılacak tüm veriler gösterilmiş, arıtım sonunda atık suyun potansiyometrik yöntemle bor giderim miktarı hesaplanmış ve yüzde giderim verimi değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.4 Demir klorür optimizasyon deneyleri için oluşturulan giriş değerleri ve % bor giderim verimi

	pH	Koagülant miktarı (g/L)	% giderim verimi
1	10	0.75	18.65
2	8	1	6.34
3	8	0.50	3.4
4	10	1	20.45
5	8	0.75	3.78
6	10	0.75	17.38
7	12	0.75	13.63
8	10	0.50	15.58
9	10	0.75	18.42
10	10	0.75	17.88
11	12	0.50	10.22
12	10	0.75	18.94
13	12	1	9.56

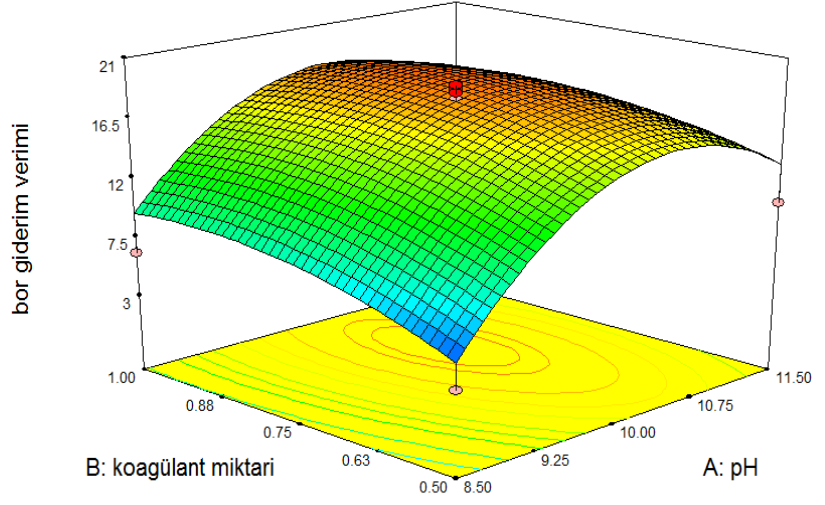
Çizelge 5.4'te kullanılan deneysel veriler ve giderim işlemleri sonunda elde edilen sonuçlar kullanılarak Dizayn Expert bilgisayar programında optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Bu program ile elde edilen 3 boyutlu yüzey ve 2 boyutlu kontur grafikleri şekil 5.3'te verilmiştir.

Design-Expert® Software

bor giderim verimi



X1 = A: pH  
X2 = B: koagülant miktarı



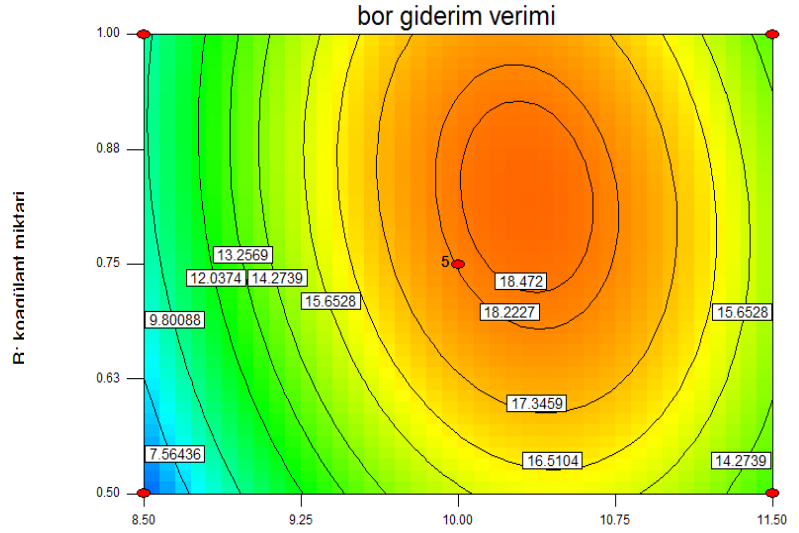
(a)

Design-Expert® Software

bor giderim verimi



X1 = A: pH  
X2 = B: koagülant miktarı



(b)

Şekil 5.3 Demir klorür ile bor giderimi grafikleri

a. 3 boyutlu yüzey, b. 2 boyutlu kontur

Şekil 5.3'te görüldüğü gibi koagülant miktarının pH'nın 10 olduğu deney koşullarında koagülant miktarının artmasıyla birlikte giderim veriminin artış gösterdiği gözlenmiştir. Demir klorürün 0.75 g/L ve pH 10 olduğu durumda giderim veriminin % 20.45 olduğu görülmektedir.



Design Expert programında optimizasyon çalışması yapıldığında; pH'nın 10.3, koagülant miktarının 0.82 g/L olduğu şartlarda bor giderim veriminin % 18.75 olduğu durumun optimum koşul olduğu tespit edilmiştir.

Kimyasal koagülasyon deney sonuçları ile ilgili diğer grafikler EK 6'da yer almaktadır.

Kimyasal çöktürme deneyleri sonucu elde edilen bor giderim verimi değerleri, Design Expert programı CYY metodu ile optimize edilmiştir. Her üç çöktürücü için bulunan optimum değerler çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5 Kimyasal çöktürme deneyleri CYY ile optimizasyonu

	pH	Çöktürücü miktarı, (mg/L)
$AlSO_4$	11.5	500
$FeCl_3$	10.3	820
$FeSO_4.7H_2O$	10.06	750

Optimize edilen değerler sonucunda giderim verimleri düşük bulunduğu için, optimum değerler orta nokta kabul edilerek (-1, +1) sınır değerlerinde 3'er deney daha yapılmıştır. Koagülant miktarı 2 g/L olarak belirlenmiş ve her deney için sabit değerde eklenmiştir. Tekrar deneyleri sonucunda elde edilen bor giderim verimleri çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6 Tekrar deneyleri sonucunda elde edilen bor giderim verimleri

Koagülant	pH	% bor giderim verimi
FeSO <sub>4</sub>	10.5	67.12
	11.0	60.45
	11.5	67.04
FeCl <sub>3</sub>	10.5	70.34
	11.0	71.83
	11.5	73.63
AlSO <sub>4</sub>	10.5	70.03
	11.0	67.04
	11.5	63.74

Tekrar deneylerinde, yüksek koagülant miktarı ve yüksek pH değerlerinde çalışılarak bor giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Özellikle FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub> koagülantlarının yüksek pH değerlerinde çökelti oluşturma eğiliminin daha fazla olduğu değerlendirilmektedir.

FeCl<sub>3</sub> koagülantında, Fe<sup>3+</sup> kasyonu halinde bulunduğu için, yüksek pH değerlerinde (9.5-11.5) bu formun daha yüksek şarj yoğunluğuna sahip olduğu ve daha çok pıhtılaşma eğilimi olduğu literatür araştırması sonucu tespit edilmiştir. Sonuçlarda da görüldüğü üzere en yüksek giderim verimi elde edilen koagülant demir klorür olmuştur.

## 5.2 Elektrokimyasal Çöktürme Deneyleri

Endüstriyel atıksuyun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında farklı pH, elektroliz süresi, iletkenlik ve akım parametrelerinde deneyler yapılmış olup, elektrot olarak Al ve Fe elektrotlar kullanılmıştır. Deney tasarımlarında kullanılan işletim parametreleri Al elektrot için çizelge 5.7’de, Fe elektrot için çizelge 5.8’de verilmiştir.

Çizelge 5.7 Al elektrot deney işletim parametreleri

	Bağımsız değişken	Birimi	-1 seviye	+1 seviye
A	pH	-	5	9
B	Süre	dakika	20	40
C	Akım	A	0.6	1.4
D	İletkenlik	mS/cm	8.5	9.5

Çizelge 5.8 Fe elektrot deney işletim parametreleri

	Bağımsız değişken	Birimi	-1 seviye	+1 seviye
A	pH	-	9	11
B	Süre	dakika	10	20
C	Akım	A	0.4	0.8
D	İletkenlik	mS/cm	11	12

Al elektrot ve Fe elektrot deney çalışmalarında, aynı parametrelerde çalışılmamıştır. Kullanılan elektrokimyasal çöktürme sisteminde, Fe elektrot kullanıldığında yüksek akım şiddetinde sistem hata vermiştir. Yapılan literatür araştırması sonucu, Fe elementinin Al elementine göre öz direnç değerinin daha yüksek olması sebebiyle yüksek akım şiddetinde (1.0 - 1.4 A) direnç gösterdiği değerlendirilmiştir. Ayrıca yine literatür araştırmalarına göre, Fe elektrot için, pH 9-10 aralığında kararlı yapıda ve çözünmeyen koagülant ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) üretimi olduğu ve dolayısıyla yüksek bor giderim verimi elde edildiği gözlemlendiği için Al elektrota göre yüksek pH değerlerinde tasarım yapılmıştır.

### 5.2.1 Al elektrot ile yapılan elektrokoagülasyon deney sonuçları

Al elektrot kullanılarak yapılan deneylerde, deney parametreleri ve bor giderim verimleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 5.9 Al elektrot deney sonuçları

	Akım(A)	pH	Deney süresi, (dk)	İletkenlik, (mS/cm)	% Bor giderim verimi
1	0.60	5.00	40.00	9.50	49.4
2	1.00	3.00	30.00	9.00	33.1
3	0.60	9.00	40.00	8.50	59.8
4	1.00	7.00	50.00	9.00	54.1
5	1.00	7.00	30.00	8.00	59.1
6	1.00	7.00	30.00	9.00	38.5
7	1.00	11.00	30.00	9.00	59.1
8	1.40	9.00	20.00	9.50	58.8
9	1.40	5.00	20.00	9.50	49.6
10	1.40	9.00	20.00	8.50	57.1
11	1.00	7.00	10.00	9.00	48.3
12	0.60	9.00	40.00	9.50	61.7
13	1.00	7.00	30.00	9.00	52.3
14	1.80	7.00	30.00	9.00	53.7
15	0.60	9.00	20.00	9.50	40.4
16	0.60	5.00	20.00	9.50	48.1
17	0.60	5.00	40.00	8.50	48.3
18	1.40	5.00	40.00	9.50	50.5
19	1.40	5.00	20.00	8.50	49.3
20	1.00	7.00	30.00	9.00	50.5
21	0.60	5.00	20.00	8.50	48.2
22	1.00	7.00	30.00	9.00	50.9
23	1.00	7.00	30.00	10.00	49.2
24	1.00	7.00	30.00	9.00	51.2
25	1.00	7.00	30.00	9.00	52.1
26	1.40	5.00	40.00	8.50	51.4
27	0.60	9.00	20.00	8.50	58.0
28	1.40	9.00	40.00	9.50	61.3
29	0.20	7.00	30.00	9.00	42.2
30	1.40	9.00	40.00	8.50	57.2

Deneş tasarımı CYY metoduna göre yapılmış ve kübik noktalarda, eksen noktalarda ve merkezde olmak şartıyla toplam 30 deneş yapılmıştır. Deneş sonuçları doğrultusunda, optimum parametreler araştırılmıştır.

Al elektrot kullanılan deneşler sonucunda bor giderim veriminden elde edilen model denkleml Eşitlik (5.4)'te verilmiştir.

$$Y = +49.66 + 7.71*A + 0.56*B + 3.42*C - 0.26*D + 1.89*A*B + 1.43*A*C - 2.17*A*D - 2.88*B*C + 5.17*B*D + 2.90*C*D - 1.25*A^2 - 0.15*B^2 - 0.57*C^2 + 4.24*D^2 - 4.26*A*B*D - 1.44*A^2 *C \quad (5.4)$$

Y: % bor giderim verimi, A: pH, B: süre, C: Akım, D: iletkenlik

Bor giderim verimi için, ANOVA'dan elde edilen sonuçlara göre, R<sup>2</sup> değeri 0.99'dur. CYY modele göre R<sup>2</sup> değerinin bire yakın olması modelin uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayarlanmış R<sup>2</sup> değeri 0.96'dır ve R<sup>2</sup> değerine oldukça yakın ve kabul edilebilir bir değerdir. Yeterli hassasiyet ise 28.175'tir. Bu değerin 4'ten yüksek olması beklenir, yüksek olduğu durumlar modelin uyumlu olduğunu göstermektedir. Modelin p-değeri ise 0.0014'tür ve 0.05'ten küçük olması modelin uyumlu olduğunu gösteren bir diğer parametredir.

pH'ın p-değerinin <0.0001 olması pH'nın lineer ve kuadratik etkilerinin Al elektrotun bor giderim verimine etkisinin diğer parametrelere göre daha çok olduğunu göstermektedir. Diğer i etkileşim parametresi de akımdır, p-değeri 0.002 değerinde olması pH'dan sonra bor giderimini etkileyen diğer önemli parametre olduğunu göstermektedir. Bahse konu ANOVA sonuçları ayrıntılı olarak EK 4'de verilmiştir.

Design-Expert® Software

bor giderim verimi



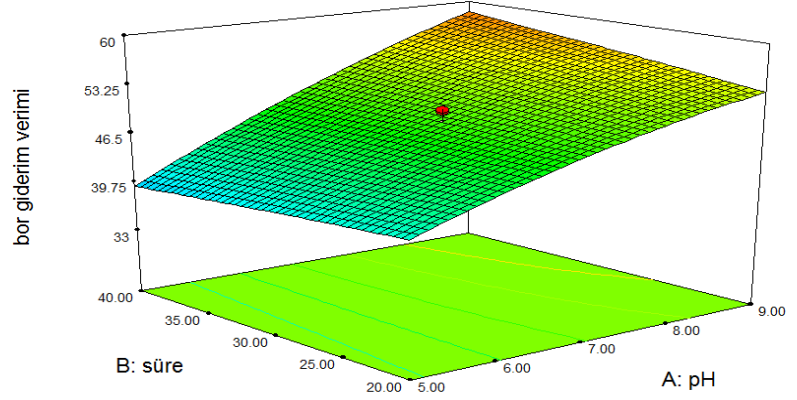
X1 = A: pH

X2 = B: süre

Actual Factors

C: akım yoğunluğu = 1.00

D: iletkenlik = 9.00



Şekil 5.4 Al elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 3 boyutlu yüzey grafiği (süre&pH)

Design-Expert® Software

bor giderim verimi



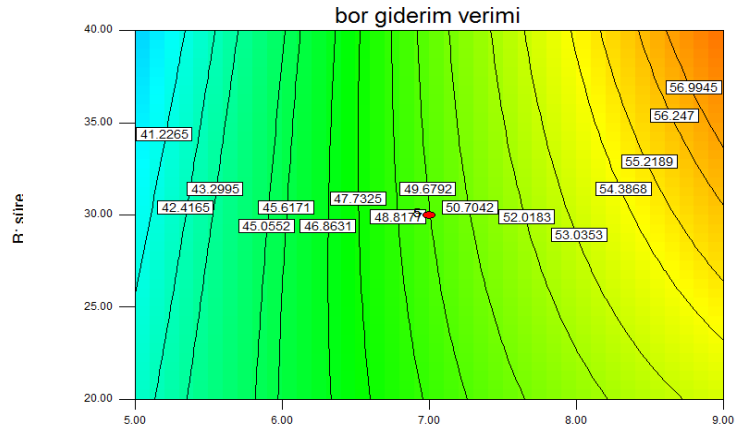
X1 = A: pH

X2 = B: süre

Actual Factors

C: akım yoğunluğu = 1.00

D: iletkenlik = 9.00



Şekil 5.5 Al elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 2 boyutlu kontur grafiği (süre&pH)

Şekil 5.5'te 40. dakikada ve 9.00 pH değerinde en yüksek giderim verimi elde edildiği görülmektedir.

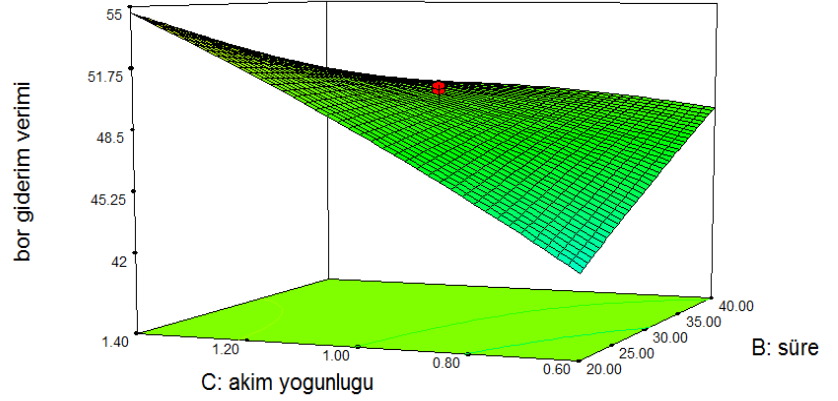
Design-Expert® Software

bor giderim verimi



X1 = B: süre  
X2 = C: akim yogunlugu

Actual Factors  
A: pH = 7.00  
D: iletkenlik = 9.00



Şekil 5.6 Al elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 3 boyutlu yüzey grafiği (süre&akım)

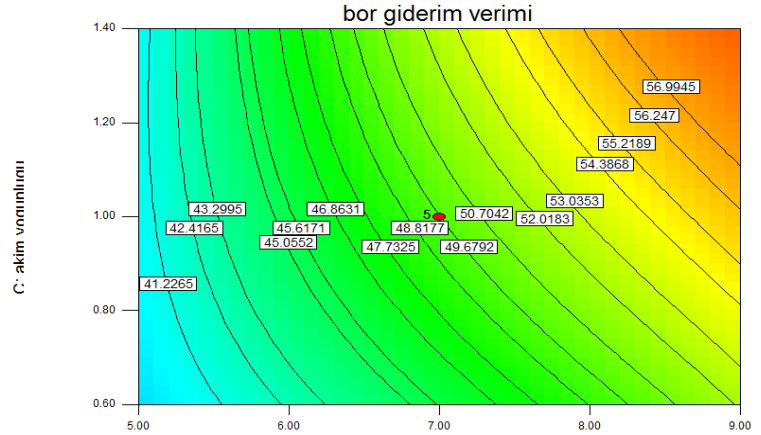
Design-Expert® Software

bor giderim verimi



X1 = A: pH  
X2 = C: akim yogunlugu

Actual Factors  
B: süre = 30.00  
D: iletkenlik = 9.00



Şekil 5.7 Al elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 2 boyutlu kontur grafiği (süre&akım)

Şekillerde görüldüğü üzere, akım yoğunluğu arttıkça bor giderim verimi artmaktadır. 1.4 A akımda ya da  $11.66 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda en yüksek bor giderim verimi elde edilmiştir.

