

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SU/ATIKSULARDAN BOR GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bahriye ERYILDIZ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

MAYIS 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SU/ATIKSULARDAN BOR GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bahriye ERYILDIZ
501161704**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

MAYIS 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501161704 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi BAHRIYE ERYILDIZ ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SU/ATIKSULARDAN BOR GİDERİMİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İsmail KOYUNCU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Kadir ALP**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **30 Nisan 2019**
Savunma Tarihi : **27 Mayıs 2019**





Aileme ve yeğenim Ayşe'ye,



ÖNSÖZ

Tezim boyunca bana yol gösteren, en iyi çalışma ortamını ve MEMTEK'te çalışma imkan sağlayan, yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. İsmail KOYUNCU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Akademik hayatıma önerileriyle en güzel şekilde yön veren, lisans hayatım boyunca her şekilde hep yanımda olan ve çalışma ahlakı olarak bana çok şey öğreten hocam Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ'ye en içten dileklerle teşekkürü bir borç bilirim.

MEMTEK'e ilk geldiğimde birlikte çalışma imkanı bulduğum, proje kapsamında bana her şekilde destek olan ve çalışmaktan mutluluk duyduğum Bahar ÖZBEY ÜNAL'a, akademik bakış açılarımızın aynı olduğunu daha ilk günden anladığım, MEMTEK'te çalışmaya başladığım günden beri her konuda desteğini hissettiğim ve beraber güzel anılar paylaştığım Elifnur GEZMİŞ YAVUZ'a teşekkür ederim.

Tanıdığım ilk günden beri neşesini çok sevdiğim, bu tezden microsoft office bilgisini esirgemeyen ve yüksek lisans hayatım boyunca sürekli eğlenceli vakit geçirdiğim Başak KESKİN'e, MEMTEK'te bilmediği cihaz, malzeme bilgisi olmayan ve istediğimde benimle paylaşan, her kafa karışıklığımda akıl danışabildiğim Burcu SAYINLI'ya, MEMTEK'e ilk geldiğimde tanışmadan sevdiğim, pozitif enerjisi hiç bitmeyen ve kalbinin güzelliğinin yüzüne yansıdığı Bahar YAVUZTÜRK GÜL'e, arkadaşlığımıza başladığımız noktadan beri çok yol katettiğimiz, mavinin en çok yakıştığı insan olan Enise PEKGENÇ'e, espirileriyle çok eğlendiğim ve tanımaktan mutluluk duyduğum Özgün YILMAZ'a, sabrına hayran olduğum, yaşadığım her zorlukta beni hep motive edip yukarıya çıkaran ve hayata pozitif bakmama büyük katkısı olan Samet YESİR'e sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans hayatımda çalışmaktan mutluluk duyduğum başta Doç. Dr. Bihter ZEYTUNCU'ya, Serkan GÜÇLÜ'ye, tezim kapsamında her türlü analizsel desteği veren Ayşe YÜKSEKDAĞ ve Sevde KORKUT'a ve bütün MEMTEK ailesine teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü katkılarıyla gerçekleştirilmiştir. Proje ve her türlü desteği için Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bu zamana kadar beni her konuda destekleyen, bana hayat yolunda ne olursa olsun vicdan sahibi olmayı öğreten, her gün benim ailem oldukları için şükrettiğim aileme ve ailemizin en küçük ve en tatlı üyesi olan yeğenim Ayşe'me sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs, 2019

Bahriye ERYILDIZ
Çevre Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
SEMBOLLER.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
1.2 Tezin Kapsamı	2
2.LİTERATÜR.....	3
2.1 Bor.....	3
2.2 Borun Tarihçesi.....	5
2.3 Dünyadaki Bor Yatakları	6
2.4 Türkiye'deki Bor Yatakları	7
2.5 Bor Kimyası	8
2.6 Borun Kullanım Alanları	11
2.7 Borun Canlılar Üzerindeki Etkisi.....	13
2.8 Bor Giderim Yöntemleri	15
2.8.1 Koagülasyon.....	16
2.8.2 Elektrokoagülasyon.....	17
2.8.3 Adsorpsiyon	18
2.8.4 Ters osmoz	19
2.8.5 Membran distilasyonu	20
2.8.5.1 Direkt temas membran distilasyonu.....	21
2.8.5.2 Hava boşluklu membran distilasyonu	22
2.8.5.3 Vakum membran distilasyonu.....	23
2.8.5.4 Süpürücü gaz membran distilasyonu	24
2.8.5.5 Membran distilasyonu prosesinde limitler	25
2.8.6 Oksidasyon	26
2.9 Literatür Araştırması	27
3.MATERYAL VE METOD	29
3.1 Kullanılan Atıksuların Özellikleri.....	29
3.2 Kullanılan Ticari Membranlar	30
3.3 Kullanılan Deneysel Sistemler.....	30
3.3.1 Koagülasyon flokülasyon sistemi.....	30
3.3.1.1 Kimyasal kullanımı ile gerçekleştirilen jar testleri	30
3.3.1.2 Oksidant kullanımı ile gerçekleşen jar testleri	31
3.3.2 Membran distilasyonu sistemi.....	31

3.3.2.1 Hava boşluklu membran distilasyonu sistemi	31
3.3.2.2 Vakum membran distilasyonu	32
3.4 Membran Karakterizasyonu	33
3.4.1 Temas açısı ölçümleri	33
3.4.2 Membranların mekanik özelliklerinin karakterizasyonu	34
3.4.3 Porometre ve sıvı giriş basıncı (LEP) ölçümleri	35
3.4.4 SEM analizleri	36
3.5 Bor ve İyon Analizleri	37
3.5.1 Bor analizleri	37
3.5.2 İyon analizleri	37
4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI	39
4.1 Jar Testi Sistemi Performansı	39
4.1.1 Polialüminyum klorür (PACl) uygulamaları	39
4.1.1.1 pH ayarlaması yapılmadan uygulanan jar testi ile bor giderimi	39
4.1.1.2 pH 5 iken uygulanan jar testi ile bor giderimi	41
4.1.1.3 pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda yapılan jar testi ile bor giderimi	42
4.1.1.4 pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda yapılan jar testi ile bor giderimi	44
4.1.1.5 pH 11 ve 12 ve 5 mg/L PACl iken yapılan jar testi ile bor giderimi	46
4.2.1 Kireç Uygulamaları	47
4.2.1.1 pH ayarlaması yapılmadan uygulanan jar testi ile bor giderimi	47
4.2.1.2 pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda yapılan jar testi ile bor giderimi	49
4.2.1.3 pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda yapılan jar testi ile bor giderimi	50
4.2 Oksidasyon Deneyleri Performansı	52
4.2.1 Hidrojen peroksit ile PACl uygulamaları	52
4.2.2 Hidrojen peroksit ile baryum klorür (BaCl ₂) uygulamaları	53
4.2.3 Hidrojen peroksit ile kalsiyum klorür (CaCl ₂) uygulamaları	55
4.2.3.1 Ca/B oranı 1 iken değişik H ₂ O ₂ /B oranı ile yapılan uygulamalar	55
4.2.3.2 H ₂ O ₂ /B oranı 0,2 ve değişik pH ve Ca/B oranında yapılan uygulamalar	58
4.2.4 Hidrojen peroksit ile kalsiyum hidroksit (Ca(OH) ₂) uygulamaları	61
4.2.4.1 H ₂ O ₂ /B oranı 3 ve Ca/B oranı 1 olan uygulamalar	61
4.2.4.2 H ₂ O ₂ /B oranı 0,2 ve değişik pH ve Ca/B oranında yapılan uygulamalar	63
4.3 Membran İle Yapılan Çalışmalar	65
4.3.1 Karakterizasyon çalışmaları	65
4.3.1.1 SEM analizi sonuçları	65
4.3.1.2 Temas açısı ölçüm sonuçları	66
4.3.1.3 LEP sonuçları	67
4.3.2 HBMD ve VMD sistemlerinin performansı	67
4.3.2.1 Optimizasyon çalışmaları	67
4.3.2.2 0.45 PTFE ile tuzlu su (%1 NaCl) çalışması	68
4.3.2.3 Ticari membranlar ile laboratuvar ölçekli HBMD düzeneğinde gerçekleştirilen filtrasyon deneyleri	69
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	81

KISALTMALAR

DTMD	: Direkt Temas Membran Distilasyonu
HBMD	: Hava Boşluklu Membran Distilasyonu
MD	: Membran Distilasyonu
MÖ	: Milattan Önce
PACl	: Polialüminyum klorür
PP	: Polipropilen
PTFE	: Politetrafloroetilen
SGMD	: Süpürücü Gaz Membran Distilasyonu
VMD	: Vakum Membran Distilasyonu
H	: Hamsu
N	: Numune



SEMBOLLER

Al	: Alüminyum
B	: Bor
BOİ	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
Ca	: Kalsiyum
Ce	: Seryum
Ç.y.	: Çökelme yok
Fe	: Demir
IC	: Ion Chromatogrphy
ICPOES	: Induced Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry
Ka	: Asit iyonlaşma sabiti
O₃	:Ozon
Zr	: Çinko



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bor elementi fiziksel özellikleri	3
Çizelge 2.2 : Bor elementi fiziksel özellikler devam	4
Çizelge 2.3 : Bor mineralleri ve dünya üzerinde bulunduğu yerler.....	4
Çizelge 2.4 : Dünyadaki bor rezervleri dağılımı.	7
Çizelge 2.5 : Türkiye bor rezervleri dağılımı (Mineral Bazında-2017).....	8
Çizelge 2.6 : Bor ve ürünlerinin kullanım sektörleri (Osmanlı,1980).....	13
Çizelge 2.7 : Kimyasal koagülasyonda kullanılan koagülantlar.....	17
Çizelge 3.1 : Kullanılan atıksuların özellikleri.....	29
Çizelge 3.2 : Kullanılan atıksuların anyon değerleri (mg/L).....	29
Çizelge 3.3 : Kullanılan atıksuların kation değerleri (mg/L).....	29
Çizelge 3.4 : Ticari membranlara ait teknik özellikler.	30
Çizelge 4.1 : pH ayarlaması yapılmadan çöktürme sonrası bor giderim verimi.	39
Çizelge 4.2 : pH ayarlaması yapılmadan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).....	40
Çizelge 4.3 : pH ayarlaması yapılmadan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (kasyonlar).	40
Çizelge 4.4 : pH 5 iken çöktürme sonrası bor giderim verimleri.	41
Çizelge 4.5 :pH 5 iken uygulanan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).....	42
Çizelge 4.6: pH 5 iken uygulanan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (kasyonlar).	42
Çizelge 4.7 : pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda çöktürme sonrası bor giderim verimleri.	43
Çizelge 4.8 : pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).	43
Çizelge 4.9 : pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (kasyonlar).	44
Çizelge 4.10 : pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda çöktürme sonrası bor giderimi.....	44
Çizelge 4.11 : pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).	45
Çizelge 4.12 : pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (kasyonlar).	45
Çizelge 4.13 : pH 11 ve 12 ve 5 mg/L PACl ile çöktürme sonrası bor giderimi.....	46
Çizelge 4.14 : pH ayarlaması yapılmadan çöktürme sonrası bor giderim verimi.	47
Çizelge 4.15 : pH ayarlaması olmadan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).....	48
Çizelge 4.16 : pH ayarlaması olmadan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (kasyonlar).	48

Çizelge 4.17 : pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda çöktürme sonrası bor giderimi.....	49
Çizelge 4.18 : pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).	49
Çizelge 4.19 : pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).	50
Çizelge 4.20 : pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda çöktürme sonrası bor giderimi.....	50
Çizelge 4.21 : pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).	51
Çizelge 4.22 : pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).	51
Çizelge 4.23 : Farklı H ₂ O ₂ /B oranlarında PACl uygulanması ile çöktürme sonrası bor giderimi.....	52
Çizelge 4.24 : Farklı H ₂ O ₂ /B oranlarında PACl uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).	53
Çizelge 4.25 : Farklı H ₂ O ₂ /B oranlarında PACl uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).	53
Çizelge 4.26 : H ₂ O ₂ /B 3 ve Ba/B 1 olarak uygulanan çöktürme sonrası bor giderimi.....	54
Çizelge 4.27 : H ₂ O ₂ /B 3 ve Ba/B 1 olarak uygulanan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).	54
Çizelge 4.28 : H ₂ O ₂ /B 3 ve Ba/B 1 olarak uygulanan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).	55
Çizelge 4.29 : Farklı H ₂ O ₂ /B oranlarında kalsiyum klorür uygulanması ile çöktürme sonrası bor giderimi.	55
Çizelge 4.30 : Farklı H ₂ O ₂ /B oranlarında kalsiyum klorür uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).....	56
Çizelge 4.31 : Farklı H ₂ O ₂ /B oranlarında kalsiyum klorür uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).....	57
Çizelge 4.32 : Farklı Ca/B ve pH oranlarında H ₂ O ₂ /B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası bor giderimi.	58
Çizelge 4.33 : Farklı Ca/B, pH 8,5 ve H ₂ O ₂ /B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).	58
Çizelge 4.34 : Farklı Ca/B, pH 8,5 ve H ₂ O ₂ /B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).	59
Çizelge 4.35 : Farklı Ca/B, pH 10 ve H ₂ O ₂ /B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).	60
Çizelge 4.36 : Farklı Ca/B, pH 10 ve H ₂ O ₂ /B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).	61
Çizelge 4.37 : H ₂ O ₂ /B 3 ve Ca/B 1 durumunda kalsiyum hidroksit uygulanması ile çöktürme sonrası bor giderimi.	62
Çizelge 4.38 : H ₂ O ₂ /B 3 ve Ca/B 1 durumunda kalsiyum hidroksit uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).....	62
Çizelge 4.39 : H ₂ O ₂ /B 3 ve Ca/B 1 durumunda kalsiyum hidroksit uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).....	62
Çizelge 4.40 : Farklı Ca/B ve pH oranlarında H ₂ O ₂ /B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası bor giderimi.	63
Çizelge 4.41 : Farklı Ca/B ve pH oranlarında H ₂ O ₂ /B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).....	64

Çizelge 4.42 : Farklı Ca/B ve pH oranlarında H₂O₂/B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).	65
Çizelge 4.43 : Ticari membranlara ait kuru ve ıslak temas açıları.	67
Çizelge 4.44 : Ticari membranlara ait LEP sonuçları.....	67
Çizelge 4.45 : Optimizasyon sonuçları.....	67





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bor mineralinin görünüşü (Demirçivi,2008).....	3
Şekil 2.2 : Dünyadaki bor madeni yatakları	6
Şekil 2.3 : Türkiyedeki bor kaynakları dağılımı.....	8
Şekil 2.4 : pH'a bağlı olarak borik asit ve borat iyonu fraksiyonları.	10
Şekil 2.5 : 0.4 M çözeltideki pH'a bağlı olarak borik asit,borat iyonu ve poliboratlarda dağılımı.	11
Şekil 2.6 : Dünya bor kullanım sektörleri ve yüzdeleri.	11
Şekil 2.7 : Borun bitkiler üzerindeki etkisi.....	14
Şekil 2.8 : Osmoz ve ters osmoz prensibi.....	19
Şekil 2.9 : Membran distilasyonu prosesinin genel prensibi (Drioli,2015).....	21
Şekil 2.10 : Direkt temas membran distilasyonu (Wang,2014).....	22
Şekil 2.11 : Hava boşluklu membran distilasyonu (Wang,2014).	23
Şekil 2.12 : Vakum membran distilasyonu (Wang,2014).....	24
Şekil 2.13 : Süpürücü gaz membran distilasyonu (Wang,2014).	25
Şekil 3.1 : Jar testi deney düzeneği.....	30
Şekil 3.2 : Hava boşluklu membran distilasyon sistemi.....	31
Şekil 3.3 : Vakum membran distilasyon düzeneği.	33
Şekil 3.4 : Temas açısı ölçüm cihazı.	34
Şekil 3.5 : DMA ölçümü cihazı.	35
Şekil 3.6 : Porometre analiz cihazı.	36
Şekil 3.7 : SEM analiz cihazı.....	36
Şekil 3.8 : ICP cihazı.	37
Şekil 3.9 : IC cihazı.	38
Şekil 4.1 : Düşük ve yüksek konsantrasyon PACI uygulaması bor giderim verimi..	46
Şekil 4.2 : Düşük ve yüksek konsantrasyonlarda kireç kullanımı ile bor giderimi..	52
Şekil 4.3 : Ticari membranlara ait SEM analizi (PP0.22-PP0.45-PTFE 0.20-PTFE0.45).	66
Şekil 4.4 : PTFE 0.45 ile sentetiz tuzlu su akı-basınç grafiği.....	68
Şekil 4.5 : PTFE 0.45 ile sentetiz tuzlu su tuz tutunumu.....	68
Şekil 4.6 : Gamgam altı çıkış suyu ortalama akı-basınç grafiği.	69
Şekil 4.7 : Gamgam altı çıkış suyu tutunumu-basınç grafiği.	70
Şekil 4.8 : Gamgam altı çıkış atıksuyu bor giderim verimi.....	70
Şekil 4.9 : Espey barajı atıksuyu ortalama akı-basınç grafiği.	71
Şekil 4.10 : Espey barajı atıksuyu tuz tutunumu-basınç grafiği.	71
Şekil 4.11 : Espey barajı atıksuyu bor giderim verimi.	72
Şekil 4.12 : Yeni atık barajı atıksuyu ortalama akı-basınç grafiği.	72
Şekil 4.13 : Yeni atık barajı atıksuyu tuz tutunumu-basınç grafiği.	73
Şekil 4.14 : Yeni atık barajı atıksuyu bor giderimi.....	73



SU/ATIKSULARDAN BOR GİDERİMİ

ÖZET

Bor; toprakta, kayalarda ve suda olmak üzere doğada yaygın bir şekilde bulunmaktadır. Doğada bulunan bor hava etkisiyle parçalanmayla birlikte sulu ortama ulaşmakta ve sulu ortamda genelde borik asit ($B(OH)_3$) ve borat iyonu ($B(OH)_4^-$) şeklinde bulunmaktadır. Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu meydana gelen endüstri atıksuları da bor içermektedir. Bu atıksuların arıtılmadan deşarjı ile de göller, nehirler, denizler ve yer altı suları kirletilmektedir.

Bor, cam endüstrisinden deterjan endüstrisine kadar geniş bir alanda kullanılmakta ve ayrıca tarımsal alanda da kullanım yeri bulmaktadır. Ayrıca bor, insanlara ve bitkilere metabolik aktiviteler için gerekli bir nütrient olmasına rağmen belirli konsantrasyonları aştığında toksik etki yaratabilmektedir. Bu sebeple borun atıksulardan giderimi ve içme sularında izlenmesi önem arz etmektedir.