Design-Expert® Software

bor giderim verimi

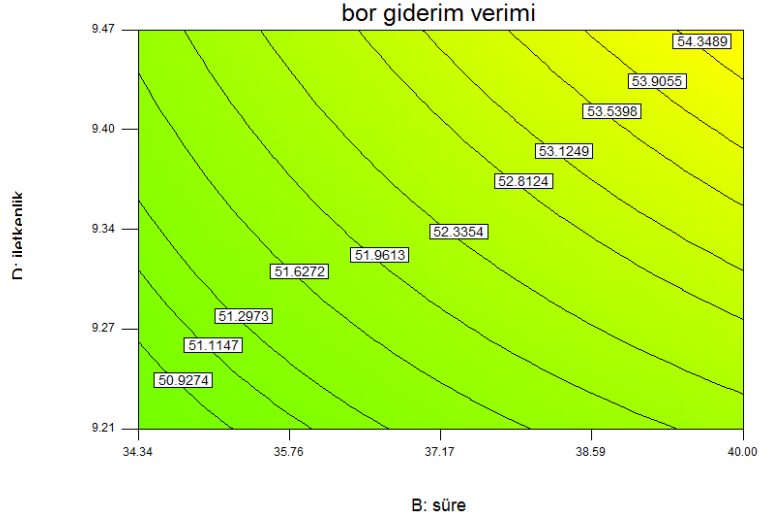


X1 = B: süre  
X2 = D: iletkenlik

Actual Factors

A: pH = 7.00

C: akim yogunlugu = 1.00



Şekil 5.8 Al elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 2 boyutlu kontur grafiği (iletkenlik&zaman)

Design-Expert® Software

bor giderim verimi

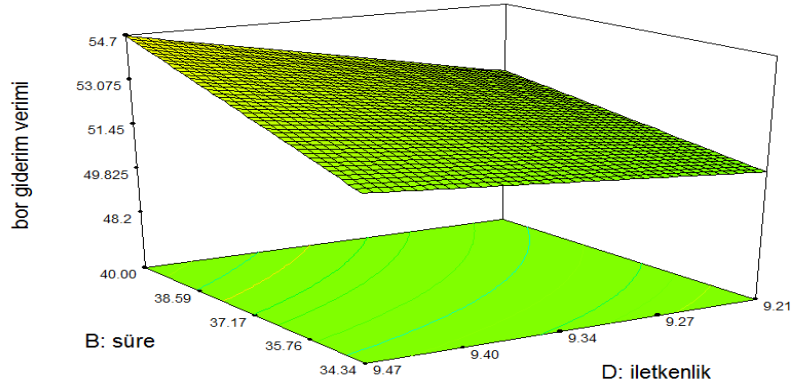


X1 = B: süre  
X2 = D: iletkenlik

Actual Factors

A: pH = 7.00

C: akim yogunlugu = 1.00



Şekil 5.9 Al elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 3 boyutlu grafiği (iletkenlik&zaman)

Şekil 5.9’da görüldüğü gibi, iletkenlik 9.5 mS/cm değerinde ve 40. dakikada en yüksek bor giderimi elde edilmiştir.

Design Expert programında optimizasyon çalışması yapıldığında; pH’nın 9.0, iletkenliğin 9.46 mS/cm, akım şiddetinin 1.32 A ve elektroliz süresinin 36.12 dakika olduğu şartların optimum koşul olduğu tespit edilmiştir.



### 5.2.2 Fe elektrot ile yapılan elektrokoagülasyon deney sonuçları

Fe elektrot kullanılarak yapılan deneylerde, deney parametreleri ve bor giderim verimleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 5.10 Fe elektrot deney sonuçları

	Akım, (A)	pH	Deney süresi, (dk)	İletkenlik, (mS/cm)	% Bor giderim verimi
1	0.40	11.00	20.00	11.00	59.6
2	0.40	9.00	20.00	11.00	48.1
3	0.80	9.00	20.00	12.00	47.7
4	0.40	9.00	10.00	12.00	40.7
5	0.80	9.00	10.00	11.00	52.2
6	0.80	9.00	20.00	11.00	47.7
7	0.80	9.00	10.00	12.00	47.6
8	0.60	8.00	15.00	11.50	32.7
9	0.60	10.00	15.00	11.50	67.8
10	0.80	11.00	20.00	11.00	66.8
11	0.60	10.00	15.00	11.50	65.5
12	0.60	12.00	15.00	11.50	61.3
13	0.60	10.00	15.00	12.50	61.3
14	0.60	10.00	5.00	11.50	43.7
15	0.60	10.00	15.00	10.50	60.2
16	0.20	10.00	15.00	11.50	45.4
17	1.00	10.00	15.00	11.50	56.4
18	0.40	11.00	20.00	12.00	59.6
19	0.60	10.00	15.00	11.50	58.8
20	0.80	11.00	20.00	12.00	69.8
21	0.40	9.00	20.00	12.00	48.1
22	0.60	10.00	25.00	11.50	59.2
23	0.60	10.00	15.00	11.50	48.2
24	0.40	11.00	10.00	12.00	58.2
25	0.40	11.00	10.00	11.00	36.8
26	0.60	10.00	15.00	11.50	56.3
27	0.60	10.00	15.00	11.50	52.4
28	0.40	9.00	10.00	11.00	40.7
29	0.80	11.00	10.00	12.00	53.3
30	0.80	11.00	10.00	11.00	53.3

Deney tasarımı CYY metoduna göre yapılmış ve kübik noktalarda, eksen noktalarda ve merkezde olmak şartıyla toplam 30 deney yapılmıştır. Deney sonuçları doğrultusunda, optimum parametreler araştırılmıştır.

Fe elektrot kullanılan deneyler sonucunda bor giderim veriminden elde edilen model denklemi Eşitlik (5.5)'te verilmiştir.

$$Y = +58.22 + 6.03*A + 2.98*B + 4.10*C + 0.79*D + 0.88*A*B + 2.94*A*C + 1.62*A*D - 0.63*B*C - 1.62*B*D - 1.05*C*D - 2.87*A^2 - 1.90*B^2 - 1.76*C^2 + 0.57*D^2 \quad (5.5)$$

Y: % bor giderim verimi, A: pH, B: süre, C: Akım, D: iletkenlik

Bor giderim verimi için, ANOVA'dan elde edilen sonuçlara göre,  $R^2$  değeri 0.82'dir. CYY modeline göre,  $R^2$  değerinin bire yakın olması ve 0.70'ten büyük olması uygunluk için gereklidir. Yeterli hassasiyet değeri 8.621 değeri, 4'ten büyüktür yani modelin uyumlu olduğunu göstermektedir. Modelin p-değeri 0.0022'dir ve 0.05'ten küçük olması modelin uyumlu olduğunun bir diğer göstergesidir.

pH'nın p-değerinin <0.0001 olması pH'nın lineer ve kuadratik etkilerinin Fe elektrotun bor giderim verimine etkisinin diğer parametrelere göre daha çok olduğunu göstermektedir. Diğer iç etkileşim parametresi de süredir, p-değeri 0.0027 değerinde olması pH'dan sonra bor giderimini lineer olarak etkileyen diğer önemli parametre olduğunu göstermektedir.

pH-süre parametrelerinin iç etkileşim yaptığı,  $pH^2$  ve akım<sup>2</sup> değerlerinin de kuadratik olarak kısmen etkilerinin olduğu görülmektedir. Bahse konu ANOVA sonuçları ayrıntılı olarak EK 5'te verilmiştir. Teorik olarak hesaplanan sonuçlar ile deney verilerinin karşılaştırılması EK 6 ve EK 7'de verilmiş olup, normalite grafikleri modellerin uyumlu olduğunu göstermektedir.

Design-Expert® Software

bor giderim yüzdesi

● Design Points

69.8

32.75

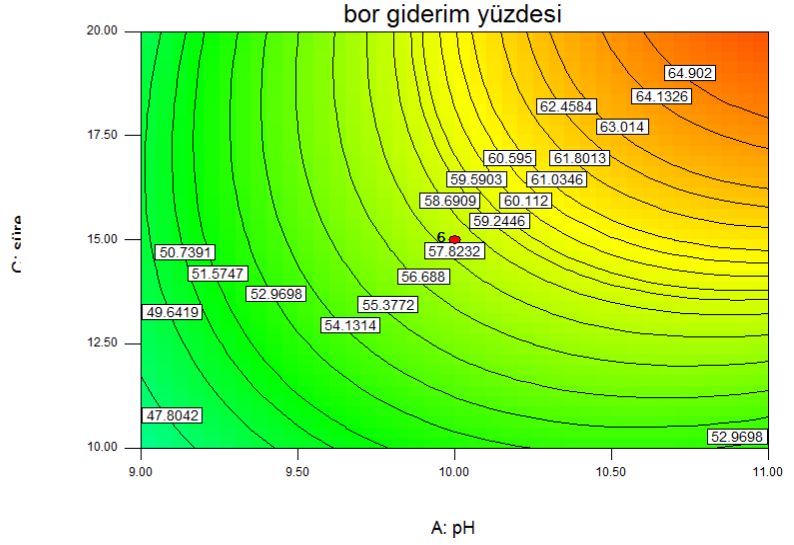
X1 = A: pH

X2 = C: süre

Actual Factors

B: akım = 0.60

D: iletkenlik = 11.50



Şekil 5.10 Fe elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 2 boyutlu grafiği (pH&zaman)

Design-Expert® Software

bor giderim yüzdesi

69.8

32.75

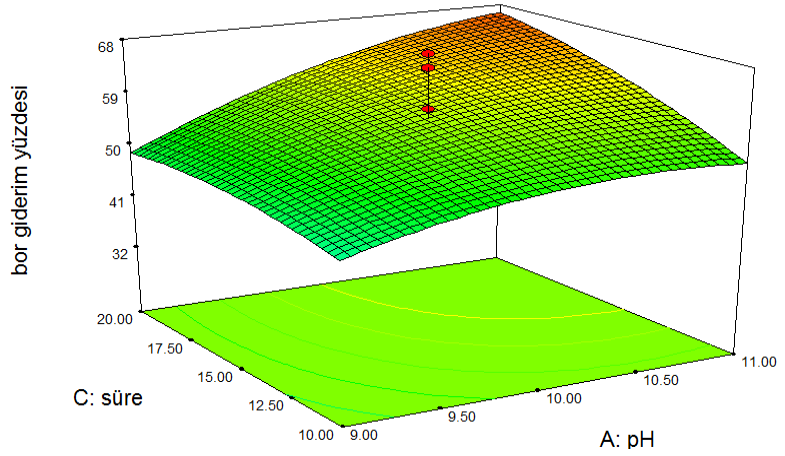
X1 = A: pH

X2 = C: süre

Actual Factors

B: akım = 0.60

D: iletkenlik = 11.50



Şekil 5.11 Fe elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 3 boyutlu grafiği (pH&zaman)

Şekil 5.10 - 5.11'de görüldüğü üzere, elektroliz süresi arttıkça giderim veriminin de yükseldiği görülmektedir. 20 dakika sonunda ve pH 11'de en yüksek giderim veriminin elde edildiği görülmektedir.

Design-Expert® Software

bor giderim yüzdesi

• Design Points

69.8

32.75

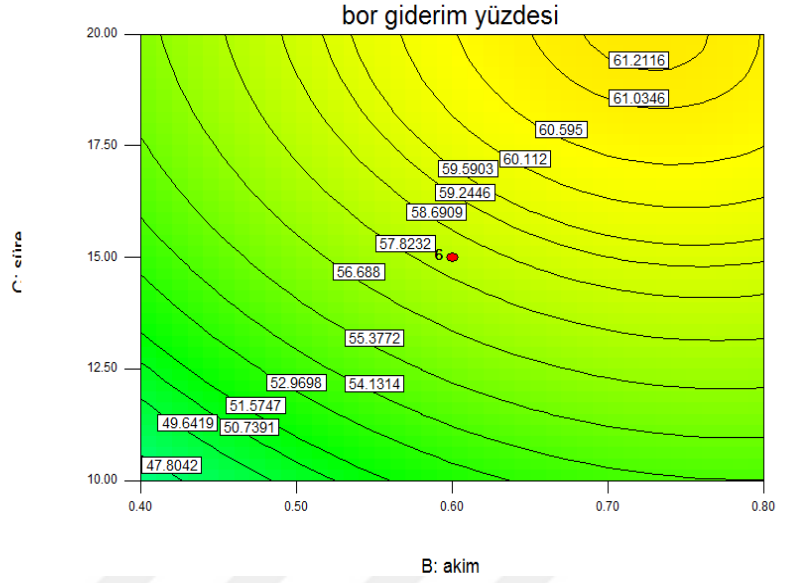
X1 = B: akım

X2 = C: süre

Actual Factors

A: pH = 10.00

D: iletkenlik = 11.50



Şekil 5.12 Fe elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 2 boyutlu grafiği (akım&zaman)

Design-Expert® Software

bor giderim yüzdesi

69.8

32.75

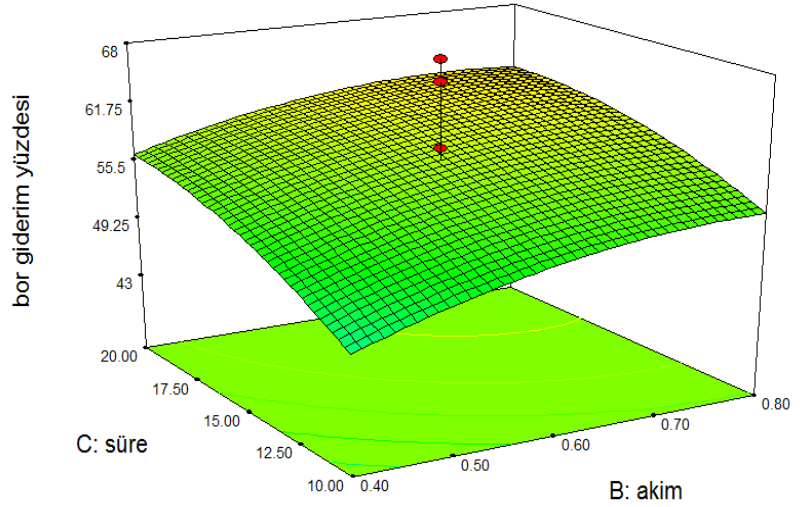
X1 = B: akım

X2 = C: süre

Actual Factors

A: pH = 10.00

D: iletkenlik = 11.50



Şekil 5.13 Fe elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 3 boyutlu grafiği (akım&zaman)

Şekil 5.12 - 5.13'te görüldüğü üzere, 0.78 akım şiddetinde 20 dakika sonunda, % 61.75 bor giderim verimi elde edilmiştir. Elektroliz süresi arttıkça giderimin de arttığı gözlenmektedir.

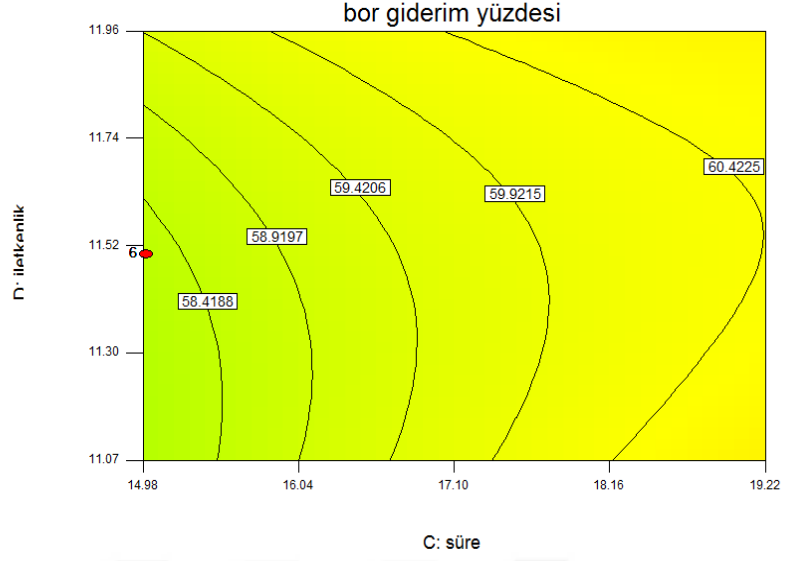
Design-Expert® Software

bor giderim yüzdesi



X1 = C: süre  
X2 = D: iletkenlik

Actual Factors  
A: pH = 10.00  
B: akim = 0.60



Şekil 5.14 Fe elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 2 boyutlu grafiği (iletkenlik&zaman)

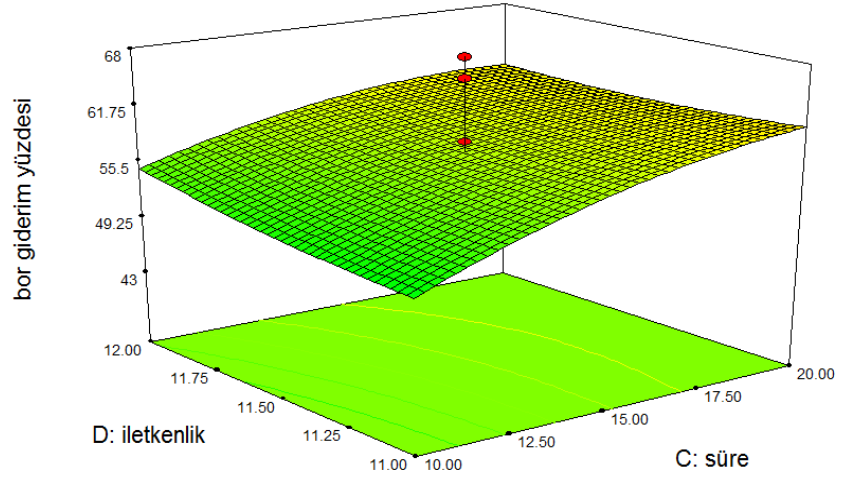
Design-Expert® Software

bor giderim yüzdesi



X1 = C: süre  
X2 = D: iletkenlik

Actual Factors  
A: pH = 10.00  
B: akim = 0.60



Şekil 5.15 Fe elektrot ile yapılan bor giderimi deney sonuçlarının 3 boyutlu grafiği (iletkenlik&zaman)

Şekil 5.14 - 5.15'te verilen grafiklerde, iletkenliğin 11.5 mS/cm ve elektroliz süresinin 19 dakika olduğu koşulların optimum değerler olduğu görülmektedir.

Design Expert programında optimizasyon çalışması yapıldığında; pH'nın 10.96, iletkenliğin 11.54 mS/cm, akım şiddetinin 0.78 A ve elektroliz süresinin 19.46 dakika olduğu şartların optimum değerler olduğu tespit edilmiştir.

Al ve Fe elektrotlar ile yapılan çalışmalar sonucunda, Design Expert programı CYY metodu ile elde edilen optimize değerler çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11 Elektrokoagülasyon deneyleri CYY ile optimizasyonu

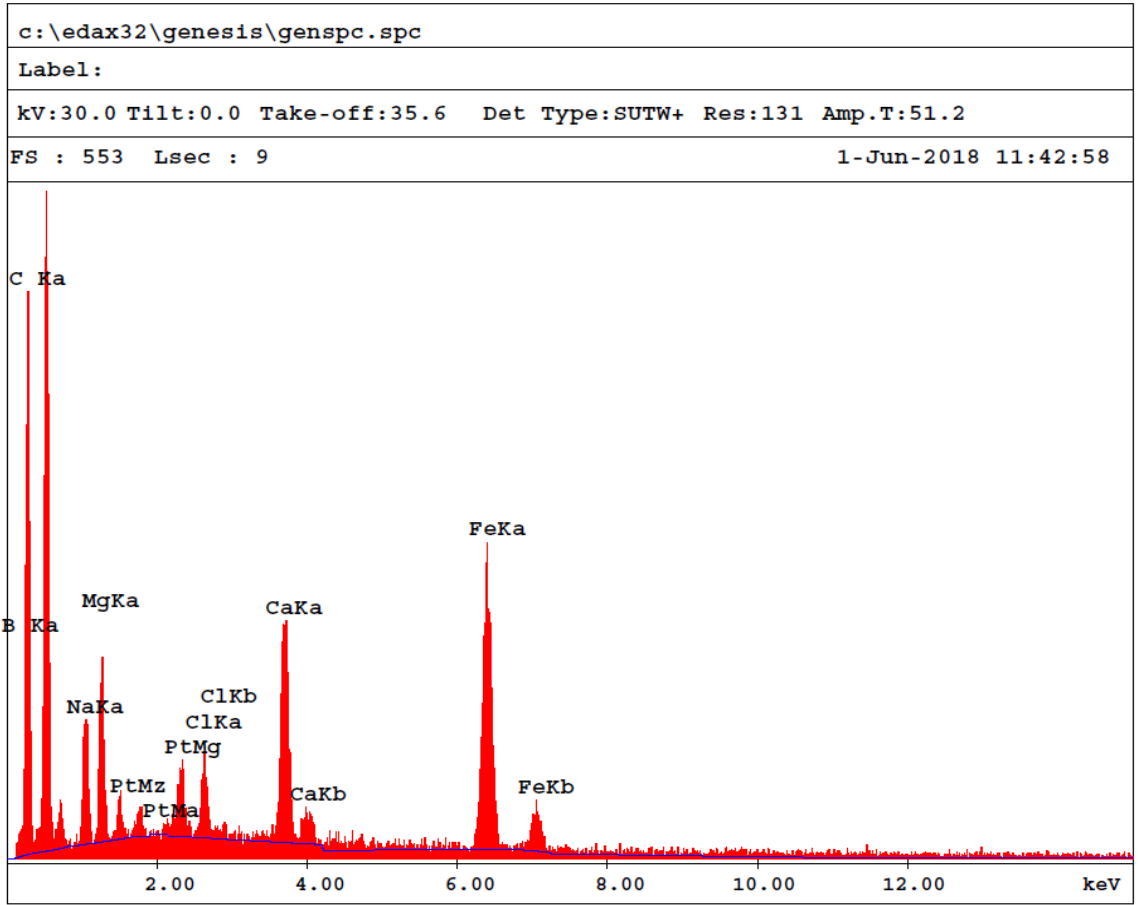
	pH	Akım (A)	Zaman (dk)	İletkenlik (mS/cm)
Al elektrot	9.00	1.32	36.12	9.46
Fe elektrot	10.96	0.78	19.46	11.54

### 5.3 Bor Geri Kazanımı Analiz Sonuçları

10.56 g/L bor derişimine sahip endüstriyel atık su kullanılarak yapılan kimyasal çöktürme ve elektrokoagülasyon yöntemleri ile bor giderimi çalışmaları sonucunda en yüksek giderim verimlerinin elde edildiği örneklerin, çamurlarında kalan borun geri kazanımını sağlamak için hidrotermal mineralizasyon yöntemi uygulanmış, XRD ve SEM yöntemleri ile analizlenmiştir.

FeCl<sub>3</sub> ile kimyasal çöktürme (pH=11.5, koagülant miktarı=2 g/L), Fe elektrot ile elektrokoagülasyon (pH=11, akım şiddeti=0.8 A, süre=20 dk), Al elektrot ile elektrokoagülasyon (pH=9, akım şiddeti=0.6 A, süre=40 dk) ile en yüksek giderim veriminin elde edildiği numuneler seçilerek analizlenmiştir.

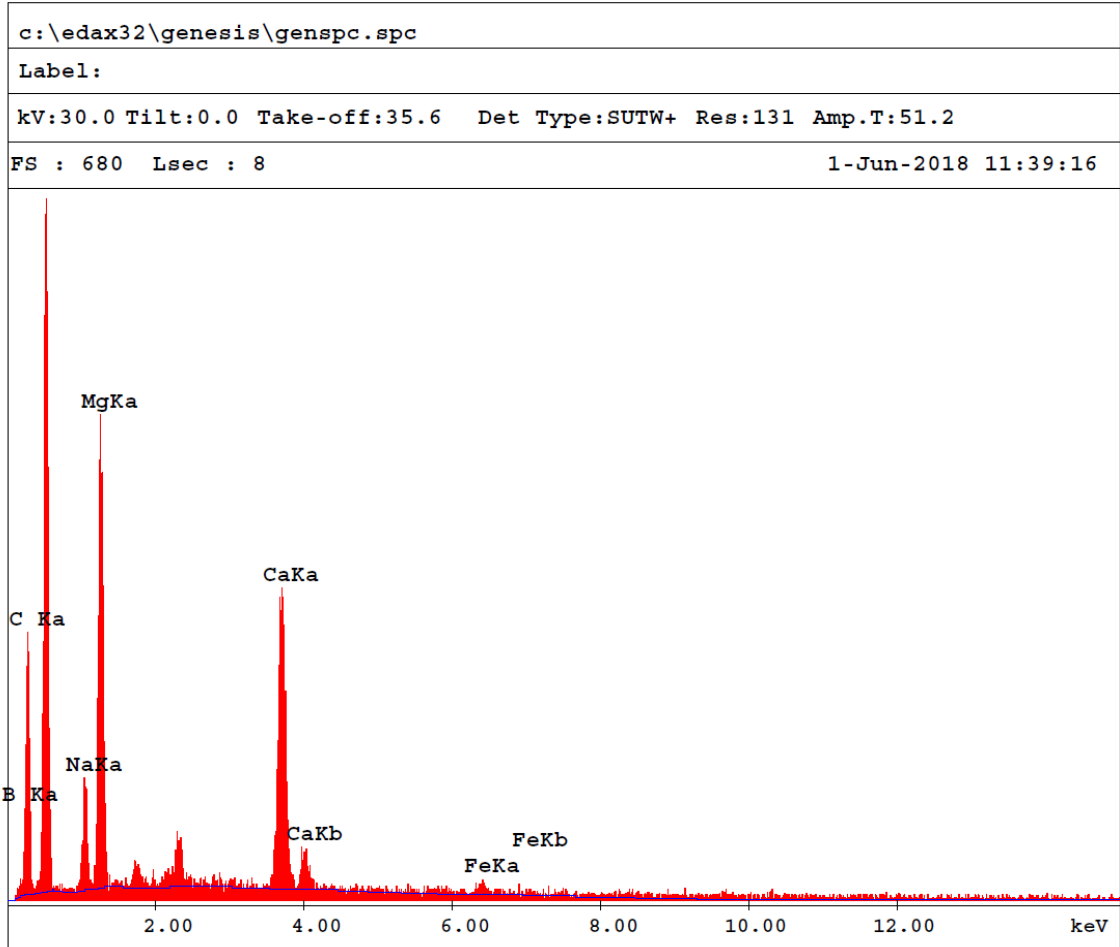
Elde edilen çamurların kütlece miktarı çok az olduğundan, SEM yöntemi ile analizlenmiş, öncelikle çamurların bileşenleri tespit edilmiştir. Aşağıdaki şekillerde üç numunenin kimyasal bileşimi grafikleri verilmiştir.



**EDAX ZAF Quantification (Standardless)**  
**Element Normalized**  
**SEC Table : Default**

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
B K	19.94	23.54	0.0710	0.9569	0.3715	1.0006
C K	68.12	72.36	0.1323	1.0250	0.1895	1.0000
NaK	1.89	1.05	0.0063	0.9496	0.3511	1.0005
MgK	1.74	0.91	0.0081	0.9746	0.4787	1.0002
PtM	0.00	0.00	0.0000	0.7702	1.6496	1.0002
ClK	0.48	0.17	0.0046	0.9293	1.0183	1.0061
CaK	2.04	0.65	0.0207	0.9409	1.0694	1.0117
FeK	5.80	1.32	0.0531	0.8729	1.0485	1.0000
Total	100.00	100.00				

Şekil 5.16 FeCl<sub>3</sub> ile kimyasal çöktürme sonucu oluşan çamurun elementel analizi (SEM-EDX analizi)

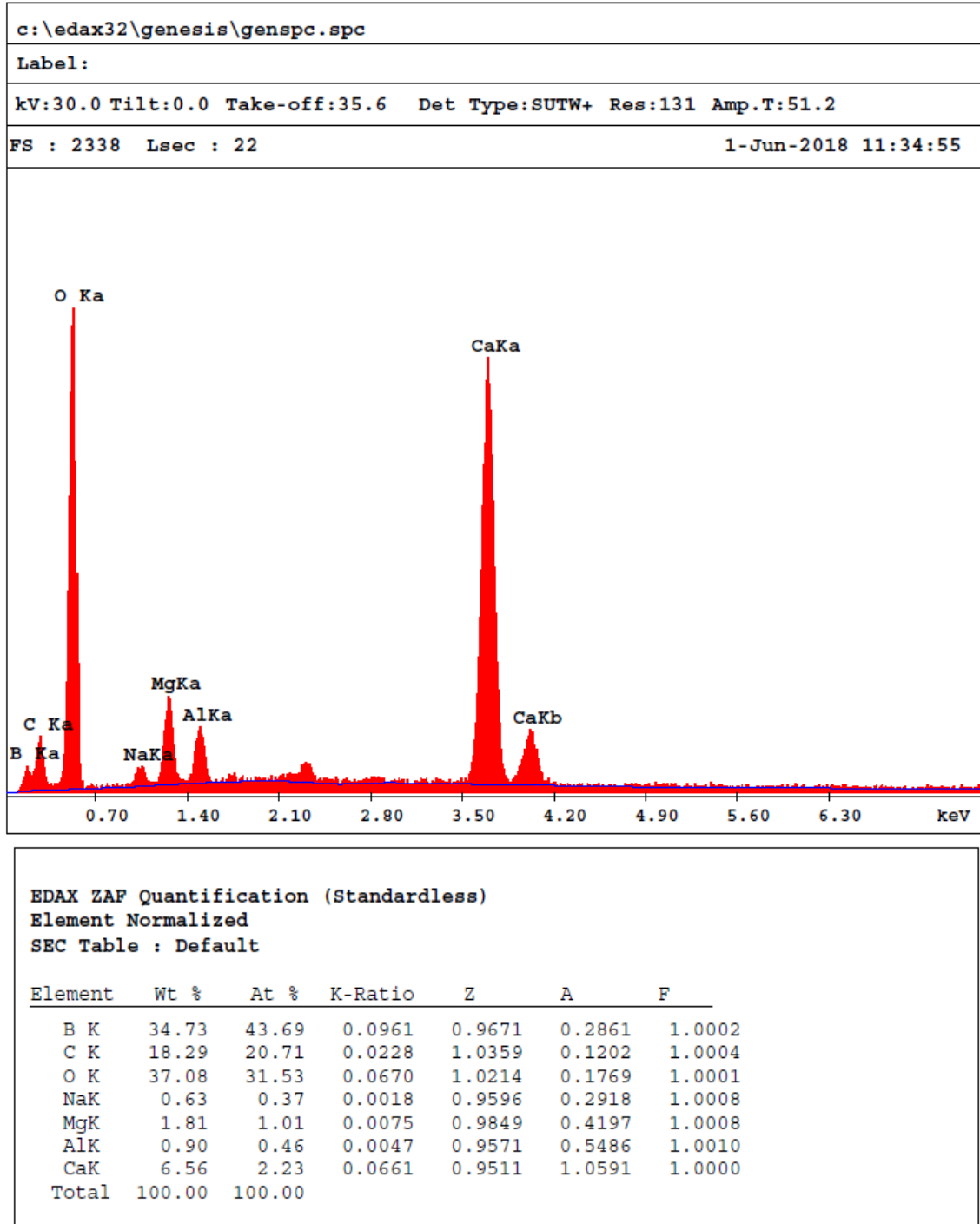


**EDAX ZAF Quantification (Standardless)**  
**Element Normalized**  
**SEC Table : Default**

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
B K	20.88	24.74	0.0606	0.9552	0.3035	1.0005
C K	64.16	68.42	0.1162	1.0232	0.1770	1.0001
NaK	2.29	1.27	0.0091	0.9479	0.4189	1.0023
MgK	7.43	3.92	0.0400	0.9729	0.5526	1.0004
CaK	4.86	1.55	0.0487	0.9389	1.0650	1.0006
FeK	0.38	0.09	0.0035	0.8712	1.0392	1.0000
Total	100.00	100.00				

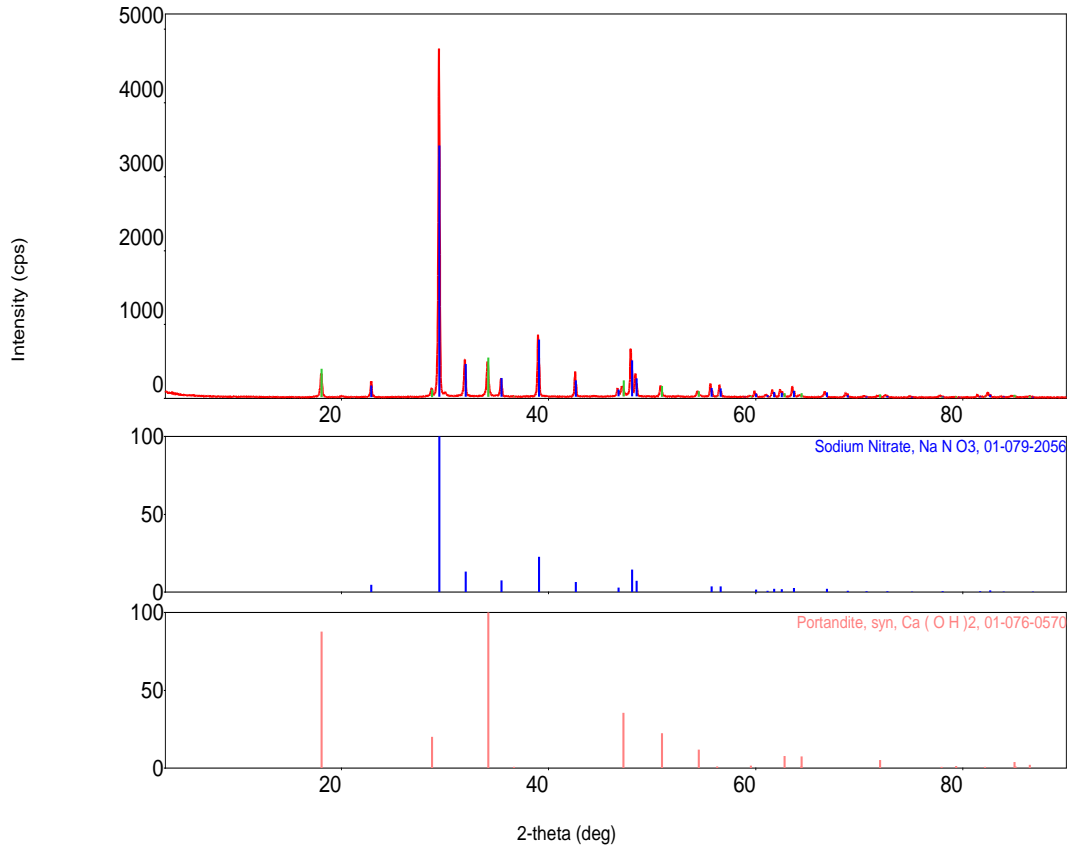
Şekil 5.17 Fe elektrot ile elektrokoagülasyon sonucu oluşan çamurun elementel analizi (SEM-EDX analizi)





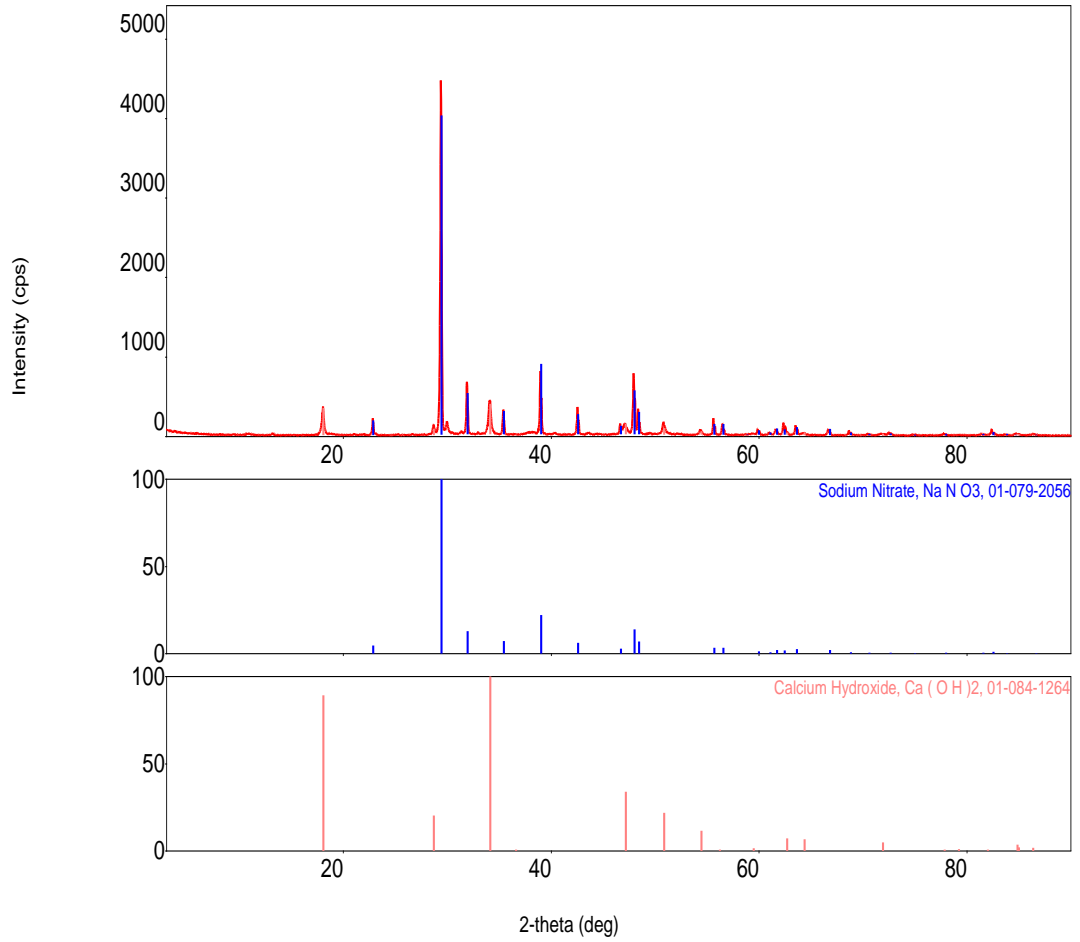
Şekil 5.18 Al elektrot ile elektrokoagülasyon sonucu oluşan çamurun elementel analizi (SEM-EDX analizi)

Hidrotermal mineralizasyon işlemlerine tabi tutulup, kurutulup, toz haline getirilen numunelerin XRD yöntemi ile bileşenleri tespit edilmiştir. Şekil 5.19-5.21'de numunelerin XRD sonuçları verilmiştir.