Bor giderimini gerçekleştirebilmek için koagülasyon-flokülasyon, elektrokoagülasyon membran distilasyonu, ters osmoz, elektrodializ oksidasyon ve adsorpsiyon, gibi birçok yöntem kullanılmaktadır.

Bu tez kapsamında Emet Bor İşletme Müdürlüğü kurulu kimya tesislerinden çıkan atıklardan olan atıksular ile Espey Bölgesi kaynak suları üzerinde oluşabilecek olası çevresel etkilerin azaltılmasına yönelik olarak adı geçen suların üretim kademelerinde yeniden kullanılabilir kalitede arıtılarak kullanılabilirliği çalışmalarının laboratuvar koşulları denemeleri ve bor giderim çalışmaları yapılmıştır.

Bu tez kapsamında bor giderimi için kimyasal koagülasyon-flokülasyon, hidrojen peroksit oksidant olarak kullanılmasıyla birlikte yapılan koagülasyon-flokülasyon ve membran distilasyonu yöntemleri kullanılmıştır.

Bu tez kapsamında kullanılan kimyasal koagülasyon-flokülasyon yönteminde polialüminyum klorür ve kireç koagülant olarak kullanılmıştır. Bor giderimi için en iyi pH aralığı ile koagülant madde tipi ve konsantrasyonu araştırılmıştır. Ayrıca her bir atıksu için bor ve çeşitli iyonların giderimi araştırılmıştır.

Bu tez kapsamında kullanılan hidrojen peroksit + koagülasyon-flokülasyon yönteminde öncelikle hidrojen peroksit oksidant olarak kullanılmış ve ardından baryum klorür ($BaCl_2$), kalsiyum klorür ($CaCl_2$), polialüminyum klorür ($PACl$) ve kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) ile çökelme sağlanması amaçlanmıştır. Bor giderimi için ise en iyi H_2O_2/B oranı, koagülant/B oranı ve en iyi pH değeri araştırılmıştır. Ayrıca her bir atıksu için bor ve çeşitli iyonların giderimi araştırılmıştır.

Bu tez kapsamında kullanılan membran distilasyonu yönteminde vakum membran distilasyonu (VMD) ve hava boşluklu membran distilasyonu (HBMD) ile birlikte 0.20 ve 0.45 gözenek boyutlarına sahip politetrafloroetilen (PTFE) ve 0.22 ve 0.45 polipropilen (PP) membranları olmak üzere 4 adet ticari membran kullanılmıştır. Bu yöntem ile ilgili her bir suya ait olan akı, tuz tutunumu, bor ve farklı iyon değerleri araştırılmıştır.

Bu tez kapsamında hidrojen peroksit+baryum klorür ile yapılan koagülasyon flokülasyon çalışmasında %88,5'ten %98,8'e kadar olacak şekilde en yüksek bor giderim verimi elde edilmiştir.

Bu tez kapsamında borun giderimi için en uygun pH değeri 10 olarak tespit edilmiştir.

Bu tez kapsamında membran distilasyonu prosesi ile %99 oranından bor giderim verimi elde edilmiş ve atıksulardaki bor önemli oranda giderilmiştir.



REMOVAL OF BORON FROM WATER/WASTEWATER

SUMMARY

Boron is widely found in the soil, rocks and water on nature. The boron present on the nature reaches to the aqueous medium by the action of air and in the aqueous medium it is usually boric acid ($B(OH)_3$) and borate ion ($B(OH)_4^-$). Industrial wastewater from various industrial activities also includes boron. Discharge of these wastewater without treatment is also polluted by lakes, rivers, seas and groundwater.

Boron is used in a wide range from glass industry to detergent industry and also finds its place in agricultural field. In addition, boron is a necessary nutrient for metabolic activities in humans and plants, but can produce toxic effects when it exceeds certain concentrations. For this reason, the removal of the water from waste water and monitoring of drinking water is of great importance.

In order to perform boron removal, many methods such as coagulation-flocculation, electrocoagulation, membrane distillation, reverse osmosis, electrodialysis, oxidation and adsorption are used.

Within the scope of this thesis, the laboratory conditions experiments and boron removal studies were carried out in order to reduce the possible environmental impacts of waste water from the waste water from the chemical facilities of the Emet Boron Administration Directorate and the possible environmental impacts on the source water of Espey Region.

In this thesis, coagulation-flocculation and membrane distillation methods were used together with chemical coagulation-flocculation for the removal of boron, hydrogen peroxide as an oxidant.

Polyaluminum chloride and lime were used as coagulant in the chemical coagulation-flocculation method used in this thesis. Coagulant material type and concentration were investigated with the best pH range for boron removal. Also, the removal of boron and various ions was investigated for each wastewater.

Hydrogen peroxide + coagulation-flocculation method used in this thesis is primarily used as hydrogen peroxide oxidant and then it is aimed to provide precipitation with barium chloride, calcium chloride, polyaluminium chloride and calcium hydroxide.

In the membrane distillation method used in this thesis, 4 membrane membranes were used including vacuum membrane distillation (VMD) and air-gap membrane distillation (HBMD) and polytetrafluoroethylene (PTFE) with 0.20 and 0.45 mesh sizes and 0.22 and 0.45 polypropylene (PP) membranes. In this method, the flux, salt retention, boron and different ion values of each water were investigated.

In this thesis, the highest boron removal efficiency was obtained from 88.5% to 98.8% in the coagulation flocculation study with hydrogen peroxide+barium chloride.

In this thesis, the optimum pH value for boron removal was determined as 10. In this thesis, boron removal efficiency was obtained from 99% with membrane distillation process and boron in waste waters was significantly eliminated.



1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

Günümüzde su en önemli ve değerli doğal kaynakların başında gelmektedir. Gezegenimizdeki suyun %3'ünden daha azı insan faaliyetleri için hazır bir biçimde mevcut bulunmaktadır. Buna istinaden, deniz suyu, acı su ve hatta atıksu gibi işlenebilir akışlardan tatlı su elde edilebilecek teknolojilerin geliştirilmesine yönelik büyük bir çaba sarf edilmesi şaşırtıcı olmamaktadır. Ayrıca su arıtma işlemlerinde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı çevresel etkilerini azaltmak için son zamanlarda dikkat çekmektedir.

Yer kabuğunda bolluk bakımından 51. sırada bulunan bor elementi doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Ayrıca Türkiyede bor madeni bakımından zengin bir ülke konumundadır. Dolayısıyla bor madeni eldesi aşamalarında atık oluşmakta ve bunlar sulara karışabilmektedir. Ayrıca tarımda kullanılan kimyasallarlada bor sulara karışabilmektedir. Borun sularda belirli miktarlardan fazla bulunması toksik etkilere sebep olabileceğinden atıksulardan bor giderimi önem arz etmektedir. Bu tez kapsamında bor maden işletmesinde oluşan atıksulardaki borun giderimi amaçlanarak bu suyun tekrar kullanımına yönelik hedefler belirlenmiştir.

Tezin birincil amacı; koagülasyon ve flokülasyon yöntemi ile bor giderimi için en iyi pH, koagülant ve koagülant dozunun bulunmasıdır.

Tezin ikincil amacı; oksidant olarak hidrojen peroksit kullanımı ile yapılan koagülasyon-flokülasyon işleminde en yüksek bor giderimi için olan H_2O_2/B ve koagülant/B değerinin ve koagülantın araştırılmasıdır.

Tezin üçüncül amacı; membran distilasyonunda herbir atıksu için vakum membran distilasyonu (VMD) ve hava boşluklu membran distilasyonu (HBMD) sistemlerindeki akı, tuz tutunumu ve bor giderim verimi karşılaştırılması hedeflenmiştir.

1.2 Tezin Kapsamı

Bu tez kapsamında bor maden işletmeleri atıksularından bor giderimi için farklı bor giderim yöntemleri üzerinde çalışılmıştır. Koagülasyon-flokülasyon yönteminde birden çok koagülant, pH değeri ve koagülant konsantrasyonu ile çalışılmıştır. Atıksularda hidrojen peroksit ile ön oksidasyon yapılmış daha sonra yine çeşitli koagülantlar ile koagülasyon-flokülasyon denemeleri yapılmıştır. Membran distilasyonu konfigürasyonlarından, vakum membran distilasyonu ve hava boşluklu membran distilasyonu olmak üzere 2 membran distilasyonu konfigürasyonu ile çalışılmıştır. Ayrıca bu sistemlerde ticari membran olarak PTFE 0.2-0.45 ve PP 0.22-0.45 µm gözenek boyutları kullanılmıştır. Tez kapsamında VMD sisteminde kullanılan vakum basıncının proses performansına etkisi dolayısıyla basınç-akı ve basınç-giderim ilişkisi araştırılmıştır. İki sistem karşılaştırıldığında en iyi sonuçlara VMD sisteminde ulaşıldığı görülmüştür. Koagülasyon-flokülasyon çalışmalarında en iyi bor giderim veriminin pH 10 değerinde elde edildiği görülmüştür. Koagülasyon-flokülasyon çalışmalarının önüne konulan hidrojen peroksit oksitlemesi ve baryum klorür kullanımı ile verim %98,8'e kadar arttırılmıştır. Ayrıca membran distilasyonu sistemleri ile %99 oranında bor giderimi sağlanmıştır. Tez kapsamında yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

2. LİTERATÜR

2.1 Bor

Bor (B), atom numarası 5 olan, periyodik cetvelde 3A grubunda yer alan, yarı metal özellik gösteren ve sarı-kahverengi renge sahip olan bir elementtir. Yüksek erime noktasına ve iyi bir sertliğe sahip olmasının yanı sıra yeryüzünde yüzlerce minerali bulunan elemental bor, son derece de düşük bir elektrik iletkenliğine sahiptir (Wolska and Bryjak 2013). Bor elementine ait diğer fiziksel özellikler Çizelge 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 : Bor mineralinin görünüşü (Demirçivi,2008).