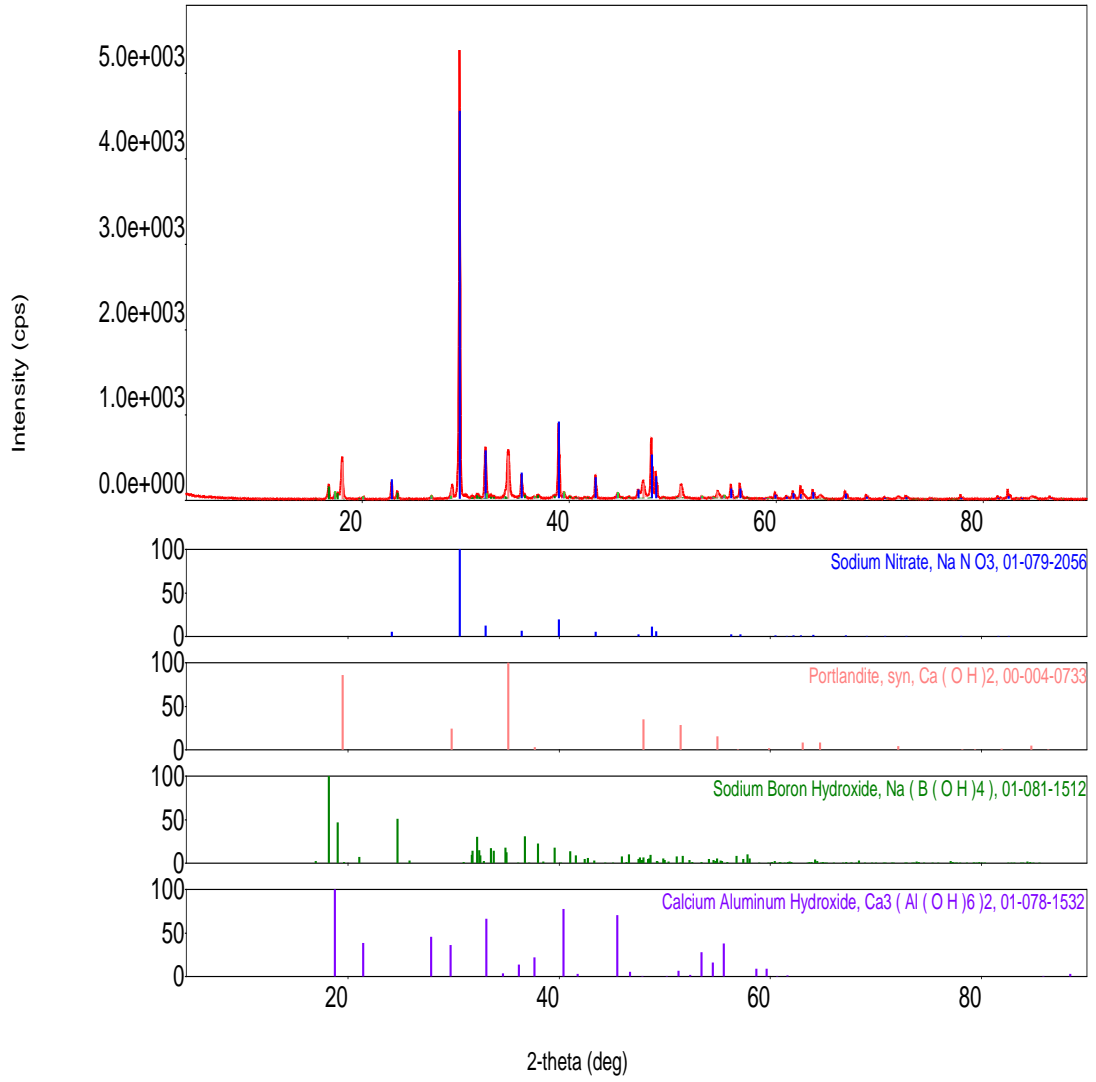
Şekil 5.19 Hidrotermal mineralizasyon sonrası XRD sonuçları (FeCl<sub>3</sub> ile KÇ)

Şekil 5.19’da görüldüğü üzere, XRD ile en baskın pik veren bileşikler Ca(OH)<sub>2</sub> ve NaNO<sub>3</sub> bileşikleridir. NaNO<sub>3</sub>’ın, hidrotermal mineralizasyon işlemlerinde çözücü olarak kullanılan 3 M HNO<sub>3</sub> ve pH 12.5 değerine ayarlamak için kullanılan NaOH ile muamelesi sonucu olduğu değerlendirilmektedir. SEM analizi sonucu B elementi varlığı tespit edilmiş fakat XRD ile tespit edilebilecek miktarda kristal oluşumu sağlanamamasında; gerçek atık su kullanılması nedeniyle ortamda çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin bulunması, ortamdaki sülfat ve nitrik asitten gelen nitrit iyonlarının varlığının giderimi olumsuz yönde etkilemesi, konvansiyonel fırın ile kurutma ve kurutma işleminden sonra soğutmanın hızlı yapılması sebebiyle kristalleşmenin gerçekleşmemesi sonucu borun amorf halde kalmasının neden olabileceği değerlendirilmektedir.



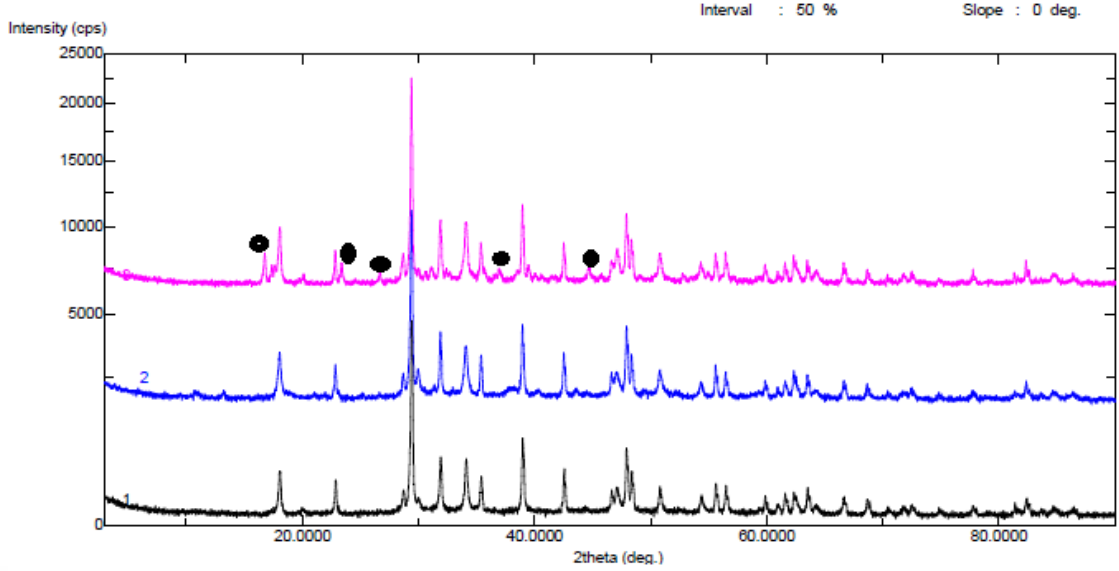
Şekil 5.20 Hidrotermal mineralizasyon sonrası XRD sonuçları (Fe elektrot ile EK)

Fe elektrot ile EK yöntemi sonucu elde edilen çamura hidrotermal mineralizasyon işlemi uygulanmış ve XRD analizi sonucu Ca(OH)<sub>2</sub> ve NaNO<sub>3</sub> bileşiklerinin oluştuğu tespit edilmiştir. FeCl<sub>3</sub> ile kimyasal çöktürme sonucuna benzer şekilde, NaNO<sub>3</sub>'ın, hidrotermal mineralizasyon işlemlerinde çözücü olarak kullanılan 3 M HNO<sub>3</sub> ve pH 12.5 değerine ayarlamak için kullanılan NaOH ile muamelesi sonucu oluştuğu değerlendirilmektedir. SEM analizi sonucu çökeltide B elementi varlığı tespit edilmiş fakat XRD ile tespit edilebilecek miktarda kristal oluşumu sağlanamamıştır.



Şekil 5.21 Hidrotermal mineralizasyon sonrası XRD sonuçları (Al elektrot ile EK)

Al elektrot ile yapılan EK prosesi sonucu elde edilen çamura uygulanan hidrotermal mineralizasyon işlemi sonucunda, XRD analizi ile Ca(OH)<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>(Al(OH)<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ve Na(B(OH)<sub>4</sub>) bileşikleri tespit edilmiştir. pH 12.5 değerinde Al elementinin sulu ortamda oluşturduğu faz diyagramına göre Al(OH)<sub>3</sub>'in kararlı yapıda olması sebebiyle, çökeltide de elde edildiği değerlendirilmiştir. SEM analizi sonucu B elementi tespit edilen çökeltiden, borun sodyum bor hidroksit formunda geri kazanımı sağlanmıştır.



Şekil 5.22 Hidrotermal mineralizasyon sonrası XRD sonuçları

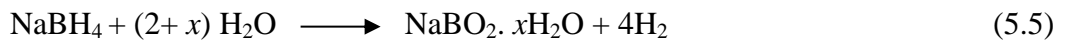
(1:FeCl<sub>3</sub> , 2:Fe elektrot, 3:Al elektrot, ●: Na(B(OH)<sub>4</sub> )

Sodyum bor hidroksit, sodyum bor hidrür (NaBH<sub>4</sub>) üretiminde kullanılmaktadır.

Sodyum borhidrür, yakıt pilinde yakıt olarak doğrudan veya hidrojen depolayan ortam olarak kullanılabilir. Yapısında ağırlıkça % 10,6 oranında hidrojen bulunduran sodyum borhidrür, su ile reaksiyona girdiğinde hidrojen açığa çıkmakta ve yan ürün olarak sodyum metaborat oluşmaktadır.

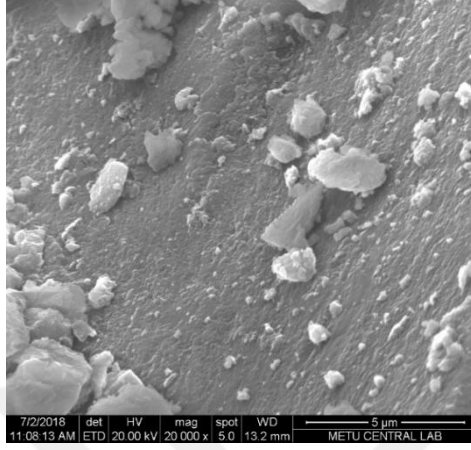
Sodyum bor hidroksitin Na(B(OH)<sub>4</sub> yapısal formülü, sodyum metaborat dihidrat NaBO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O şeklinde de yazılabilmektedir. Her iki kullanım da aynı bileşiği ifade etmektedir (Chen vd. 2017).

Sodyum borhidrürün suda hidroliz reaksiyonu aşağıda verilmiştir:

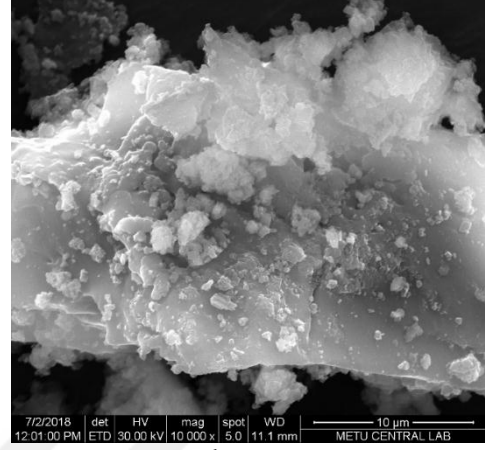


Sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>) hidrolizi, hidrojen gazı salan ekzotermik bir reaksiyondur ve yaklaşık 300 kJ enerji açığa çıkmaktadır. Döngü oluşturan bir sistem kurulduğunda; döngüde NaBO<sub>2</sub> tekrar kullanılabilir. Hidroliz reaksiyonu sonucunda yan ürün olarak oluşan NaBO<sub>2</sub>'nin ana yakıtta geri dönüşümü kömür ya da metan kullanılarak gerçekleştirilebilir (<https://dergipark.gov.tr> 2018f).

Çöktürme prosesleri sonucunda elde edilen çöktülerin ve çöktülerin hidrotermal mineralizasyonu sonucu elde edilen yapıların SEM görüntüleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



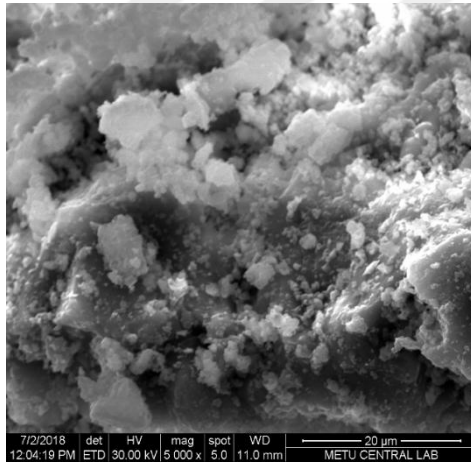
a.



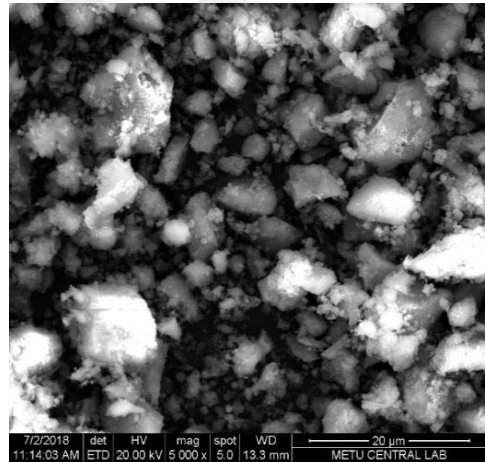
b.

Şekil 5.23 FeCl<sub>3</sub> ile KÇ prosesi SEM görüntüleri

(a.KÇ sonrası çökelti, b. HM sonrası çökelti)



a.



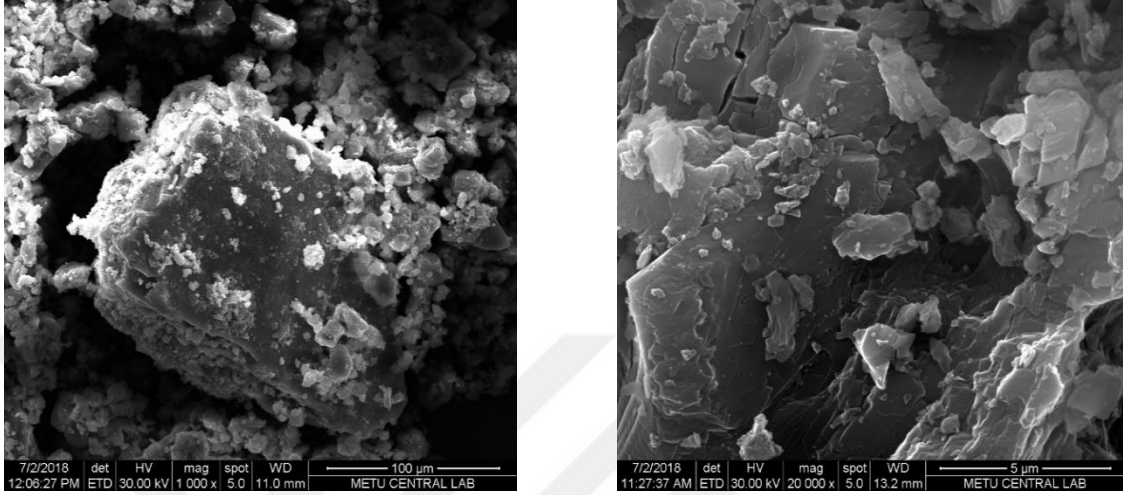
b.

Şekil 5.24 Fe elektrot ile EK prosesi SEM görüntüleri

(a. KÇ sonrası çökelti, b. HM sonrası çökelti)

FeCl<sub>3</sub> ile KÇ prosesi çöktüsünün SEM görüntülerinde gözlenen subangular (köşeli) ve subrounded (yarı yuvarlak) yapılar (Taylor vd. 2016) ve Fe elektrot ile EK prosesi çöktüsünün SEM görüntülerinde gözlenen krizantem benzeri yapılar (Liu vd. 2011)

oluşması, literatür araştırmasında incelendiği üzere, 130 °C ve 5 saat süre ile HM prosesinin tamamlanması sonucu,  $Ca^{2+}$  katyonu varlığında oluşan kristal yapılar olabileceği değerlendirilmiştir.



a.

b.