Çizelge 2.1 : Bor elementi fiziksel özellikleri (Url-3).

Fiziksel Özellikler	
Atomik Kütle	10.811
Kaynama Noktası	4275 K - 4002°C - 7236°F
Kondüktivite	0.0000083 cm/cm/°C (0°C)
Yoğunluk	2.2 /cc @ 300K

Çizelge 2.1 (devam) : Bor elementi fiziksel özellikleri.

Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Buharlaştırma Isısı	489.7kJ/mol
Ergime Noktası	2573 K - 2300°C - 4172°F
Fiziksel Durumu	(20°C & 1 atm): Katı
Buhar Basıncı	0.348 Pa@2300°C

Yer kabuğunda bolluk bakımından 51. sırada yer alan bor, oksijenle olan yüksek çekiminden dolayı genellikle doğada oksijenle bağ kurarak inorganik boratlar şeklinde meydana gelmektedir (ECOTEC,1997). Ayrıca ekonomik değere sahip olan tinkal, kernit, kolemanit, üleksit, probertit, borasit, pandermite, szyabelit ve hidroborasit gibi bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikler halinde doğada bulunmaktadır. Aşağıdaki tabloda önemli bor mineralleri ve dünya üzerindeki bulunduğu yerler gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 : Bor mineralleri ve dünya üzerinde bulunduğu yerler.

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	B ₂ O ₃ (%)	Bulunduğu Ülkeler
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O	36,5	Türkiye-ABD-Arjantin
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4H ₂ O	51,0	ABD-Arjantin
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 5H ₂ O	50,8	Türkiye-ABD-Meksika
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ . 8H ₂ O	43,0	Türkiye-ABD
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ . 5H ₂ O	49,6	ABD
Szyabelit	MgBO ₂ (OH)	41,4	Kazakistan-Çin
Pandermite	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ . 7H ₂ O	49,8	Türkiye
Datolit	Ca ₂ B ₄ Si ₂ O ₁₂ . 2H ₂ O	26,7	Kazakistan-Rusya
Sasolit (Doğal B. Asit)	H ₃ BO ₃	56,3	İtalya
Göl Suları	Erimiş Tuzlar		ABD-Şili-Bolivya

Bor; kayalarda, toprakta ve suda yaygın olan bir elementtir. Doğada yaygın bir element olmasına rağmen sadece düşük ve çok düşük konsantrasyonlarda oluşmaktadır (Wolska ve Bryjak,2013). Baltık Denizi'nde 0,52 mg/L iken Akdeniz'de 9,6 mg/L'ye

kadar çıkmakta olup okyanus tuzlarında en bol bulunan 10. elementtir. Bununla birlikte küresel ortalama değeri ise 4,6 mg/L'dir (Tagliabue vd., 2014). Yer kabuğundaki ortalama bor içeriği 10 mg/L'dir. Topraktaki ortalama bor konsantrasyonu 10-20 mg/L aralığında bulunmaktadır. Deniz suyunda 0,5 mg/L'den 9,6 mg/L'ye kadar değişen bir bor konsantrasyonu olmasıyla birlikte ortama bor konsantrasyonu 4,6 mg/L şeklindedir (Wolska ve Bryjak 2013).

Bor konsantrasyonuna bağlı olarak canlılar üzerinde hem yararlı hemde zararlı etkilere sebep olabilmektedir. Borun yüksek kronik maruz kalma seviyelerinde toksisitesine yönelik araştırmalar, birçok memelinin üretkenlik sistemlerinde olumsuz etkilere ve gelişimsel toksisiteye neden olduğunu işaret etmektedir. Borun bu çeşitli zararlı etkilerinin ortaya çıkmaması için Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından kısıtlamalar getirilmiştir (Ezechi vd., 2014). 1998 yılında içme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından tavsiye edilen 0,5 ppm olan bor miktarı, 2011 yılında 2,4 olarak revize edilmiştir. 2,4 ppm değeri insan tolerans seviyesinin altında olmasıyla beraber bor açısından hassas olan çeşitli bitkisel ürünler için de gereken konsantrasyonu aşmaktadır. Bu nedenle çoğu ülke bor standartlarını kendisi belirlemiştir (Wang vd., 2014).

2.2 Borun Tarihçesi

Kelime kökeni olarak Arapça, “burag/baurach” ve Farsça’da “burah” kelimelerinden türemiş olan bor elementi, maden olarak tarih boyunca birçok uygarlık tarafından, çok çeşitli amaçlarla kullanılmış ve önemli bir ekonomik pazar oluşturmuştur (Buluttekin,2008). Borun tarihi M.Ö yaklaşık 2000 yıllarına kadar dayanmakta olup Babiller tarafından altın işinde ergitme yapmak için Uzakdoğudan boraks ithal edilmiştir. Ayrıca bor; mumyalama alanında ,tıbbi olarak ve metalurjik uygulamalarda Eski Mısırlılar tarafından zaman zaman kullanılmıştır (Woods, 1994). Bunların yanı sıra, 875 yılında ise Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır (Url-1).

En eski boraks kaynaklarının Tibet gölünde olduğuna inanılmaktadır. Boraks, Himalayalar üzerinden Hindistana koyunlara bağlanmış çantalar ile taşınmıştır (Woods,1994).

Türkiyede borat endüstrisi kalsiyum borat pandemit ($4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ile 1865 yılında başlamıştır. Hemen hemen aynı zamanlarda, Kalifornya ve Nevadada üleksit

($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanitte ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dahil olmak üzere birçok borat minerali bulunmuştur. Bu mineraller trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ile reaksiyonlar gerçekleştirilerek boraksa dönüştürülebilmektedir (Woods,1994).

Bor kimyasal bir element olarak ise Dünyada ilk defa 1808’de Fransada Joseph-Louis Gay-Lussac and Louis-Jacques The´nard tarafından ve bundan bağımsız olarak İngilterede Sir Humphry Davy tarafından izole edilmiştir (Kot,2015).

2.3 Dünyadaki Bor Yatakları

Ekonomik olarak değerli olan bor yataklarının Dünyadaki dağılımı 4 bölgeye ayrılmış vaziyette bulunmaktadır. Bu bölgeler;

- Türkiye’yi de içeren Güney-Orta Asya orojenik kemeri
- Güney Amerikadaki And Kemer
- ABD’de bulunan Kaliforniya eyaletinin güneyinde yer alan Mojave Çölü
- Doğu Rusya şeklindedir (Eti Maden,2013).

Bu önemli bölgelerin dışında Çin,Şili,Bolivya,Peru gibi ülkelerde bor yataklarına sahiptir (Bilici Baskan ve Atalay,2014). Aşağıda resimde Dünyadaki bor madeni yatakları Dünya haritası üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Dünyadaki bor madeni yatakları (Of ,2017).

Türkiye,ABD ve Arjantinden gelen ana kaynaklar ile boraks borun ana ticari kaynağı iken, ABD de de ise Kramer kaynağından gelen kernit ana üründür. Geniş kalsiyum borat üretimi ile kolemanit kullanımı Türkiye ile sınırlı olmaktadır. Bor madenin diğer bir çeşidi olan datolit ve szaibelit ise Rusya ve Çin kaynakları arasında sınırlandırılmaktadır (Of ,2017).

Türkiyenin yaklaşık %73,4 (948.712 bin ton B₂O₃) gibi yüksek bir paya sahip olduğu bor rezervinin ülkelere göre dağılımı aşağıdaki grafikte verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Dünyadaki bor rezervleri dağılımı (Url-2).

ÜLKE	TOPLAM REZERV (Bin ton B ₂ O ₃)	TOPLAM REZERV (% B ₂ O ₃)
Türkiye	948.712	73,4
Rusya	100.000	7,7
ABD	80.000	6,2
Şili	41.000	3,2
Çin	36.000	2,8
Peru	22.000	1,7
Sırbistan	21.000	1,6
Bolivya	19.000	1,5
Kazakistan	15.000	1,2
Arjantin	9.000	0,7
TOPLAM	1.310.300	100,0

2.4 Türkiyedeki Bor Yatakları

Türkiye’deki bilinen borat yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya şeklinde ifade edilebilmektedir. Türkiye'deki bilinen bu bor yatakları, üçüncü periyodun ilk zamanlarında başlayan volkanik aktivite boyunca üçüncü zamanın göl tortusu içinde şekil almış ve en az dördüncü çağın başlangıcına kadar devam etmiştir (Of,2017). Aşağıdaki görselde Türkiyede bulunan bor yatakları ifade edilmektedir.



Şekil 2.3 : Türkiye'deki bor kaynakları dağılımı (Kahraman,2010).

Dünyadaki bor kaynaklarının büyük çoğunluğuna sahip olan Türkiye'de kendi içerisindeki rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)'tir. Bu bor minerallerinden tinkal; Kırka'da, kolemanit ise Emet, Bigadiç ve Kestelek'te yer almaktadır (Eti Maden,2013). Türkiye'deki bor rezervlerinin mineral bazındaki dağılımı aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Türkiye bor rezervleri dağılımı (Mineral Bazında-2017) (Url-2).