Şekil 5.25 Al elektrot ile EK prosesi SEM görüntüleri

(a. KÇ sonrası çökelti, b. HM sonrası çökelti)

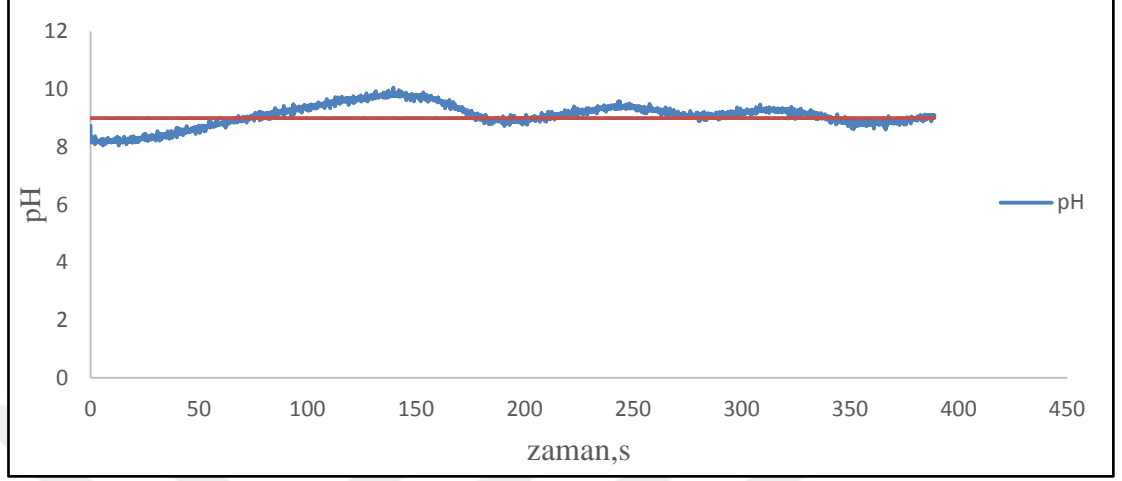
HM sonrasında alınan SEM görüntülerinde amorf yapıda katmanlı, plaka benzeri yapılar olduğu gözlenmiştir. Bu yapıların XRD sonuçlarını destekler nitelikte,  $Na(B(OH)_4)$  olabileceği değerlendirilmiştir.

#### 5.4 pH Kontrollü Bor Giderim Çalışmaları

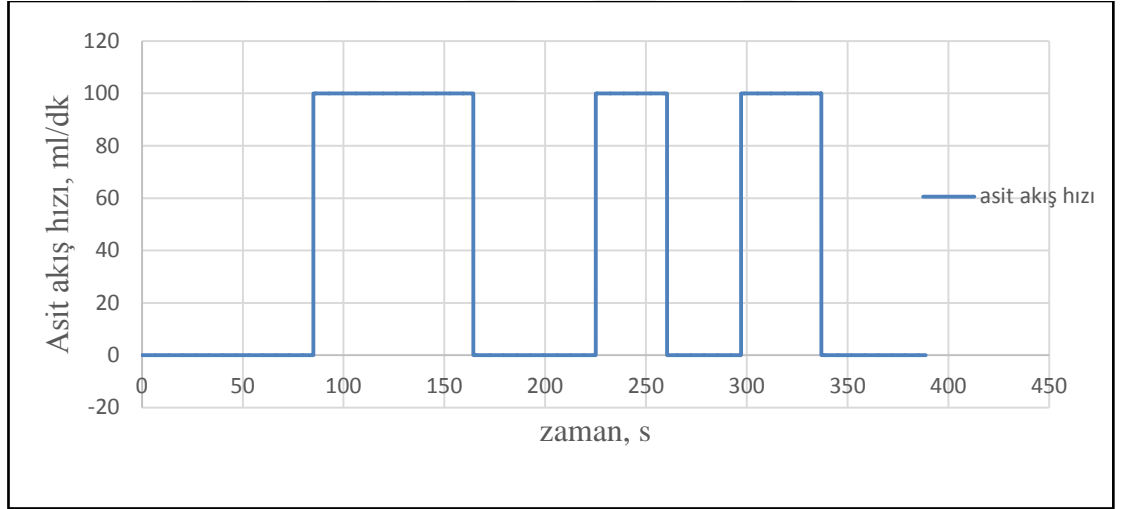
Elektrokoagülasyon yöntemi ile bor giderimi için istatistiksel analizler ve CYY ile optimizasyonun yanı sıra, geleneksel bir yöntem olan Cohen-Coon metodu ile elde edilen PID parametreleri ile pH kontrolü yapılmıştır.

Cohen-Coon metodu ile PID kazançları  $K_p= 0.25$ ,  $K_I=0.005$ ,  $K_D= 0.0003$  olarak hesaplanmıştır, hesaplamalar EK 8'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Kontrol sırasında, 2 M HCl çözeltisi ve 2 M NaOH çözeltisi pH ayarı için kullanılmıştır. Baz akış hızı 3 ml/dk değerinde sabit tutulmuştur. Asit akış hızı ise ayarlanabilen bir değişken olarak PID kontrol edici ile kontrol edilmiştir. Sabit baz akışı ve ayarlanabilen asit akışı ile

sistem beslenerek, pH değeri kontrol edilmiştir. Al elektrot ile pH 9 değeri set noktası, Fe elektrot için pH 11 değeri set noktası olarak belirlenmiştir.

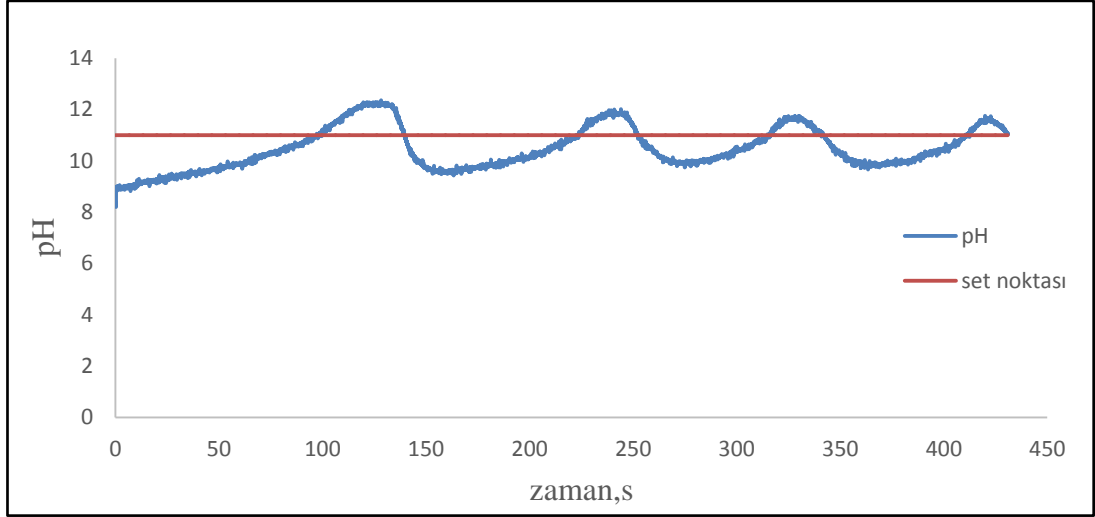


Şekil 5.26 Al elektrot pH&zaman PID kontrol grafiği

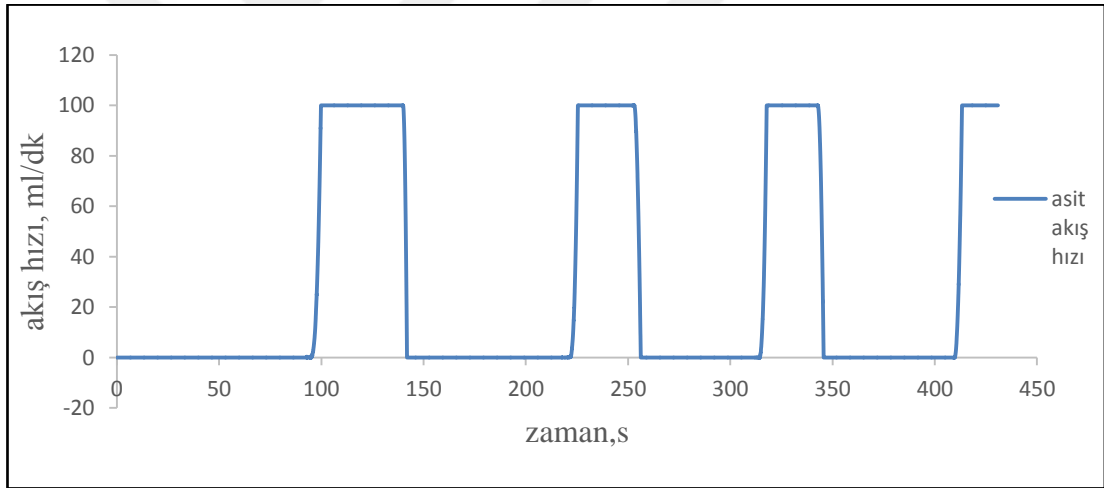


Şekil 5.27 Al elektrot asit akış hızı&zaman grafiği





Şekil 5.28 Fe elektrot pH&zaman PID kontrol grafiği



Şekil 5.29 Fe elektrot asit akış hızı&zaman grafiği

Elektrokoagülasyon deneyinin optimum parametrelerinde yapılan, PID kontrol deneyleri sonucu elde edilen bor giderim verimleri ve optimizasyon çalışmaları sonucu elde edilen bor giderim verimlerinin kıyası çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.12 Elektrokoagülasyon deneyleri optimizasyon ve kontrol deneyleri sonuçları

Elektrot türü	Optimizasyon çalışmaları bor giderimi	pH kontrol çalışmaları bor giderimi
Al	%61.7	%77.6
Fe	%69.8	%80.3

Çizelge 5.12’de verilen bor giderim verimleri incelendiğinde, kontrol çalışmaları sonucunda, optimizasyon çalışmalarına göre daha yüksek verim elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 5.13 Elektrokoagülasyon yöntemi proses kontrolünde hata performans kriterleri

	pH	IAE	ISE
Al elektrot	9	12234	6291
Fe elektrot	11	22937	41261

Çizelge 5.13’te pH kontrol deneylerinde elde edilen bor giderim verimleri ve hata performans kriterleri verilmiştir. Cohen-Coon yöntemiyle hesaplanan PID parametreleri ile yapılan kontrol deneyleri sonucunda, Al elektrot ile yapılan kontrol deneyinde pH 9 set noktasında çalışılması durumunda hata performans ölçütlerinin, Fe elektrota kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak, yüksek pH değerlerine çıkılmak istendiğinde, atıksuyun içinde bulunan zayıf bir asit olan borik asitin yük etkisine sebep olduğu değerlendirilmiştir.

## 5.5 İşletme Maliyeti

Endüstriyel ölçekte arıtım prosesi, tasarımında prosesin verimi ve düşük maliyetli olması önemli bir husustur. Kullanılan sarf malzemelerin ürün birim fiyatları EK 9’da verilmiştir. Kimyasal çöktürme ve elektrokoagülasyon sistemlerinin işletme maliyetleri EK 10 - 11’de hesaplanmıştır.

Elektrokoagülasyon yönteminde işletme maliyeti daha çok elektrik enerjisi sarfiyatından kaynaklanmakta, kimyasal çöktürme yönteminde ise kullanılan koagülant yani çöktürücü miktarı işletme maliyetini etkilemektedir.

Yapılan çalışmalar ve deneyler sonucunda en yüksek giderim veriminin elde edildiği şartlarda, işletme maliyetleri hesaplanmış ve bor giderim verimleri ile birlikte çizelge 5.14'te verilmiştir.

Çizelge 5.14 Kimyasal çöktürme ve elektrokoagülasyon sistemleri işletim maliyetleri

		İşletme maliyeti (1 m <sup>3</sup> atık su için)	Bor giderimi
Kimyasal çöktürme	Alüm	7.96 \$	% 70.03
	Demir klorür	21.1 \$	% 73.63
	Demir sülfat	142.52 \$	% 67.12
Elektrokoagülasyon	Al elektrot	4.53 \$	% 61.74
	Fe elektrot	3.18 \$	% 69.80

Kimyasal çöktürme sonrası oluşan atık, verimi düşürmekte, ilave eklenen yumaklaştırıcı ile birlikte, özellikle büyük ölçekli sistemler için düşünüldüğünde atık bertarafı zor ve maliyetli olacağı için, elektrokoagülasyon yöntemi tercih edilebilir, uygulaması kolay, temiz bir prosestir.

## 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bor, bitkiler için gerekli bir mikro besin elementi olmanın yanı sıra, gerekli tüm besin elementleri içerisinde, eksiklik belirtilerine neden olan miktarı ile toksik etki yapan miktarı birbirine çok yakın olan tek elementtir. Pek çok endüstride kullanım alanı bulan bor bileşiklerinin endüstriyel gelişmelere bağlı olarak yüzeysel sularda bulunan derişimi artış göstermektedir. Türkiye’de içme ve sulama sularını en çok kirleten toksik elementlerin başında bor gelmektedir. Bu nedenle bor giderimi hem insan sağlığı açısından hem de sağlıklı tarım ürünü yetiştirmek açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, endüstriyel atıksulardan kimyasal çöktürme ve elektrokoagülasyon yöntemleri ile bor giderim verimleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Üç farklı kimyasal çöktürücü kullanılarak yapılan kimyasal çöktürme ve iki farklı elektrot türü kullanılarak yapılan elektrokoagülasyon yöntemlerinden elde edilen bor giderim verimleri, bir istatistik modeli olan Cevap Yüzey Yenileme (CYY) metodu ile modellenmiştir. Her iki yöntem ile elde edilen giderim değerlerinin analizi sonucunda  $R^2$  değerlerinin 0.8-0.9 değerleri üzerinde olması sebebiyle sonuçların CYY metoduna uygun olduğu değerlendirilmiştir.
- Kimyasal çöktürme yönteminde, giderim verimlerinin CYY metodu ile analizinde elde edilen ANOVA sonuçları, pH’nın kuadratik ve lineer etkisinin, diğer parametrelere göre daha baskın bir faktör olduğunu göstermektedir.
- Kimyasal çöktürme yönteminde, alüminyum sülfat, demir klorür ve demir sülfat heptahidrat çöktürücüleri kullanılmıştır. Deney sonucunda hesaplanan bor giderim verimleri yeterli bulunmamış, koagülant miktarını ve pH değerini yeniden ayarlamak için, hesaplanan optimum değerler baz alınarak daha dar aralıkta tekrar deneyleri yapılmıştır. Tekrar deneyleri sonucunda yüksek seviyede giderim verimi elde edilmiştir.
- Elektrokoagülasyon yönteminde ise akım, pH, iletkenlik ve süre parametrelerinin farklı değerlerinde deneyler yapılarak sonuçları CYY metodu ile analiz edilmiştir. Al

elektrot ile yapılan deneylerde, pH'nın ve akımın lineer ve kuadratik etkilerinin diğer parametrelere göre daha baskın olduğu görülmektedir. Fe elektrot kullanılan deneylerde ise pH'nın ve sürenin giderim verimine etkisinin diğer parametrelere göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

- Elektrokoagülasyon deneylerinde kullanılan Al ve Fe elektrotların bor giderim verimine etkileri karşılaştırıldığında, her iki elektrot için giderim verimleri yakın değerler göstermekle birlikte, Fe elektrot ile daha yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Yapılan literatür araştırmasında, demirin yüksek pH değerlerinde (9.5-11.5),  $Fe^{3+}$  formunda olduğu ve bu formun daha yüksek şarj yoğunluğuna sahip olduğu ve pıhtılaşmada daha verimli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ortama, iletkenlik değerini ayarlamak için eklenen NaCl'den gelen  $Cl^-$  iyonlarının,  $Fe^{2+}$  iyonunun oksidasyonunu artırarak  $Fe^{3+}$  formuna geçişini desteklediği belirlenmiştir.
- Kimyasal çöktürme işlemleri sonucunda çökelti miktarı yani çamur fazla oluşmaktadır. Kimyasal çökeltme işlemlerinden elde edilen çamurlar çimento üretimi gibi farklı endüstrilerde kullanılabilir. Fakat kullanılan demir sülfat, demir klorür ve alüminyum sülfat çöktürücülerinde bulunan  $SO_4^-$  ve  $Cl^-$  iyonları korozyona sebep olmaktadır. Kimyasal çöktürme işlemi sonucu oluşan çamurun bertarafı oldukça zahmetli ve maliyetlidir.
- Elektrokoagülasyon prosesinde dört temel parametre giderim verimini etkilemektedir. Elektroliz süresi ve akım şiddeti sistem üzerinden manuel olarak kontrol edilebilmektedir. Asit ve baz kullanılarak, kontrolü daha kolay sağlanan pH değeri ile kontrol çalışmaları yapılmıştır.
- Endüstriyel atıksuyun, optimum pH değerine kısa zamanda ulaşması ve pH'nın kabul edilebilir ofsette set noktasında kalması bor giderim veriminin yüksek seviyede olması için önemlidir.
- Elektrokoagülasyon sisteminde, Al ve Fe elektrotlar için, Cohen Coon metodu ile bulunan PID parametreleri ile yapılan kontrol deneylerinde optimum pH değerine kısa sürede ulaşılmış ve kabul edilebilir bir offset değerinde set noktasında tutulmuştur.

Deneyler sonucunda bor giderim verimleri karşılaştırıldığında, kontrol deneylerinde bor gideriminin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

- EK ve KÇ prosesleri sonucu oluşan çökeltilerden, HM yöntemi ile bor geri kazanımı çalışmaları yapılmıştır. En yüksek bor giderim verimi elde edilen numunelerin çökeltilerine HM yöntemi uygulanmış, SEM ile çökeltilerin kimyasal bileşimleri ve kristal yapıları incelenmiş, her çökeltide B elementi tespit edilmiş ve Al elektrot ile yapılan EK prosesinde oluşan çamurdan  $\text{Na}(\text{B}(\text{OH})_4)$  formunda borun geri kazanımı sağlanmıştır.
- Endüstriyel atık sudan bor giderimi sağlandıktan sonra elde kalan süzüntüyü, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği'ne göre V. sınıf sulama suyu olarak kullanabilecek kalitede arıtım sağlanmıştır.
- Hesaplanan işletme maliyetleri sonucunda, Fe elektrot ile elektrokoagülasyon prosesinin daha ucuza, daha yüksek giderim verimi elde edilen yöntem olduğu, bor gideriminde başarılı bir yöntem olarak uygulanabileceği değerlendirilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Acarkan, N., Bulut, G., Kangal, O. and Önal, G. 2004. A new process for upgrading boron content and recovery of borax concentrate, *Minerals Engineering*, 18, 739-741.
- Akarsu, C. 2014. Elektrokoagülasyon Prosesi ile Endüstriyel Atıksu Arıtımı, *Akademik Platform*, 1450-1456.
- Ali, F., Farrukh, A. and Hassan, A. 2013. Analytical techniques for boron quantification supporting desalination processes, *Desalination* 310, 9–17.
- Anonim. 2015a. Web Sitesi: <http://www.etimaden.gov.tr/bor-madenciligi-gelisimi-75s.html>. Erişim Tarihi: 10.10.2015
- Anonim. 2015b. Web Sitesi: <http://www.etimaden.gov.tr/bor-turkiye-tarihcesi-74s.html> Erişim Tarihi: 10.10.2015
- Anonim.2017a. Web Sitesi:<http://cevre.beun.edu.tr/dersnotu/cevrekimyasi2/koagulasyon-flokulasyon.pdf> Erişim Tarihi: 10.08.2017
- Anonim. 2018a. Web Sitesi: <http://www.epdk.gov.tr/index.php/elektrik-piyasasi/tarifeler?id=133>. Erişim Tarihi: 12.02.2018
- Anonim. 2018b. Web Sitesi: <https://www.molarkimya.com/genel-kimyasallar-kimyevi-maddeler-ve-laboratuvar-kimyasallari>. Erişim Tarihi: 12.02.2018
- Anonim. 2018c. Web Sitesi: <http://www.teknikaluminyum.com.tr/pazar/teknik-uygulamalar/> Erişim Tarihi: 22.05.2018
- Anonim.2018ç. Web Sitesi:[https://www.gunceldemirfiyatları.com/index.php?id=teknik\\_bilgiler](https://www.gunceldemirfiyatları.com/index.php?id=teknik_bilgiler) Erişim Tarihi: 22.05.2018
- Anonim. 2018d. Web Sitesi: <https://www.kimyaborsasi.com.tr/a/aluminyum-sulfat-13.html> Erişim Tarihi: 22.05.2018
- Anonim. 2018e. Web Sitesi: <https://www.boren.gov.tr/tr/bor/kullanım-alanları> Erişim Tarihi: 02.07.2018
- Anonim. 2018f. Web Sitesi: <https://dergipark.gov.tr/download/article-file/111172> Erişim Tarihi: 20.10.2018
- Anonim. 2018g. Web Sitesi: <http://dergipark.gov.tr/download/article-file/391356> Erişim Tarihi: 20.10.2018
- Anonymous. 2005. Design-Expert User's Guide.