Bölge	Cevher Cinsi	Toplam (Ton)
Emet	Kolemanit-Üleksit-Probertit	1.811.072.520
Kırka	Tinkal	824.720.950
Bigadiç	Kolemanit-Üleksit	628.350.480
Kestelek	Kolemanit	5.254.920
Toplam		3.269.398.870

2.5 Bor Kimyası

Atom numarası 5 olan bor elementi, 3A grubunda yer almaktadır. Bor, gruptaki elektronegatif ametal ve metaller arasındaki orta özellikleri ile bu gruptaki en

elektronegatif element özelliğine sahiptir. Elektron dizilimi $1s^2 2s^2 p^1$ şeklinde olan bor elementi, bileşiklerde çeşitli oksidasyon seviyelerine sahiptir (Argust,1998). Fakat en önemlisi ve en yaygını +3 değerlikte olanıdır. Ayrıca sadece yüksek boratlarda (e.g. B_5H_9) +1,0 ve 0'dan düşük oksidasyon değerleride ortaya çıkmaktadır (Argust,1998)(Wolska ve Bryjak,2013).

Doğal olarak oluşan bor çoğunlukla borat ve daha az sıklıkla borik asit şeklinde oksijenle bağlı olarak ve çok daha nadiren BF_4^- iyonu şeklinde flor ile bağlı olarak bulunmaktadır (Power ve Woods,2011).

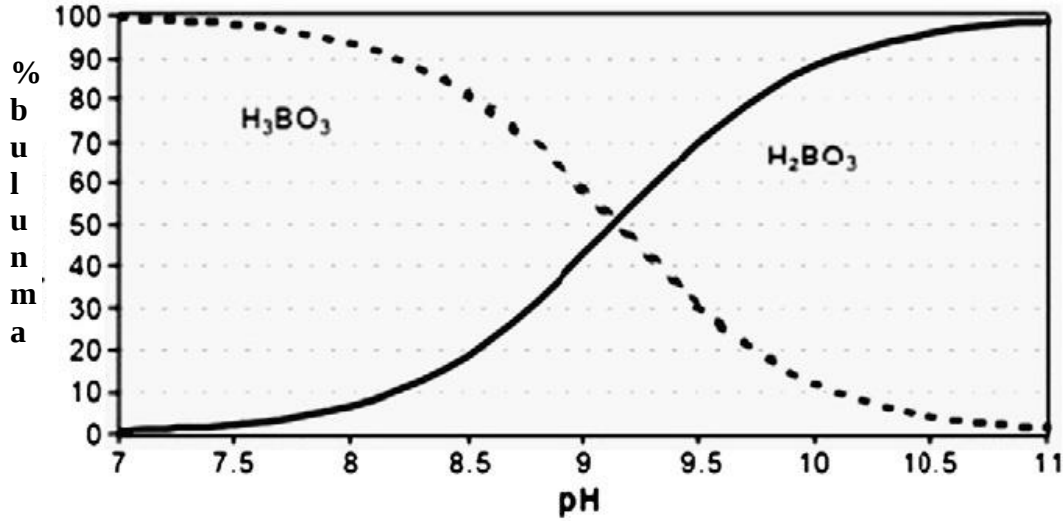
Doğada bor, hava etkisiyle parçalanma sonucunda kayalardan ve topraktan salınmakta olup ardından ise borik asit ($B(OH)_3$) ve borat iyonu ($B(OH)_4^-$) olarak sulu çevreye ulaşmaktadır (Kochkodan vd.,2015). Sulu çözeltilerdeki bor türleri pH ve konsantrasyona bağlı olarak değişik türler şeklinde ortaya çıkmaktadır (Wang vd., 2014).

Borik asit çok zayıf bir asittir ve sulu ortamda Bronsted asidi olarak çözünmez; fakat tetrahidroksiborat iyonu oluşturmak için bir hidroksil iyonu kabul ederek bir Lewis asidi görevi görmektedir.

pK_a değeri 9.1 olan borik asitin borat iyonu ile arasındaki dönüşüm aşağıdaki denklemde ifade edilmiştir (Power ve Woods,2011).



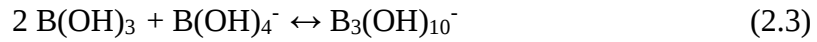
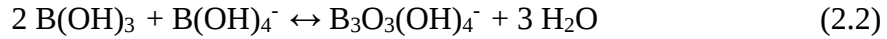
pH pK_a değeri olan 9.1'in üzerine çıktığında suda daha çok borat iyonları varlığı bulunmaktadır. Şekilde pH'ın bir fonksiyonu olarak borik asit ve borat iyonu fraksiyonu verilmektedir.



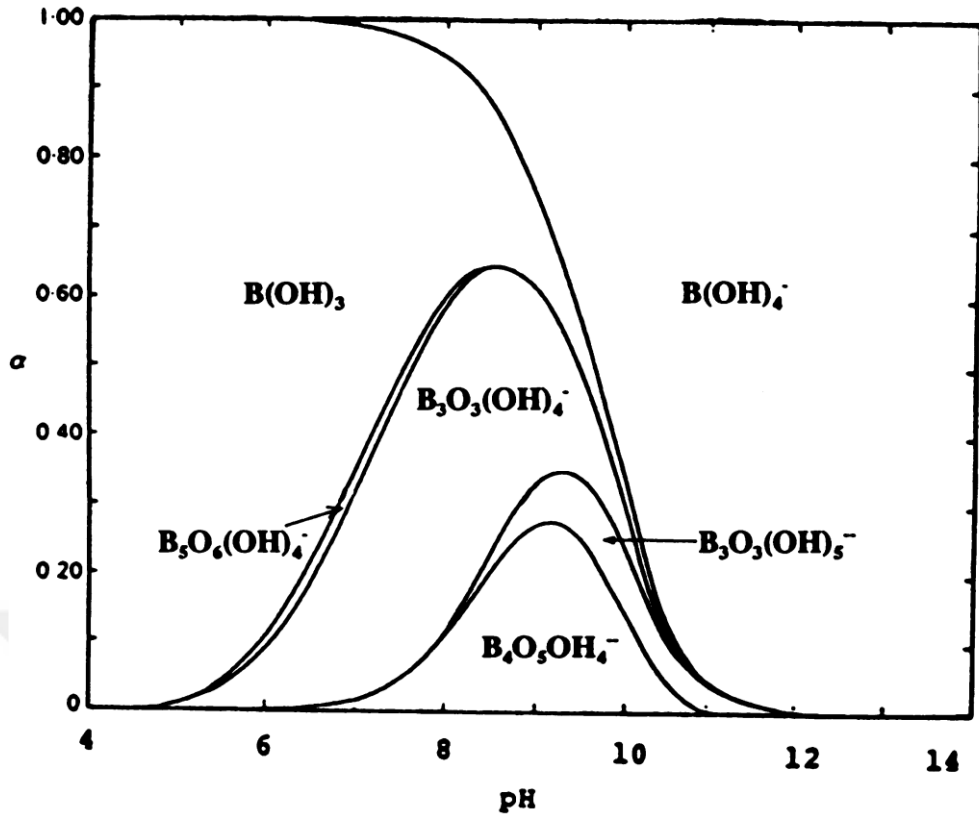
Şekil 2.4 : pH'a bağlı olarak borik asit ve borat iyonu fraksiyonları (Wolska ve Bryjak,2013).

Bor türlerinin değişiminde etkili diğer faktör olan konsantrasyonda ise; düşük bor konsantrasyonları için (<0.02 M) daha çok tek çekirdekli bor türleri olan borik asit ($B(OH)_3$) ve borat iyonu ($B(OH)_4^-$) formunda çözünürken, daha yüksek bor konsantrasyonlarında (0.025-0.6 M) suda çözünebilen $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_4O_5(OH)_4^-$ ve $B_5O_6(OH)_4^-$ gibi poliborat iyonları şeklinde çözünmektedir (Kochkodan vd.,2015).

Bu poliboratların oluşumu borik asit ve borat iyonunun etkileşimine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu etkileşim ile meydana gelen denklemler aşağıda verilmiştir (Kochkodan vd.,2015).



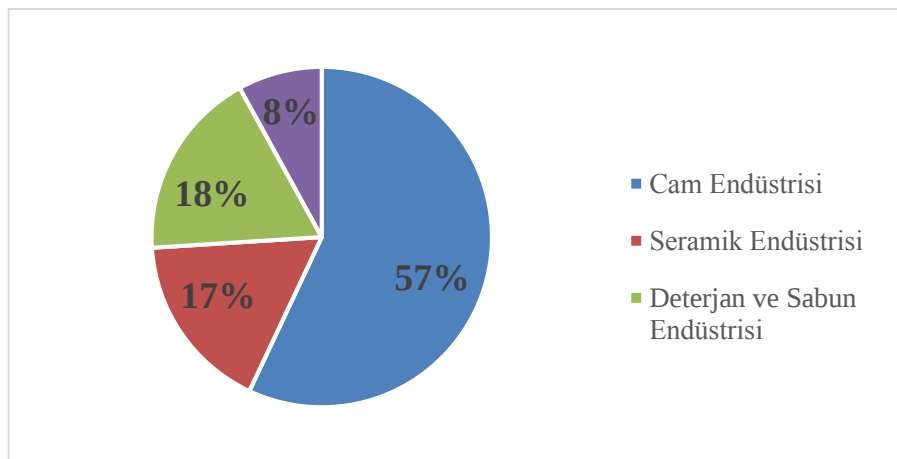
Aşağıdaki grafikte ise 0.4 M borik asit içeren bir çözeltiye ait borik asit, borat iyonu ve poliboratlara ait pH'a bağlı olarak dağılımları gösterilmektedir.