- Arslan, T., Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton, İ., Ölmez, T. ve Tünay, O. 2008. Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı, İTÜ dergisi, 1, 42-52.
- Başkan, M. and Atalay, N. 2013. Boron Contamination in Drinking- Irrigation Water and Boron Removal Methods, Pamukkale University Journal of Engineering Sciences, 3, 78-84.
- Bayar, S., Boncukoğlu, R., Fil, B. ve Yılmaz, A.E. 2012. Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak direct red 23 boyar maddesinin gideriminin incelenmesi, Iğdır University Science Technology, 2, 21-28.
- Boncukoğlu, R., Kocakerim, M., Kocadağistan, E. and Yılmaz T. 2003. Recovery of boron of the sieve reject in the production of borax, Resources of Conservation and Recycling, 37, 147-157.
- Demirhan, H. ve Mergen, A. 1998. Tinkalden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi, Eti Holding A.Ş. Ar-Ge Dairesi Başkanlığı, Proje No: 2002-C.11.0020, Ankara.
- 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, 5150–5156.
- Durğun, G.Z. 2010. Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Etkinliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Dydo, P. and Turek, M. 2014. The concept for an ED–RO integrated system for boron removal with simultaneous boron recovery in the form of boric acid, 342, 35-42.
- Ezechi, E.H., Isa, M.H., Kutty, S. and Ahmed Z. 2015. Electrochemical removal of boron from produced water and recovery, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 1962-1973.
- Farhat, A., Farrukh, A. and Arafat H. 2013. Analytical techniques for boron quantification supporting desalination processes: A review, Desalination, 310, 9-17.
- Garcia-Segura, S., Maesia, S.G., Eiband, M., Vieira de Melo J. and Martinez-Huitl C.A. 2017. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation process: A general review about the Fundamentals, emerging applications and its association with other Technologies, Journal of Electroanalytical Chemistry, 801, 267-299.
- Gürtekin, E. 2011. Koagülasyon/ Flokülasyon Prosesiyle Peyniraltı Suyunun Fizikokimyasal Arıtılabilirliği, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 11, 17-22.



- Hakizimana, N.J., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Drogoi, P. and Naja, J. 2017. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches, *Desalination*, 404, 1-21.
- Hilal, N., Kim, G.J. and Somerfield, C. 2011. Boron removal from saline water: A comprehensive review, *Desalination*, 273, 23-35.
- Isa, M., Ezechi, H., Ahmed, Z., Magram, S. and Kutty, S. 2014. Boron Removal by Electrocoagulation and Recovery, *Water Research*, 51:113-123.
- Itakura, T., Sasai, T. and Itoh, H. 2005. Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization, *Water Research*, 39, 2543–2548.
- Kabaya, N., Ararb, O., Acara, F., Ghazala, A., Yuksel, U. and Yuksel, M. 2008. Removal of boron from water by electrodialysis: effect of feed characteristics and interfering ions, *Desalination* 223, 63–72.
- Karakaş-Karacıoğlu, Z., Yılmaz, M. and Yılmaz, A. 2012. Boron Removal from Industrial Wastewater by Using Aluminum Sulfate Coagulant with Chemical Methods, *Iğdir University Science Technology*, 2(1), 15-22.
- Kartal, Z., Ölmez-Hancı, T. ve Arslan-Alaton, İ. 2008. Bir zeytinyağı karasuyunun koagülasyon ve elektrokoagülasyon prosesleriyle kimyasal arıtılabilirliğinin incelenmesi, *İTÜ Dergisi*, 18, 3-12.
- Kartikaningsih,, D., Shih, Y. and Huang, Y. 2016. Boron removal from boric acid wastewater by electrocoagulation using aluminum sacrificial anode, *Sustainable Environmental Research*, 26, 150-155.
- Kochkodan, V., Darwish, N. and Hilal, N. 2015. The Chemistry of Boron in Water, *Boron Separation Processes*, 35-63.
- Korkmaz, M. 2011. Bor İçeren Sulardan Purolite S108 Reçinesi Kullanarak Bor Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Lin, J., Shih, Y., Chen, P. and Huang, Y. 2015. Precipitation Recovery of Boron from Aqueous Solution by Chemical Oxo-Precipitation at Room Temperature, *Applied Energy*.
- Liu, X., Lin, K. and Chang, J. 2011. Modulation of hydroxyapatite crystals formed from a-tricalcium phosphate by surfactant-free hydrothermal exchange, *CrystEngComm*, 13, 1959-1965.
- Lu, J., Wang, Z., Ma, X., Tang, Q. and Li, Y. 2017. Modelling of the electrocoagulation process: A study on the mass transfer of electrolysis and hydrolysis products, *Chemical Engineering Science*, 165, 165-176.

- Meral, B. 2012. Kağıt Endüstrisi atıksuyunun çöktürme ile iyileştirilmesi ve adaptif keşifsel pH kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R. and Parga, J.R. 2001. Electrocoagulation (EC)- science and application. *Journal of Hazardous Materials*, B84, 29-41.
- Mutiara, A. and Shankararaman, C. 2015. Mechanisms of boron removal from hydraulic fracturing wastewater by aluminum electrocoagulation, *Journal of Colloid and Interface Science* 458, 103–111.
- Nese, Ö. and Duygu, K. 2008. Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design, *Desalination* 223, 106–112.
- Okutan, M., Kavanoz, H.B., İçelli, O., Yalçın, Z., Ayb, F., Delipınar, D. and Yakuphanoglu, F. 2014. Dielectric characterization of electro-coagulated boron waste, *Vacuum*, 101, 298-300.
- Özcan, S., Yılmaz, T. ve Bayar, S. 2014. Erzurum şeker fabrikası atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılmasında akım yoğunluğu ve karıştırma hızının etkisi, *Iğdır University Science Technology*, 4, 57-65.
- Öztürk, N. and Kavak, D. 2008. Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design, *Desalination*, 223, 106-112.
- Özdemir, M. and Kıpçak, İ. 2010. Recovery of boron from borax sludge of boron industry, *Minerals Engineering*, 23, 685–690.
- Özdemir, M. and Kıpçak, İ. 2012. Removal of boron from aqueous solution using calcined magnesite tailing, *Chemical Engineering Journal*, 189–190, 68–74.
- Özyonar, F. ve Karagözoğlu, B. 2012. Elektrokoagülasyon Prosesi ile Tekstil Sanayi Atıksuyunun Arıtımı, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(1), 29-37
- Özyonar, F. ve Karagözoğlu, B. 2012. İçme sularından elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon ile bulanıklığın giderimi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 27, 81-89.
- Sari, M. 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.

- Şahin, İ. 2007. Voltametrik Yöntemlerle Bor Tayini ve Uygulamaları. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Tagliabue, M., Reverberi, A. and Bagatin, R. 2014. Boron Removal from Water: Needs, Challenges and Perspectives, *Journal of Cleaner Production*, 77, 56-64.
- Taşçıoğlu, S. 1992. Bor ve Silisyum Kimyası. Marmara Üniversitesi Yayını, No:515, 192 s., İstanbul.
- Taylor, M., Lowe, D., Hardi, P., Smidt, G. and Schnug, E. 2016. Comparing volcanic glass shards in unfertilised and fertilised Andisols derived from rhyolitic tephra, New Zealand: Evidence for accelerated weathering and implications for land management, 271, 91-98.
- Tekin, G. 2004. Kalsine üleksitin amonyum klorür çözeltileri içinde çözünürleştirilmesi kinetiği, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6.1, 100-114.
- Tsai, H. and Lo, S. 2011. Boron Removal and Recovery from Concentrated Wastewater Using a Microwave Hydrothermal Method, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1431-1437.
- Tsioptsias, C., Petridis, D., Athanasakis, N., Lemonidis, I., Deligiannis, A. and Samaras, P. 2015. Post-treatment of molasses wastewater by electrocoagulation and process optimization through response surface analysis, *Journal of Environmental Management*, 164, 104-113.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J. and Sozhan, G. 2011. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 26-34.
- Wang, B., Guo, X. and Bai, P. 2014. Removal Technology of Boron Dissolved in Aqueous Solutions- A Review, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 444, 338-344.
- Wolska, J. and Bryjak, M. 2013. Methods for Boron Removal from Aqueous Solutions- A review, *Desalination*, 310, 18-24.
- Yağmur, Y. 2012. Birlikte çöktürme - mineralizasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden bor kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yılmaz, A.E., Boncukoğlu, R., Kocakerim, M. and Keskinler, B. 2005. The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method, *Journal of Hazardous Materials*, B125, 160-165.
- Yılmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R. and Kocakerim M. 2007. An empirical model for parameters affecting energy consumption in boron removal from boron-containing wastewaters by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 101-107.

Yılmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R. and Kocakerim M. 2017. A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 475–481.

Zeybek, Z. 1997. Fuzzy ve Neural Network Yöntemleri ile Kimyasal Proseslerin Modellenmesi ve Kontrolü. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Zeybek, Z., Karapınar, T., Alpbaz, M. and Hapoğlu, H. 2007. Application of adaptive heuristic criticism control (AHCC) to dye wastewater, *Journal of Environmental Management* 84, 461–472.



## **EKLER**

- EK 1 Endüstriyel Atıksuyun  $AlSO_4$  Koagülantı ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi
- EK 2 Endüstriyel Atıksuyun  $FeSO_4$  Koagülantı ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi
- EK 3 Endüstriyel Atıksuyun  $FeCl_3$  Koagülantı ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi
- EK 4 Endüstriyel Atıksuyun Al Elektrot Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi
- EK 5 Endüstriyel Atıksuyun Fe Elektrot Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi
- EK 6 Kimyasal Koagülasyonda Teorik Olarak Hesaplanan Sonuçlarla Deney Verilerinin Karşılaştırılması
- EK 7 Elektrokoagülasyonda Teorik Olarak Hesaplanan Sonuçlarla Deney Verilerinin Karşılaştırılması
- EK 8 Cohen-Coon Parametrelerinin Hesaplanması
- EK 10 Ürün Birim Fiyatları
- EK 11 Kimyasal Koagülasyon Prosesinin İşletme Maliyetleri
- EK 12 Elektrokoagülasyon Prosesinin İşletme Maliyetleri

## EK 1 Endüstriyel Atıksuyun $AlSO_4$ Koagülantı ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi

Use your mouse to right click on individual cells for definitions.

Response 1 bor giderim verimi

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	3864.17	5	772.83	5.29	0.0249	significant
A-pH	1894.49	1	1894.49	12.97	0.0087	
B-koagülant mikt	0.36	1	0.36	2.447E-003	0.9619	
AB	6.43	1	6.43	0.044	0.8399	
A <sup>2</sup>	503.50	1	503.50	3.45	0.1058	
B <sup>2</sup>	1664.84	1	1664.84	11.39	0.0118	
Residual	1022.75	7	146.11			
Lack of Fit	1022.45	3	340.82	4535.16	< 0.0001	significant
Pure Error	0.30	4	0.075			
Cor Total	4886.92	12				

The Model F-value of 5.29 implies the model is significant. There is only a 2.49% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Std. Dev.	12.09	R-Squared	0.7907
Mean	28.43	Adj R-Squared	0.6412
C.V. %	42.52	Pred R-Squared	-0.4879
PRESS	7271.24	Adeq Precision	5.501

A negative "Pred R-Squared" implies that the overall mean is a better predictor of your response than the current model.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 5.501 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient		df	Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate				Low	High	
Intercept	13.67		1	5.41	0.89	26.45	
A-pH	15.39		1	4.27	5.28	25.49	1.00
B-koagülant mikt	0.21		1	4.27	-9.89	10.32	1.00
AB	-1.27		1	6.04	-15.56	13.02	1.00
A <sup>2</sup>	8.51		1	4.58	-2.33	19.34	1.02
B <sup>2</sup>	15.47		1	4.58	4.63	26.31	1.02

## EK 1 Endüstriyel Atıksuyun $AlSO_4$ Koagülantı ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi (Devamı)

y <sup>^</sup> Transform		Fit Summary		f(x) Model		ANOVA		Diagnostics		Model Graphs	
<b>Sequential Model Sum of Squares [Type I]</b>											
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F						
<u>Mean vs Total</u>	<u>10504.03</u>	1	<u>10504.03</u>			<u>Suggested</u>					
Linear vs Mean	1894.85	2	947.43	3.17	0.0860						
2FI vs Linear	6.43	1	6.43	0.019	0.8924						
<u>Quadratic vs 2FI</u>	<u>1962.89</u>	2	<u>981.45</u>	<u>6.72</u>	<u>0.0235</u>	<u>Suggested</u>					
Cubic vs Quadra	511.73	2	255.87	2.50	0.1765	Aliased					
Residual	511.02	5	102.20								
Total	15390.95	13	1183.92								
*Sequential Model Sum of Squares [Type I]*: Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.											
<b>Lack of Fit Tests</b>											
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F						
Linear	2991.77	6	498.63	6635.11	< 0.0001						
2FI	2985.34	5	597.07	7945.03	< 0.0001						
<u>Quadratic</u>	<u>1022.45</u>	3	<u>340.82</u>	<u>4535.16</u>	<u>&lt; 0.0001</u>	<u>Suggested</u>					
Cubic	510.72	1	510.72	6796.02	< 0.0001	Aliased					
Pure Error	0.30	4	0.075								
*Lack of Fit Tests*: Want the selected model to have insignificant lack-of-fit.											

y <sup>^</sup> Transform		Fit Summary		f(x) Model		ANOVA		Diagnostics		Model Graphs	
<b>Final Equation in Terms of Coded Factors:</b>											
bor giderim verimi =											
+13.67											
+15.39 * A											
+0.21 * B											
-1.27 * A * B											
+8.51 * A <sup>2</sup>											
+15.47 * B <sup>2</sup>											
<b>Final Equation in Terms of Actual Factors:</b>											
bor giderim verimi =											
+402.43568											
-62.82810 * pH											
-336.63441 * koagülant miktarı											
-3.38000 * pH * koagülant miktarı											
+3.78111 * pH <sup>2</sup>											
+247.52000 * koagülant miktarı <sup>2</sup>											

## EK 2 Endüstriyel Atıksuyun FeSO<sub>4</sub> Koagülantı ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi

y <sup>A</sup> Transform		Fit Summary		f(x) Model		ANOVA		Diagnostics		Model Graphs	
Use your mouse to right click on individual cells for definitions.											
Response		1 bor giderim verimi									
ANOVA for Response Surface Quadratic Model											
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]											
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value						
Model	4910.78	5	982.16	138.11	< 0.0001	significant					
A-pH	21.68	1	21.68	3.05	0.1243						
B-koagülant mikt	0.085	1	0.085	0.012	0.9162						
AB	1.90	1	1.90	0.27	0.6208						
A <sup>2</sup>	3350.07	1	3350.07	471.08	< 0.0001						
B <sup>2</sup>	2154.79	1	2154.79	303.00	< 0.0001						
Residual	49.78	7	7.11								
Lack of Fit	47.70	3	15.90	30.49	0.0032	significant					
Pure Error	2.09	4	0.52								
Cor Total	4960.56	12									
The Model F-value of 138.11 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.											
Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.											
y <sup>A</sup> Transform		Fit Summary		f(x) Model		ANOVA		Diagnostics		Model Graphs	
The "Lack of Fit F-value" of 30.49 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 0.32% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise.											
Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.											
Std. Dev.	2.67	R-Squared	0.9900								
Mean	26.85	Adj R-Squared	0.9828								
C.V. %	9.93	Pred R-Squared	0.9310								
PRESS	342.42	Adeq Precision	25.511								
The "Pred R-Squared" of 0.9310 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.9828.											
"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 25.511 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.											
Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF					
Intercept	51.18	1	1.19	48.36	54.00						
A-pH	1.65	1	0.94	-0.58	3.88	1.00					
B-koagülant mikt	0.10	1	0.94	-2.13	2.33	1.00					
AB	0.69	1	1.33	-2.46	3.84	1.00					
A <sup>2</sup>	-21.94	1	1.01	-24.34	-19.55	1.02					
B <sup>2</sup>	-17.60	1	1.01	-19.99	-15.21	1.02					



## EK 2 Endüstriyel Atıksuyun FeSO<sub>4</sub> Koagülantı ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi (Devamı)

Sequential Model Sum of Squares [Type I]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Mean vs Total	9369.84	1	9369.84			
Linear vs Mean	21.76	2	10.88	0.022	0.9783	
2FI vs Linear	1.90	1	1.90	3.472E-003	0.9543	
<u>Quadratic vs 2FI</u>	<u>4887.11</u>	<u>2</u>	<u>2443.55</u>	<u>343.60</u>	<u>&lt; 0.0001</u>	<u>Suggested</u>
Cubic vs Quadra	4.17	2	2.09	0.23	0.8035	Aliased
Residual	45.61	5	9.12			
Total	14330.40	13	1102.34			

\*Sequential Model Sum of Squares [Type I]\*: Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

Lack of Fit Tests						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Linear	4936.71	6	822.78	1577.97	< 0.0001	
2FI	4934.80	5	986.96	1892.83	< 0.0001	
<u>Quadratic</u>	<u>47.70</u>	<u>3</u>	<u>15.90</u>	<u>30.49</u>	<u>0.0032</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	43.52	1	43.52	83.47	0.0008	Aliased
Pure Error	2.09	4	0.52			