Şekil 2.5 : 0.4 M çözeltideki pH'a bağlı olarak borik asit, borat iyonu ve poliboratlarda dağılımı (Woods, 1994).

2.6 Borun Kullanım Alanları

Bor, cam endüstrisinden deterjan endüstrisine kadar geniş bir alanda kullanılmakta olup ayrıca tarımsal alanda da kullanım yeri bulmaktadır. Borun dünyadaki başlıca kullanım alanlarını gösteren grafik aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.6 : Dünya bor kullanım sektörleri ve yüzdeleri (Helvacı, 2017).

Cam endüstrisinde dünyadaki toplam bor bileşiklerinin yüzde ellisinden fazlası kullanıldığı için bor kullanımı ile ilgili en önemli endüstri çeşididir. Borik asit cam

oluşumunda, fiyat ve belirlenen kullanımdaki katyon uyumluluğuna göre boraks pentahidrat, borik asit veya kolemanit formları kullanılabilir. Örneğin; tekstil cam elyaf endüstrisinde düşük sodyum gerektiği için bor; borik asit yada kolemanit formunda kullanılmaktadır (Woods,1994).

Borat için asıl piyasayı oluşturan cam endüstrisinde bor; termal genleşmeyi azaltmak, dayanıklılığını ve kimyasal direncini arttırmak, titreşim, yüksek sıcaklık ve termal şoka karşı direnç sağlamak için kullanılmaktadır (Polyak,2018). Gündelik hayatta bor ürünlerinin cam sanayisinde kullanım yerleri alanları borosilikat camlar, laboratuvar camları, uçak camları, borcam, izole ve tekstil cam elyafı, şişe ve otomotiv camları vb. şeklinde sıranabilmektedir (Osmanl,1980).

Seramik endüstrisinde bor kullanımı cam endüstrisinden sonra 2. Sırada yer almaktadır. Boratlar seramik ve emayelerde; kimyasal, termal ve aşınma direnci arttırmak için kullanılmaktadır. Seramik endüstrisinde ise boraks ve kolemanit eritken olarak başlıca kullanılan bor çeşitleridir. Bunlardan kolemanit düşük sıcaklıklardaki ateşlemelerde kullanılırken, boraks daha yüksek sıcaklıktaki ateşlemelerde kullanılmaktadır (Polyak,2018).

Dünyadaki bor marketi açısından 3. Sırada yer alan deterjan ve sabun endüstrisinde boraks, 1900'den beri çamaşırhane katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu endüstride kullanım alanı bulma sebebi ise sert sulardaki kalsiyum iyonunu bağlayarak sert suların yumuşamasını sağlamanın yanı sıra tampon görevi görmesidir (Woods,1994).

Bor, meyve ve tohum üretimine katkıda bulunduğu için gübrelerde en yaygın kullanılan mikrobesindir. Bor içerikli gübrelerde su içeriklerinin fazla olması sebebiyle çoğunlukla boraks, borik asit ve kalsiyum borat kaynak olarak kullanılmıştır (Polyak,2018).

Bor ve ürünleri yukarıdaki sektörler dışında tıptan enerji sektörüne kadar geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmaktadır. Aşağıdaki tabloda bu sektörlerin bir kısmı özetlenmiştir.

Çizelge 2.5 : Bor ve ürünlerinin kullanım sektörleri (Osmanl,1980).

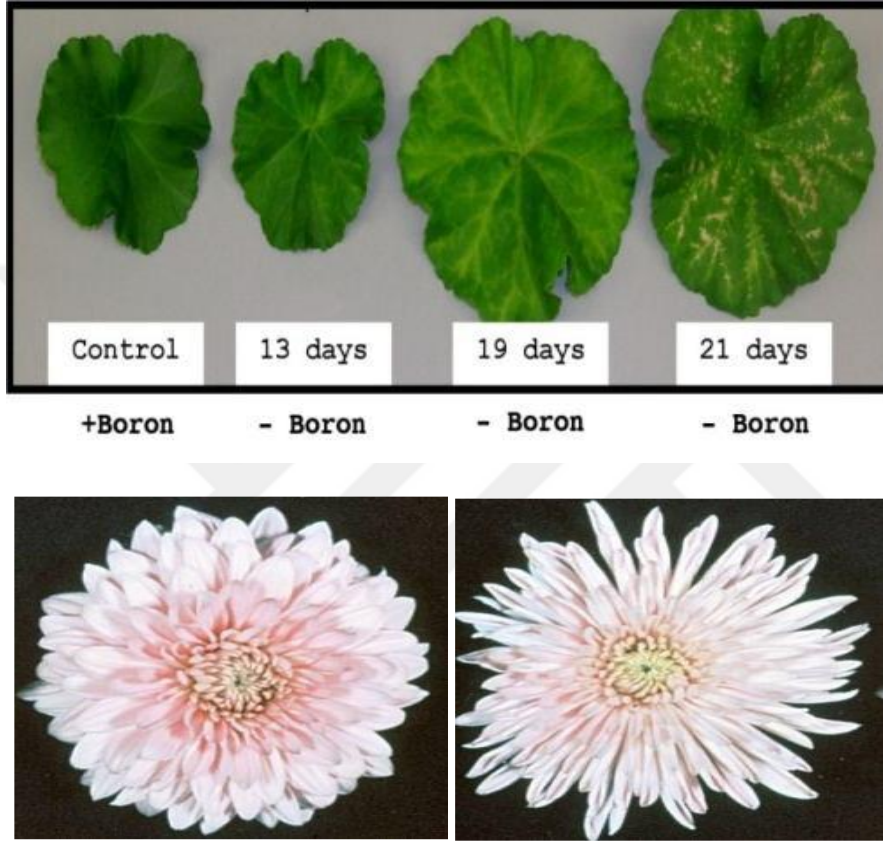
Kullanım Alanı	Kullanım Yerleri
Elektronik ve Bilgisayar Sanayi	Mikro Chipler, LCD Ekranlar, CD Sürücüler, Elektrik Kondansatörleri, Bataryalar, Lazerli Yazıcı Tonerleri, Cep Telefonu, Modemler, Televizyonlar vb.
Enerji Sektörü	Güneş Enerjisinin Depolanması, Güneş Pillerinde Koruyucu olarak, Hücre Yakıtları vb.
Fotoğrafçılık ve Görüş Sistemleri	Kamera, Mercek Camları, Fotoğraf Makinaları, Dürbünler
İlaç ve Kozmetik Sanayi	Dezenfekte Ediciler, Antiseptikler, Diş Macunları, Lens Solüsyonları, Kolonya, Parfüm,Şampuan vb.
Kimya Sanayi	Bazı Kimyasalların İndirgenmesi, Elektrolit İşlemler, Petrol Boyaları, Yanmayan ve Erimeyen Boyalar, Yapıştırıcılar, Tekstil Boyaları, Mürekkep, Kireçlenme Önleyicileri, Dezenfektan Sıvılar vb.
Koruyucu	Ahşap Malzemeler, Ağaçlarda Koruyucu, Boya ve Vernik Kurutucularında
Tıp	Ostreopoz tedavilerinde, Alerjik Hastalıklarda, Psikiyatride, Kemik Gelişiminde, Manyetik Rezonans Görüntüleme Cihazlarında
Otomobil Sanayi	Hava Yastıklarında, Hidroliklerde, Plastik Aksamda, Yağlarda ve Metal Aksamalarda, Antifrizlerde vb.
Metalurji	Kaplama Sanayiinde Elektrolit Olarak, Paslanmaz ve Alaşımlı Çelik, Sürtünmeye-Aşınmaya Karşı Dayanıklı Malzemeler, Zımpara ve Aşındırıcılar vb.

2.7 Borun Canlılar Üzerindeki Etkisi

Borun; bitkiler,insanlar,hayvanlar ve çevre üzerinde önemli derecede etkisi bulunmaktadır.

Meyve ve sebze büyümesi için esas bir mikronütrient olan bor, çoğu bitki için eksikliğinde ve fazlalığında zararlı olmaktadır. Ayrıca bir diğer önemli nokta ise bu iki değer arasındaki seviyenin çok dar olmasıdır (Wolska ve Bryjak,2013). Örneğin; ayçiçeklerde 0.5 ppm bor bitkinin büyümesi için uygun bir değerken 1 ppm bor bitki üzerinde toksik bir etki yaratmaktadır (Bilici Baskan ve Atalay,2014). Bu nedenle

borun bitkilerde en ufak bir fazlalık yada azlığı özel dikkat unsuru oluşturan bir konu olmaktadır. Bitkilerde meydana gelecek bor eksikliği ise meristematik doku büyümesinin engellenmesine ek olarak normal hücre oluşumunu bozmakta ve enzimatik reaksiyonları geciktirmektedir (Wolska ve Bryjak,2013). Aşağıdaki görsellerde borun bulunma ve bulunmama durumunda bitkiler üzerindeki etkisi görülmektedir.



Şekil 2.7 : Borun bitkiler üzerindeki etkisi (Köseoğlu,2009).

Bor neredeyse bütün ekimlerde kullanılabilir fakat ürün tipi ve karakterine bağlı olarak ürün suyundaki konsantrasyonu 0.3-4 mg B/L'yi aşmamalıdır. Tarımsal üretimde, borla ilgili diğer dikkat edilmesi gereken konu olan toksisite etkisini uygun bir gübre kullanarak engelleyebilmek bor eksikliği etkisini düzeltmekten daha zordur. Çünkü çeşitli bitkiler çeşitli bor seviyelerini tolere edebilmektedir (Wolska ve Bryjak,2013). Tüm bu sebeplerden dolayı borun bitkiler üzerinde denetlenmesi önemli bir değer arz etmektedir.

Bor aynı zamanda insan ve hayvanlar içinde önemli bir elementtir fakat bitkiler kadar işlevi net değildir (Wolska ve Bryjak,2013). Ayrıca borun insanlar üzerinde bitkilerde olduğu gibi toksik etkisi henüz onaylanmamış fakat bazı zararlı etkileri

gözelemlenmiştir. Bu zararlı etkiler doza,zamana ve maruz kalma sıklığına bağılı olmaktadır. Bazı kanıtlar yüksek bor içeren su yada yiyeceklerin uzun süreli tüketiminin insan ve hayvanların kardiyovasküler, sinir, beslenme ve cinsel sistemleri üzerinde bozukluklara yol açtığını göstermiştir (Köseoğlu,2009).

2.8 Bor Giderim Yöntemleri

Bor, çevrede doğal olarak ve antropojenik kirlenmeden dolayı özellikle borik asit ve borat tuzları formunda yaygın olarak dağılım göstermektedir. Bor; deniz suyunda, içme suyu ve kuyu sularında yada işlem görmüş atıksu içerisinde bulunabilmektedir. Bor, insanlarda ve bitkilerde belirli metabolik aktiviteler için düşük miktarlarda gereklidir. Borun bu miktarlardan çok az bile üst seviyede olması toksik bir etki yaratabilmektedir. Bu sebepten içme sularında ve atıksularda bor, izlenmesi gereken bir element özelliği göstermektedir (Freger vd.,2015).

İçme suyu için, Avrupa Birliği 1 mg/L bor üst limit tanımlamışken, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 0.3 mg/L bor üst limit değerini önermiştir (Freger vd.,2015). Aynı zamanda son zamanlarda Avrupa Birliği, ulusal ve uluslararası içme suyu direktifinde boru içme sularında kirletici olarak sınıflandırmıştır. Bu nedenle sulardan uygun bir metot ile aşırı boru gidermek gerekli hale gelmiştir (Cengeloglu vd.,2008).

Yüksek bor içeren doğal ve atıksularda, sulu ortamdan bor giderim prosesinin etkin tanıtımı ve geliştirilmesinde araştırmanın öneminin saptanması gerekmektedir. Fakat bu görev çok kolay ve ekonomik bir yöntem değildir. Böyle zor bir yöntemin seçiminde, suyun içerisindeki birçok kimyasal bileşiğin içinde çok sayıda ve o bileşiklerin konsantrasyonlarında bir yerden bir yere değişen bor varlığının gerçekliğinden söz edilmelidir (Wolska ve Bryjak,2013).

Sulardan bor gidermek için kullanılan yöntemler birçok kategoriye ayrılabilir. Bunlardan ilki koagülasyon ve elektrokoagülasyon prosesleridir. İkinci kategoride adsorpsiyon ve iyon değiştirme prosesleri yer alırken en son kategoride ise elektrodializ, ters osmoz ve membrane distilasyonu gibi membrane prosesleri yer almaktadır (Cengeloglu vd.,2008). Bunlara ek olarak koagülasyon prosesine eklenecek ön bir oksidasyon çalışmasında bor giderim yöntemleri arasında sayılabilir.

2.8.1 Koagölasyon

Koagölasyon ve flokülasyon; biyokimya, peynir üretimi, lastik üretimi, su ve atıksu arıtımı gibi alanlarında kapsayıp çok çeşitli disiplinler için temel süreçler olmakla birlikte özellikle su ve atıksu arıtımı alanında ayrı ve son derece fazla bir öneme sahip olmaktadır. Milattan önce 2000'li yıllarda, Mısırlılar tarafından nehir suyunu berraklaştırmak amacıyla etrafına badem sürölmiş gemi kullanılmıştır. Flokülasyon ise geminin içine bir kol daldırılarak başarılmıştır (Bratby,2006). Atıksu arıtımında kimyasal koagölasyon ve flokülasyon, çökelme aracılığıyla çözünmemiş ve askıda katı maddelerin fiziksel durumlarını değiştirmek ve onların giderimini kolaylaştırmak için kimyasal ilavesini içermektedir (Bratby,2006). Kimyasal koagölasyon yöntemi, tekstil, kağıt ve diğer kirletici endüstrilerin atıksu akışlarındaki renk ve bulanıklığı gidermek içinde kullanılabilir (Karakas vd.,2013).

Koagölant sözlük anlamı olarak 'dondurmaya ve katılaştırmaya neden olan bir ajan' anlamına gelmektedir. Bir su arıtımında, ham suda flok formunu alarak renk ve bulanıklık giderebilecek bir kimyasaldır (Karakas vd.,2013).

Kararsızlaştırılmış parçacıkların yada kararsızlaştırılma sonucu oluşan parçacıklar aracılığıyla oluşan bir proses olan flokülasyon ise; bu parçacıkların biraraya gelmesi, teması kurması ve böylece büyük topaklar oluşturması olayıdır (Bratby,2006).

Kimyasal koagölasyon çeşitli ilişkili parametreleri içeren kompleks bir olaydır. Bu sebeple hangi koşullar altında hangi koagölantın iyi çalıştığını tanımlamak son derece önemli bir olaydır. Bununla ilgili olarak kimyasal koagölasyonda kullanılan koagölantlar (pıhtılaştırıcılar) aşağıdaki tabloda ifade edildiği üzere üç grupta ifade edilebilmektedir.

Çizelge 2.6 : Kimyasal koagülasyonda kullanılan koagülantlar (Verma vd.,2012).

Kimyasal Koagülantlar		
Hidrolize Metalik Tuzlar	Yarı Hidrolize Metalik Tuzlar	Sentetik Katyonik Polimerler
Demir klorür	Polialüminyum klorür (PACL)	Aminometil poliakrilamid
Demir sülfat	Polidemir klorür (PAFL)	Polialkilen
Magnezyum klorür	Polidemir sülfat (PFS)	Poliamin
	Polialüminyum demir klorür (PAFCL)	Polietilemin
Alum	Polialüminyum sülfat (PAS)	Polidialildimetil amonyum klorür (poli-DADMAC)

Koagülasyon-flokülasyon prosesinin verimliliği koagülant tipiyle beraber birçok değişkene bağlı gerçekleşmektedir. Bunlar;

- ❖ Kullanılan koagülasyon tipi
- ❖ Koagülant dozajı
- ❖ Son pH
- ❖ Koagülant besleme konsantrasyonu
- ❖ Birincil koagülanttan farklı olarak diğer kimyasal katkının tipi ve dozu
- ❖ Hızlı karıştırma adımı karıştırmanın süresi ve yoğunluğu
- ❖ Hızlı karıştırma aletinin tipi
- ❖ Flokülasyon adımı boyunca uygulanan hız gradyanı şeklinde sıralanabilmektedir (Bratby,2006).

2.8.2 Elektrokoagülasyon

Bor giderim yöntemlerinden biri olan elektrokoagülasyon prosesi, su arıtımında 20. yüzyılın çoğunda sınırlı başarı ve popülerlikle uygulanmıştır (Sayiner vd.,2008). Fakat son zamanlarda, prosesin çok yönlülüğü, hiçbir kimyasal koagülant yada flokülant eklemenden işlem gerçekleştirdiği için çamur azaltımı sağlaması, minimal işletmecilik dikkati gerektirmesi ve işlem kolaylığı sağlaması gibi avantajlarından dolayı kullanım oranı artmıştır (Yılmaz vd., 2005) (Ezechi vd.,2014). Bununla birlikte, atıksuların

yüksek iletkenliği ve elektrotların değiştirilme gerekliliği gibi dezavantajlarında bulunmaktadır (Zeboudji vd., 2013).

Elektrokoagülasyon, alüminyum veya demir iyonlarının elektriksel olarak sırasıyla alüminyum veya demir elektrotlardan çözündürülmesi yoluyla yerinde koagülant oluşumunu içermektedir. Elektrokoagülasyonda en çok kullanılan elektrot malzemeleri alüminyum ve demirdir (Yılmaz vd., 2005). Elektrokoagülasyon prosesi aşağıda ifade edilen 3 ana mekanizmadan oluşmaktadır. Bunlar;

- 1) Zamanla malzemesini kaybeden anotun elektrolit oksidasyonu yoluyla koagülantın formülasyonu
- 2) Kirleticilerin stabilizasyonun bozulması ve partikül süspansiyonu
- 3) Emülsiyonların parçalanması ve bir flok oluşturmak için kararsız fazların bir araya toplanması şeklinde ifade edilebilmektedir (Ezechi vd., 2014).