Transform Fit Summary f(x) Model ANOVA Diagnostics Model Graphs

$$\begin{aligned}
 \text{bor giderim verimi} = & \\
 & +51.18 \\
 & +1.65 * A \\
 & +0.10 * B \\
 & +0.69 * A * B \\
 & -21.94 * A^2 \\
 & -17.60 * B^2
 \end{aligned}$$

### Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{bor giderim verimi} = & \\
 & -1080.02129 \\
 & +194.78191 * \text{pH} \\
 & +404.40556 * \text{koagülant miktari} \\
 & +1.84000 * \text{pH} * \text{koagülant miktari} \\
 & -9.75322 * \text{pH}^2 \\
 & -281.59600 * \text{koagülant miktari}^2
 \end{aligned}$$

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.  
In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

### EK 3 Endüstriyel Atıksuyun FeCl<sub>3</sub> Koagülantı ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi

y <sup>A</sup> Transform		Fit Summary		f(x) Model		ANOVA		Diagnostics		Model Graphs	
Use your mouse to right click on individual cells for definitions.											
Response 1 bor giderim verimi											
ANOVA for Response Surface Quadratic Model											
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]											
	Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F				
	Model	363.49	5	72.70	6.56	0.0142		significant			
	A-pH	71.82	1	71.82	6.48	0.0384					
	B-koagülant mikt	10.50	1	10.50	0.95	0.3628					
	AB	3.24	1	3.24	0.29	0.6056					
	A <sup>2</sup>	273.44	1	273.44	24.66	0.0016					
	B <sup>2</sup>	18.13	1	18.13	1.64	0.2417					
	Residual	77.62	7	11.09							
	Lack of Fit	76.07	3	25.36	65.07	0.0008	significant				
	Pure Error	1.56	4	0.39							
	Cor Total	441.12	12								
The Model F-value of 6.56 implies the model is significant. There is only a 1.42% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.											
Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.											

y <sup>A</sup> Transform		Fit Summary		f(x) Model		ANOVA		Diagnostics		Model Graphs	
0.08% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise.											
Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.											
	Std. Dev.	3.33	R-Squared	0.8240							
	Mean	13.40	Adj R-Squared	0.6983							
	C.V. %	24.85	Pred R-Squared	-0.2317							
	PRESS	543.35	Adeq Precision	7.416							
A negative "Pred R-Squared" implies that the overall mean is a better predictor of your response than the current model.											
"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 7.416 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.											
	Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF				
	Intercept	18.25	1	1.49	14.73	21.78					
	A-pH	3.00	1	1.18	0.21	5.78	1.00				
	B-koagülant mikt	1.15	1	1.18	-1.64	3.93	1.00				
	AB	-0.90	1	1.67	-4.84	3.04	1.00				
	A <sup>2</sup>	-6.27	1	1.26	-9.25	-3.28	1.02				
	B <sup>2</sup>	-1.61	1	1.26	-4.60	1.37	1.02				

### EK 3 Endüstriyel Atıksuyun FeCl<sub>3</sub> Koagülantı ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi (Devamı)

#### Sequential Model Sum of Squares [Type I]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
<u>Mean vs Total</u>	<u>2335.08</u>	1	<u>2335.08</u>			<u>Suggested</u>
Linear vs Mean	82.32	2	41.16	1.15	0.3560	
2FI vs Linear	3.24	1	3.24	0.082	0.7811	
<u>Quadratic vs 2FI</u>	<u>277.93</u>	2	<u>138.96</u>	<u>12.53</u>	<u>0.0049</u>	<u>Suggested</u>
Cubic vs Quadra	4.54	2	2.27	0.16	0.8600	Aliased
Residual	73.08	5	14.62			
Total	2776.20	13	213.55			

\*Sequential Model Sum of Squares [Type I]\*: Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

#### Lack of Fit Tests

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Linear	357.24	6	59.54	152.79	0.0001	
2FI	354.00	5	70.80	181.69	< 0.0001	
<u>Quadratic</u>	<u>76.07</u>	<u>3</u>	<u>25.36</u>	<u>65.07</u>	<u>0.0008</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	71.52	1	71.52	183.54	0.0002	Aliased
Pure Error	1.56	4	0.39			

 Transform
  Fit Summary
  Model
  ANOVA
  Diagnostics
  Model Graphs

#### Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{bor giderim verimi} = & \\
 & +18.25 \\
 & +3.00 * A \\
 & +1.15 * B \\
 & -0.90 * A * B \\
 & -6.27 * A^2 \\
 & -1.61 * B^2
 \end{aligned}$$

#### Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{bor giderim verimi} = & \\
 & -316.33365 \\
 & +59.52639 * \text{pH} \\
 & +67.33161 * \text{koagülant miktarı} \\
 & -2.40000 * \text{pH} * \text{koagülant miktarı} \\
 & -2.78644 * \text{pH}^2 \\
 & -25.83200 * \text{koagülant miktarı}^2
 \end{aligned}$$

## EK 4 Endüstriyel Atıksuyun Al Elektrot Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi

y <sup>λ</sup> Transform		Fit Summary		f(x) Model		ANOVA		Diagnostics		Model Graphs	
Use your mouse to right click on individual cells for definitions.											
Response		1 bor giderim verimi									
ANOVA for Response Surface Quadratic Model											
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]											
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value						
Model	753.37	14	53.81	5.73	0.0206	significant					
A-pH	336.70	1	336.70	35.86	0.0010						
B-süre	1.79	1	1.79	0.19	0.6780						
C-akim yoğunlu	90.33	1	90.33	9.62	0.0211						
D-iletkenlik	0.37	1	0.37	0.039	0.8492						
AB	11.80	1	11.80	1.26	0.3052						
AC	16.42	1	16.42	1.75	0.2342						
AD	15.65	1	15.65	1.67	0.2442						
BC	66.24	1	66.24	7.05	0.0377						
BD	88.57	1	88.57	9.43	0.0219						
CD	67.28	1	67.28	7.17	0.0367						
A <sup>2</sup>	1.32	1	1.32	0.14	0.7207						
B <sup>2</sup>	9.71	1	9.71	1.03	0.3484						
C <sup>2</sup>	2.18	1	2.18	0.23	0.6471						
D <sup>2</sup>	13.77	1	13.77	1.47	0.2715						
Residual	56.34	6	9.39								
Lack of Fit	51.24	2	25.62	20.13	0.0082	significant					
Pure Error	5.09	4	1.27								
Cor Total	809.70	20									

## EK 4 Endüstriyel Atıksuyun Al Elektrot Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi (Devamı)

Transform Fit Summary f(x) Model ANOVA Diagnostics Model Graphs

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

$$\begin{aligned} \text{bor giderim verimi} = & \\ & +618.80736 \\ & +19.83419 * \text{pH} \\ & -9.67441 * \text{süre} \\ & -119.79564 * \text{akim yogunlugu} \\ & -99.92784 * \text{iletkenlik} \\ & +0.094341 * \text{pH} * \text{süre} \\ & +1.79063 * \text{pH} * \text{akim yogunlugu} \\ & -2.17310 * \text{pH} * \text{iletkenlik} \\ & -0.71937 * \text{süre} * \text{akim yogunlugu} \\ & +1.03400 * \text{süre} * \text{iletkenlik} \\ & +14.50000 * \text{akim yogunlugu} * \text{iletkenlik} \\ & -0.074261 * \text{pH}^2 \\ & +8.06042\text{E-}003 * \text{süre}^2 \\ & +2.38611 * \text{akim yogunlugu}^2 \\ & +3.83935 * \text{iletkenlik}^2 \end{aligned}$$

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.  
In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

[Proceed to Diagnostic Plots \(the next icon in progression\). Be sure to look at the:](#)

Transform Fit Summary f(x) Model ANOVA Diagnostics Model Graphs

Cor Total	809.70	20	
-----------	--------	----	--

The Model F-value of 5.73 implies the model is significant. There is only a 2.06% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.  
In this case A, C, BC, BD, CD are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.  
If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 20.13 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 0.82% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise.  
Significant lack of fit is bad – we want the model to fit.

Std. Dev.	3.06	R-Squared	0.9304
Mean	50.00	Adj R-Squared	0.7681
C.V. %	6.13	Pred R-Squared	-5.9230
PRESS	5605.56	Adeq Precision	10.020

## EK 4 Endüstriyel Atıksuyun Al Elektrot Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi (Devamı)

Transform Fit Summary f(x) Model ANOVA Diagnostics Model Graphs

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned} \text{bor giderim verimi} = & \\ & +48.80 \\ & +7.71 * A \\ & +0.56 * B \\ & +2.57 * C \\ & -0.26 * D \\ & +1.89 * A * B \\ & +1.43 * A * C \\ & -2.17 * A * D \\ & -2.88 * B * C \\ & +5.17 * B * D \\ & +2.90 * C * D \\ & -0.30 * A^2 \\ & +0.81 * B^2 \\ & +0.38 * C^2 \\ & +0.96 * D^2 \end{aligned}$$

Transform Fit Summary f(x) Model ANOVA Diagnostics Model Graphs

Response 1 bor giderim ve Transform: None

\*\*\* WARNING: The Cubic Model is Aliased! \*\*\*

Sequential Model Sum of Squares [Type I]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F	
Mean vs Total	52498.00	1	52498.00				
Linear vs Mean	<u>461.55</u>	<u>4</u>	<u>115.39</u>	<u>5.30</u>	<u>0.0065</u>		<u>Suggested</u>
2FI vs Linear	<u>265.95</u>	<u>6</u>	<u>44.33</u>	<u>5.39</u>	<u>0.0100</u>		<u>Suggested</u>
Quadratic vs 2FI	25.86	4	6.47	0.69	0.6258		
Cubic vs Quadra	51.24	2	25.62	20.13	0.0082		Aliased
Residual	5.09	4	1.27				
Total	53307.70	21	2538.46				

\*Sequential Model Sum of Squares [Type I]\*: Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

## EK 5 Endüstriyel Atıksuyun Fe Elektrot Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi

y <sup>A</sup> Transform		Fit Summary		f(x) Model		ANOVA		Diagnostics		Model Graphs	
Use your mouse to right click on individual cells for definitions.											
Response	1	bor giderim yüzdesi									
ANOVA for Response Surface Quadratic Model											
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]											
		Sum of		Mean		F		p-value			
Source		Squares	df	Square		Value		Prob > F			
Model		2137.82	14	152.70		4.87		0.0022			significant
A-pH		873.39	1	873.39		27.83		< 0.0001			
B-akim		213.37	1	213.37		6.80		0.0198			
C-süre		403.60	1	403.60		12.86		0.0027			
D-iletkenlik		15.14	1	15.14		0.48		0.4980			
AB		12.43	1	12.43		0.40		0.5386			
AC		137.83	1	137.83		4.39		0.0535			
AD		41.80	1	41.80		1.33		0.2665			
BC		6.38	1	6.38		0.20		0.6586			
BD		41.99	1	41.99		1.34		0.2654			
CD		17.68	1	17.68		0.56		0.4645			
A <sup>2</sup>		225.89	1	225.89		7.20		0.0170			
B <sup>2</sup>		98.74	1	98.74		3.15		0.0964			
C <sup>2</sup>		84.70	1	84.70		2.70		0.1212			
D <sup>2</sup>		8.80	1	8.80		0.28		0.6041			
Residual		470.66	15	31.38							
	Lack of Fit	187.07	10	18.71		0.33		0.9362			not significant
	Pure Error	283.60	5	56.72							
Cor Total		2608.49	29								

## EK 5 Endüstriyel Atıksuyun Fe Elektrot Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi (Devamı)

$y^A$	Transform	Fit Summary	f(x) Model	ANOVA	Diagnostics	Model Graphs																
<p>a 0.22% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.</p> <p>Values of "Prob &gt; F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.</p> <p>In this case A, B, C, A<sup>2</sup> are significant model terms.</p> <p>Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.</p> <p>If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.</p> <p>The "Lack of Fit F-value" of 0.33 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 93.62% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>Std. Dev.</td> <td>5.60</td> <td>R-Squared</td> <td>0.8196</td> </tr> <tr> <td>Mean</td> <td>53.45</td> <td>Adj R-Squared</td> <td>0.6512</td> </tr> <tr> <td>C.V. %</td> <td>10.48</td> <td>Pred R-Squared</td> <td>0.4304</td> </tr> <tr> <td>PRESS</td> <td>1485.88</td> <td>Adeq Precision</td> <td>8.621</td> </tr> </tbody> </table> <p>The "Pred R-Squared" of 0.4304 is not as close to the "Adj R-Squared" of 0.6512 as one might normally expect. This may indicate a large block effect or a possible problem with your model and/or data. Things to consider are model reduction, response transformation, outliers, etc.</p> <p>"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 8.621 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.</p>							Std. Dev.	5.60	R-Squared	0.8196	Mean	53.45	Adj R-Squared	0.6512	C.V. %	10.48	Pred R-Squared	0.4304	PRESS	1485.88	Adeq Precision	8.621
Std. Dev.	5.60	R-Squared	0.8196																			
Mean	53.45	Adj R-Squared	0.6512																			
C.V. %	10.48	Pred R-Squared	0.4304																			
PRESS	1485.88	Adeq Precision	8.621																			

### Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{bor giderim yüzdesi} = & \\
 & +58.22 \\
 & +6.03 * A \\
 & +2.98 * B \\
 & +4.10 * C \\
 & +0.79 * D \\
 & +0.88 * A * B \\
 & +2.94 * A * C \\
 & +1.62 * A * D \\
 & -0.63 * B * C \\
 & -1.62 * B * D \\
 & -1.05 * C * D \\
 & -2.87 * A^2 \\
 & -1.90 * B^2 \\
 & -1.76 * C^2 \\
 & +0.57 * D^2
 \end{aligned}$$



## EK 5 Endüstriyel Atıksuyun Fe Elektrot Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Bor Giderim Veriminin Modellenmesinin İstatistiksel Analizi (Devamı)

Transform
 Fit Summary
 f(x) Model
 ANOVA
 Diagnostics
 Model Graphs

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

$$\begin{aligned} \text{bor giderim yüzdesi} = & \\ & +234.39354 \\ & +14.80583 * \text{pH} \\ & +223.53333 * \text{akim} \\ & +2.27342 * \text{süre} \\ & -66.82333 * \text{iletkenlik} \\ & +4.40625 * \text{pH} * \text{akim} \\ & +0.58700 * \text{pH} * \text{süre} \\ & +3.23250 * \text{pH} * \text{iletkenlik} \\ & -0.63125 * \text{akim} * \text{süre} \\ & -16.20000 * \text{akim} * \text{iletkenlik} \\ & -0.42050 * \text{süre} * \text{iletkenlik} \\ & -2.86979 * \text{pH}^2 \\ & -47.43229 * \text{akim}^2 \\ & -0.070292 * \text{süre}^2 \\ & +2.26583 * \text{iletkenlik}^2 \end{aligned}$$

Transform
 Fit Summary
 f(x) Model
 ANOVA
 Diagnostics
 Model Graphs

**Sequential Model Sum of Squares [Type I]**

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Mean vs Total	85713.49	1	85713.49			
<u>Linear vs Mean</u>	<u>1505.49</u>	<u>4</u>	<u>376.37</u>	<u>8.53</u>	<u>0.0002</u>	<u>Suggested</u>
2FI vs Linear	258.10	6	43.02	0.97	0.4731	
<u>Quadratic vs 2FI</u>	<u>374.23</u>	<u>4</u>	<u>93.56</u>	<u>2.98</u>	<u>0.0537</u>	<u>Suggested</u>
Cubic vs Quadra	168.31	8	21.04	0.49	0.8327	Aliased
Residual	302.35	7	43.19			
Total	88321.98	30	2944.07			

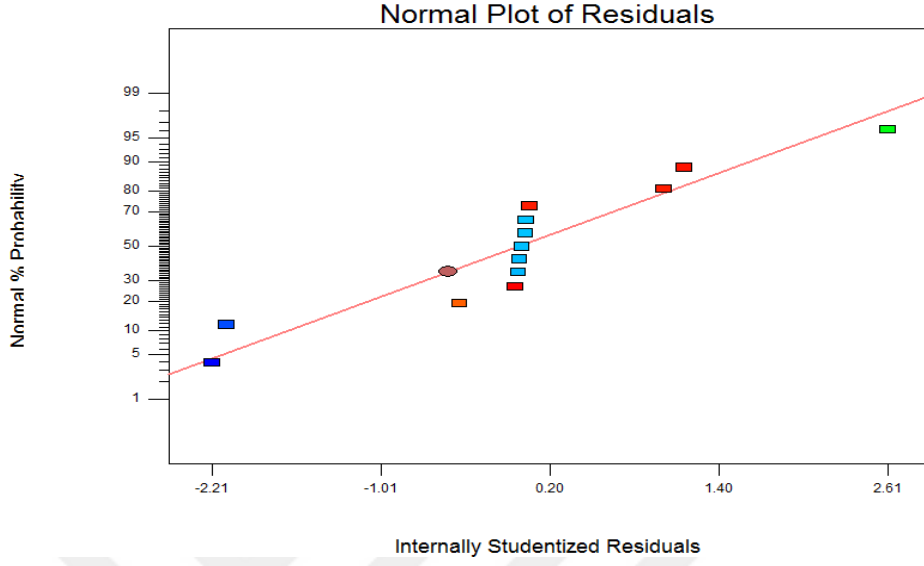
*"Sequential Model Sum of Squares [Type I]": Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.*

**Lack of Fit Tests**

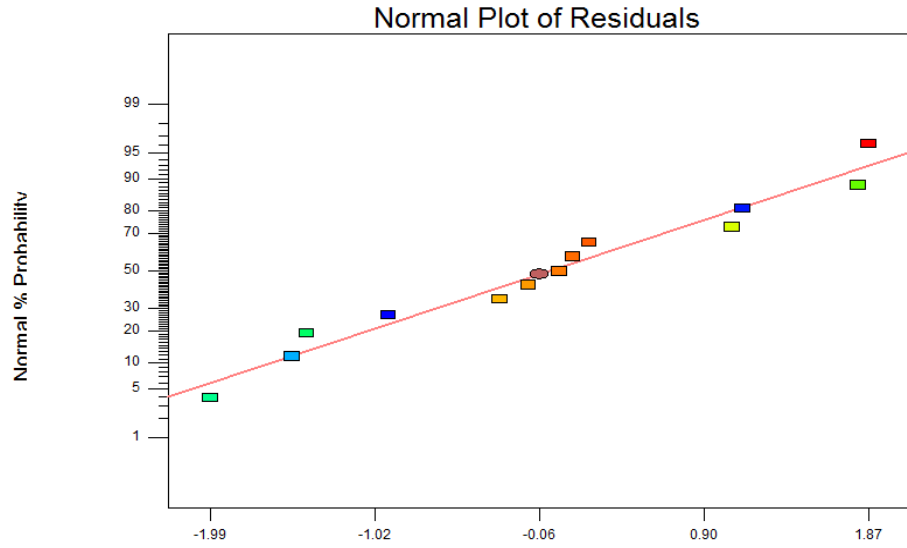
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
<u>Linear</u>	<u>819.39</u>	<u>20</u>	<u>40.97</u>	<u>0.72</u>	<u>0.7279</u>	<u>Suggested</u>
2FI	561.30	14	40.09	0.71	0.7214	
<u>Quadratic</u>	<u>187.07</u>	<u>10</u>	<u>18.71</u>	<u>0.33</u>	<u>0.9362</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	18.75	2	9.38	0.17	0.8521	Aliased
Pure Error	283.60	5	56.72			

*"Lack of Fit Tests": Want the selected model to have insignificant lack-of-fit.*

## EK 6 Kimyasal Koagülasyonda Teorik Olarak Hesaplanan Sonuçlarla Deneysel Verilerinin Karşılaştırılması

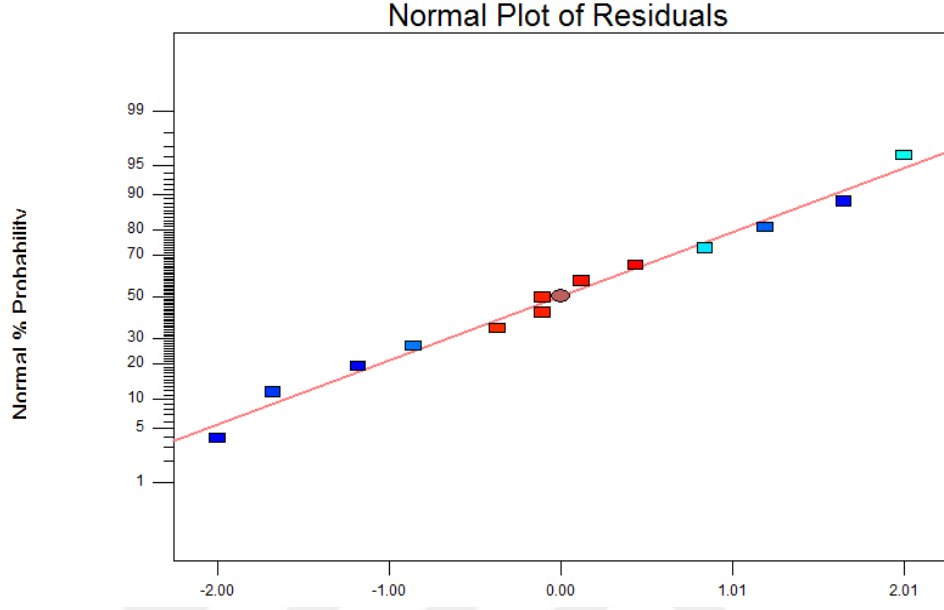


a.  $\text{AlSO}_4$  bor giderim verimi



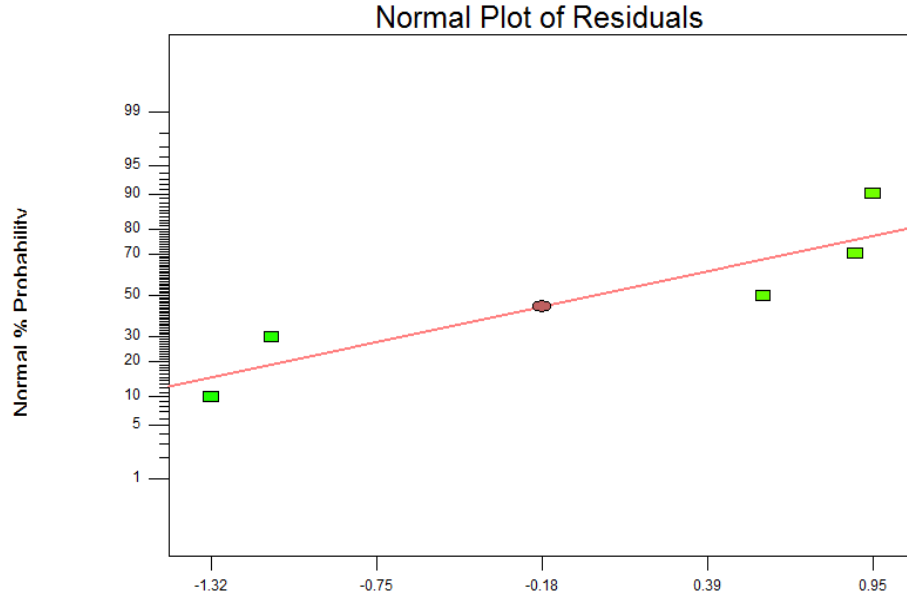
b.  $\text{FeCl}_3$  bor giderim verimi

**EK 6 Kimyasal Koagülasyonda Teorik Olarak Hesaplanan Sonuçlarla Deneysel Verilerinin Karşılaştırılması (Devamı)**

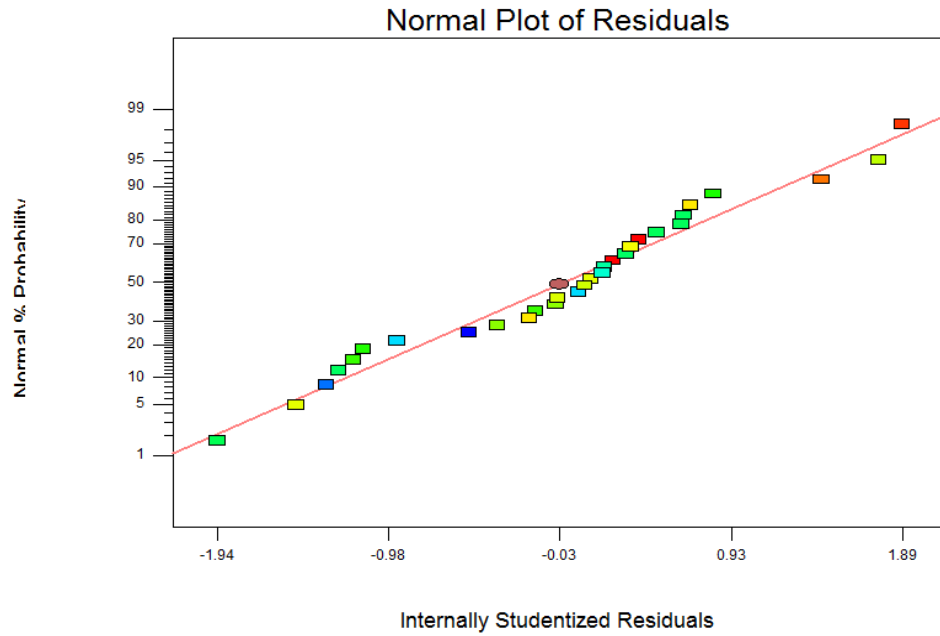


c.  $\text{FeSO}_4$  bor giderim verimi

## EK 7 Elektrokoagülasyonda Teorik Olarak Hesaplanan Sonuçlarla Deneysel Verilerinin Karşılaştırılması

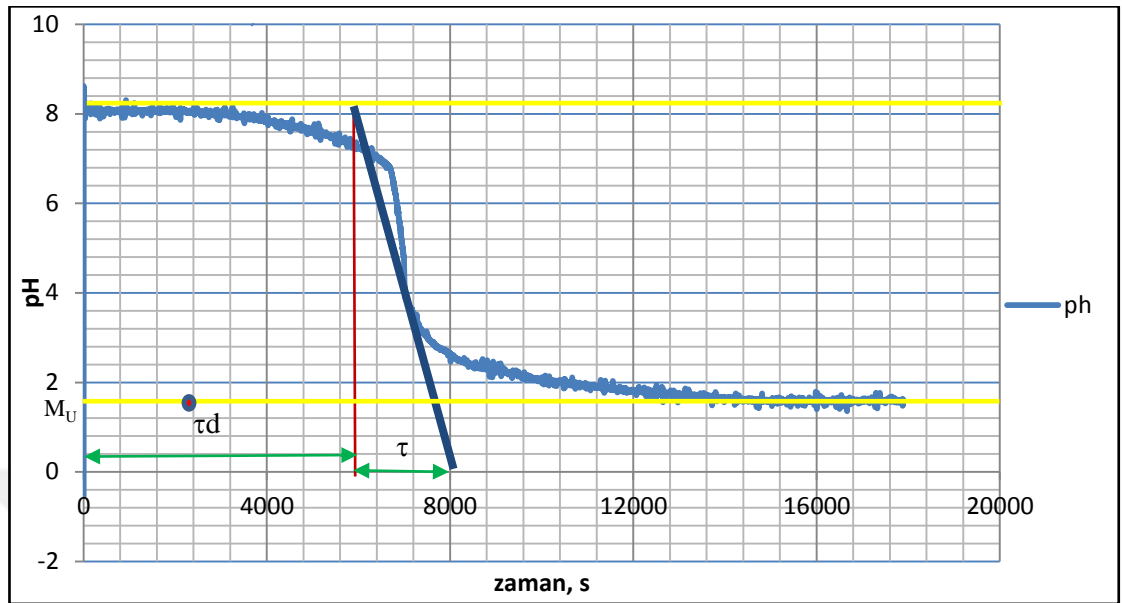


a. Al elektrot bor giderim verimi



b. Fe elektrot bor giderim verimi

## EK 8 Cohen-Coon Parametrelerinin Hesaplanması



Şekil 1: Endüstriyel atık suyun pH dinamiği

$m = \text{eğim}$

$M_U = \text{çıkış değişkeninin son yatışkın hal değeri}$

$m = M_U / \tau$

$$K_c = \frac{1}{K} \frac{\tau}{\tau d} \left[ \frac{4}{3} \frac{\tau}{4\tau d} \right] = 0.25$$

$$\tau_I = \frac{32 + 6 \left( \frac{\tau d}{\tau} \right)}{13 + 8 \left( \frac{\tau d}{\tau} \right)} \tau d = 50$$

$$K_I = \frac{K_c}{\tau_I} = 0.005$$

$$\tau_D = \tau d \left[ \frac{4}{11 + 2 \left( \frac{\tau d}{\tau} \right)} \right] = 684$$

$$K_D = \frac{K_c}{\tau_D} = 0.0003$$

## **EK 9 Ürün Birim Fiyatları**

Al elektrotun birim fiyatı 2.08 \$/kg  
([www.teknikalüminyum.com.tr](http://www.teknikalüminyum.com.tr))

Fe elektrotun birim fiyatı 0.7 \$/kg  
([www.gunceldemirfiyatlari.com.tr](http://www.gunceldemirfiyatlari.com.tr))

Elektrik enerjisinin birim fiyatı 0.113 \$/kWhaat  
([www.epdk.gov.tr/index.php/elektrik-piyasasi/tarifeler](http://www.epdk.gov.tr/index.php/elektrik-piyasasi/tarifeler))

Alüminyum sülfat birim fiyatı 3.98 \$/kg  
([www.molarkimya.com.tr](http://www.molarkimya.com.tr))

Demir klorürün birim fiyatı 10.55 \$/kg  
([www.molarkimya.com.tr](http://www.molarkimya.com.tr))

Demir sülfatın birim fiyatı 71.26 \$/kg  
([www.molarkimya.com.tr](http://www.molarkimya.com.tr))

## **EK 10 Kimyasal Koagülasyon Prosesinin İşletme Maliyetleri**

Kimyasal koagülasyon prosesinin işletimi için maliyet hesaplaması aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

İşletme Maliyeti: Arıtılacak Endüstriyel Atıksu x Çöktürücü Birim Fiyatı

### **Alüminyum Sülfat**

1 L endüstriyel atık suyun arıtımı için 2000 mg Alüminyum sülfat kullanılırsa,

1 L endüstriyel atık suyu için  $3.98 \text{ \$/kg} * 1 \text{ kg}/1000 \text{ g}/1000 \text{ mg} * 2000 \text{ mg} = 0.00796 \text{ \$/L}$

1 m<sup>3</sup> atıksu için  $0.00796 \text{ \$/L} * 1 \text{ L} * 1000 \text{ L}/\text{m}^3 = 7.96 \text{ \$/ m}^3$

### **Demir Klorür**

1 L endüstriyel atık suyun arıtımı için 2000 mg Demir klorür kullanılırsa,

1 L endüstriyel atık suyu için  $10.55 \text{ \$/kg} * 1 \text{ kg}/1000 \text{ g}/1000 \text{ mg} * 2000 \text{ mg} = 0.0211 \text{ \$/L}$

1 m<sup>3</sup> atıksu için  $0.0211 \text{ \$/L} * 1 \text{ L} * 1000 \text{ L}/\text{m}^3 = 21.1 \text{ \$/ m}^3$

### **Demir Sülfat Heptahidrat**

1 L endüstriyel atık suyun arıtımı için 2000 mg Demir sülfat heptahidrat kullanılırsa,

1 L endüstriyel atık suyu için  $71.26 \text{ \$/kg} * 1 \text{ kg}/1000 \text{ g}/1000 \text{ mg} * 2000 \text{ mg} = 0.1425 \text{ \$/L}$

1 m<sup>3</sup> atıksu için  $0.1425 \text{ \$/L} * 1 \text{ L} * 1000 \text{ L}/\text{m}^3 = 142.52 \text{ \$/ m}^3$

## EK 11 Elektrokoagülasyon Prosesinin İşletme Maliyetleri

Elektrokoagülasyon sisteminin işletim maliyeti, 1 L endüstriyel atıksuyun bor giderim işlemleri için harcanan enerji miktarı ve Al/ Fe elektrot maliyetinin toplamı hesaplanarak bulunmaktadır. Elektrot maliyetleri, kullanılan elektrot miktarının teorik olarak hesaplanması ile tespit edilmiştir.

İşletme Maliyeti= Elektrik Enerjisi Maliyeti + Al Elektrot Maliyeti

Harcanan elektrik enerjisi;

$$E (\text{Wsaat.m}^3) = V.I.t/v$$

E: Elektrik enerjisi (Wsa)

V: Volt (100 Volt)

I: Akım şiddeti

T: Zaman (saat)

v : Çözelti hacmi ( $\text{m}^3$ )

Yapılan deneyler sonucunda,

Al elektrot için 0.6 A akım şiddetinde ve 40 dakikada yapılan deney ile en iyi giderim verimi elde edilmiştir. Arıtılan endüstriyel atık suyun hacmi 1 L'dir.

$$E=100*0.6*(40/60)/(1 \text{ L}/1000 \text{ m}^3) = 40,000 \text{ Wsaat.m}^{-3}$$

$$\text{Enerji maliyeti} = E = 40,000 \text{ Wsaat.m}^{-3} * 1 \text{ kWsaat.m}^{-3} / 1000 \text{ Wsaat.m}^{-3} * 0.113 \text{ \$/kWsaat}$$

$$=4,52 \text{ \$/m}^3$$

Fe elektrot için 0.8 akım şiddetinde ve 20 dakikada yapılan deney ile en iyi giderim verimi elde edilmiştir. Arıtılan endüstriyel atık suyun hacmi 1 L'dir.

$$E=100*0.8*(20/60)/(1 \text{ L}/1000 \text{ m}^3) = 26,600 \text{ Wsaat.m}^{-3}$$



$$\begin{aligned} \text{Enerji maliyeti} = E &= 26,600 \text{ Wsaat.m}^{-3} * 1 \text{ kWsaat.m}^{-3} / 1000 \text{ Wsaat.m}^{-3} * 0.113 \\ &\$/\text{kWsaat} \\ &= 3.00 \$/\text{m}^3 \end{aligned}$$

### **Teorik olarak çözünen elektrot miktarı**

$$M_{\text{Ateo}} = m(M_A)$$

$M_A$  = Molekül Ağırlığı (alüminyum için 27 g, demir için 56 g)

$M_{\text{Ateo}}$  = Teorik olarak çözünen elektrot miktarı.

$$M = It / (nf)$$

$$m = \frac{It}{nf}$$

$I$  = Akım şiddeti (A),  $t$  = süre (s),  $n$  = iyon yükü (Al +3, Fe +2),  $F$  = Faraday sabiti (96485 C.mol<sup>-1</sup>)

Elektrot Maliyeti:

Elektrot maliyeti kullanılan elektrot miktarı ile elektrot birim fiyatı çarpılarak bulunur.

Elektrot maliyeti = Enerji tüketimi \* Enerji birim fiyatı

Al elektrot için,

$$m = (0.6 * 40 * 60) / (3 * 96485) = 0.00497 \text{ mol harcanan elektrot}$$

$$M_{\text{Ateo}} = 0.00497 * 27 = 0.13 \text{ g}$$

$$\text{Elektrot maliyeti} = 0.13 \text{ g Al} * 2.08 \$/\text{kg} * 1 \text{ kg}/1000 \text{ g} = 0.00027 \$/ 1 \text{ L atık su}$$

$$1 \text{ m}^3 \text{ atık suyun arıtımı için, } 0.00027 * 1000 \text{ L}/1 \text{ m}^3 = 0.27 \$/\text{m}^3$$

Fe elektrot için,

$$m = (0.8 * 20 * 60) / (2 * 96485) = 0.004974 \text{ mol harcanan elektrot}$$

$$M_{\text{Ateo}} = 0.004974 * 56 = 0.27 \text{ g (1 L endüstriyel atık su için)}$$

$$\text{Elektrot maliyeti} = 0.27 \text{ g Fe} * 0.70 \$/\text{kg} * 1 \text{ kg Fe}/1000 \text{ g Fe} = 0.00018 \$/ 1 \text{ L atık su}$$

$$1 \text{ m}^3 \text{ atık suyun arıtımı için, } 0.00018 * 1000 \text{ L}/1 \text{ m}^3 = 0,18 \$/\text{m}^3$$

### **Toplam İşletme Maliyeti = Enerji Maliyeti + Elektrot Maliyeti**

Al elektrot için,

$$\text{Toplam İşletme Maliyeti} = 4,52 + 0,27 = 4,79 \$$$

Fe elektrot için,

$$\text{Toplam İşletme Maliyeti} = 3,00 + 0,18 = 3,18 \$$$

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gülşah KOÇYİĞİT CANDAR  
Doğum Yeri : Ankara  
Doğum Tarihi : 10.07.1987  
Medeni Hali : Evli  
Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Ankara Atatürk Lisesi (2005)  
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2011)  
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Kasım 2018)

### Çalıştığı Kurumlar (Kurum ve Yıl)

K.K.Loğ.K.lığı, Kimya Mühendisi (2017--)  
MSB'lığı, Kimya Mühendisi (2014-2017)