Elektrokoagülasyon yöntemi farklı su ve atıksu tiplerinin arıtımı için kullanılabilen basit ve etkili bir yöntemdir. Son yıllarda birçok araştırmacı elektrokoagülasyonun boya giderimi, bor giderimi, sızıntı suyu, tekstil atıksuyu, suyun flordan arındırılması, zeytin değirmeni atıksuyu, damıtım atıkları, arsenik ve pestisi giderimi alanlarındaki kullanımı üzerinde odaklanmaktadır (Zeboudji vd., 2013).

2.8.3 Adsorpsiyon

Bor giderim yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon; distilasyon, ekstraksiyon ve absorpsiyon gibi sadece geleneksel teknikler ile uygulanabilir olmayan seçici ayırmanın gerçekleştiği bir alternatiftir (Wiley,2013).

Adsorpsiyon işleminde dökme sıvısından gelen moleküller (sıvı veya gaz) tercihen katı bir yüzeye bağlanmaktadır. Bu yüzey olayları herhangi bir katı-sıvı yüzeyinde ortaya çıkabilmektedir. Burada katı faz ‘adsorban’ olarak adlandırılmaktadır. Adsorban üzerinde adsorbe edilmiş halde bulunan bileşene ‘adsorbat’ ve adsorpsiyondan önce dökme akışkanfazındaki bileşene ‘adsorptif’ adlandırılması yapılabilmektedir (Wiley,2013). Adsorpsiyon prosesinde; doğal ve sentezlenmiş kil mineralleri, iyon değiştirici reçineler, şelat reçineleri, fonksiyonlaşmış mesoporos silisleri, aktif karbonlar, Al, Fe, Ce ve Zr nin oksit ve hidroksitleri gibi bazı inorganikler, selüloz, kül ve modifiye edilmiş zeolitler adsorban olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu adsorbanların çoğunun düşük adsorpsiyon

kapasitesi nedeniyle potansiyel uygulamaları sınırlı olabilmektedir (Kluczka vd., 2018)(Morisada vd., 2011).

Adsorpsiyon yöntemi bor giderimi için basit işletme koşulları ve su arıtımında düşük konsantrasyonlarda uygunabilirliği nedeniyle bor giderimi için de umut verici bir çalışma olmaktadır (Morisada vd., 2011).

2.8.4 Ters osmoz

Osmoz işlemi, çözünenin geçişini engelleyen fakat çözücü akışına izin veren yarı geçirgen bir zardan, çözücünün seyreltilmiş bir çözeltiden konsantre bir çözeltiye kendiliğinden zarın diğer tarafına taşınması olarak tanımlanabilmektedir. Bu işlem sırasında belirli bir basınçta, ozmotik basınç dengeye ulaşmakta ve her bir doğrultuda geçen çözücü miktarı eşitlenmektedir. Eğer bu basınç, membranın çözelti tarafındaki ozmotik basıncın üzerine çıkarsa akış tersine döner ve ters osmoz gerçekleşmiş olur. Aşağıdaki anlatılan bu olay şekilsel olarak ifade edilmektedir.



Şekil 2.8 : Osmoz ve ters osmoz prensibi (Hsui,2008).

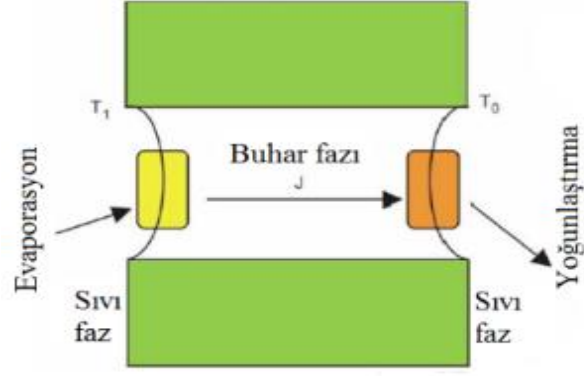
Çoğu durumlarda tuz giderimi için %98'e kadar verim elde edilen ters osmoz prosesleri de bor giderim için alternative yöntemlerden birisidir (Öztürk vd.,2008). Bununla birlikte bor kimyasından da kaynaklanan çeşitli sebeplerden dolayı, bu giderim değeri %40 ile 80 arasında olabilmektedir. Bu verim düşmesinin ilk sebebi, borik asitin moleküler çapı ters osmoz membranının zar çapından küçük olduğu için sulu bor kolay bir şekilde ters osmoz membranından geçebilmekte oluşu şeklinde açıklanabilmektedir. Diğer bir sebep ise deniz sularında bor çoğunlukla borik asit formundadır ve membrana yüklenmemiş protonik asit olarak girebilmektedir. Bu asit formu ise hidrojen bağları aracılığıyla membranın etkin kısmına bağlanabilmektedir.

Dolayısıyla, borik asidin reddedilmesi, membranlar boyunca iyonik olmayan bir şekilde, karbonik asit veya suya benzer şekilde difüzyonundan dolayı düşüktür (Wang vd.,2018). Bor kimyasında ifade edildiği üzere borik asit zayıf bir asit olup sadece pH 9'un üstünde önemli ölçüde iyonlaşabilmektedir. Borik asitin iyonlaşması ile birlikte mono-, tri- ve tetra boratlar üretilmekte ve bu şekildeki boratlar ters osmoz membranları tarafından daha etkili bir şekilde reddedilebilmektedir (Dydo vd.,2014).

2.8.5 Membran distilasyonu

Membran distilasyonu (MD), çeşitli kirleticilerin giderilmesi için olası alternative olarak araştırılan yenilikçi bir membrane prosesidir (Boubakri vd.,2015). Membran distilasyonu porlu hidrofobik (suyu sevmeyen) bir membrane boyunca su buharının taşınımını içeren ve termal sürücü kuvvetle oluşan membran teknolojisidir (Hou vd.,2013). Membran distilasyonun prensibi, su buharının mikro gözenekli hidrofobik membrandan taşınmasını içeren termal bir gradyana dayanmaktadır (Boubakri vd.,2015). Sonuç olarak buhar molekülleri, bir hidrofobik membran boyunca yüksek buhar basıncından düşük buhar basıncına doğru aktarılmaktadır (Ozbey-Unal vd.,2018). Membran distilasyonu; çok kademeli vakum buharlaştırma, distilasyon ve ters osmoz gibi geleneksel ayırma proseslerinin yerinde kullanılabilmektedir. Bu geleneksel proseslerle karşılaştırıldığında ise MD'nin avantajları;

- Konvansiyonel distilasyondan daha düşük çalışma sıcaklığı ve daha az buharlaşma ihtiyacı
- Ters osmozdan daha düşük çalışma basıncı
- Daha geniş temas alanı
- Uçucu olmayan çözünen maddenin %100 (teorik) reddi
- Yüksek ozmotik basınçla sınırsız
- Yüksek besleme konsantrasyonlarına göre daha az hassas
- Membran ve proses sıvısı arasındaki etkileşim çok az olması ve membranın sadece buhar sıvı arayüzü için bir destek görev görmesi
- Çok kademeli vakumlu buharlaşmadan daha düşük enerji tüketimi şeklinde sayılabilmektedir. (Hou vd.,2013) (Tang vd.,2017) (Wiley,2013).



Şekil 2.9 : Membran distilasyonu prosesinin genel prensibi (Drioli,2015).

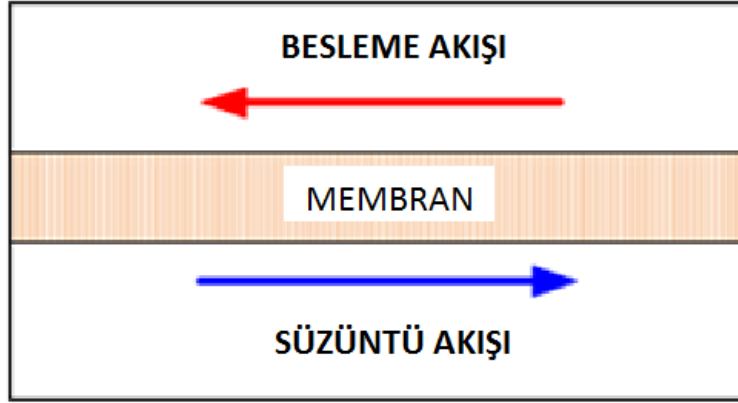
Ayrıca membrane distilasyonu ile iyonların, makro moleküllerin, kolloidlerin, hücrelerin ve diğer uçucu olmayan bileşiklerin yüksek reddi ile oluşan bir süzüntü elde edilebilmektedir (Boubakri vd.,2015).

Genel olarak membran distilasyonu prosesi, direkt temas membran distilasyonu (DCMD), hava boşluklu membran distilasyonu (HBMD), vakum membrane distilasyonu (VMD) ve süpürücü gaz membran distilasyonu olmak üzere dört ayrı konfigürasyondan oluşmaktadır (Ozbey-Unal vd.,2018).

2.8.5.1 Direkt temas membran distilasyonu

Direkt temas membrane distilasyonu terimi, onun basitlik ve çok yönlü damıtma gibi özelliklerinin klasik distilasyona benzerliğinden gelmektedir. Çünkü buharlaşma ve yoğunlaşma sırasıyla besleme ve süzüntü kenarındaki por girişlerinde oluşturulan sıvı-buhar ara yüzlerinde gerçekleşmektedir (Kyahet ve Matsuura,2011).

Direkt temas membrane distilasyonu (DCMD) membran distilasyonu sisteminin en iyi bilinen konfigürasyonudur ve ayrıca besleme ve distilatın hidrofobik membrane aracılığıyla direkt olarak ayrılması gibi özelliğinden dolayı en basit uygulaması olarak göz önünde bulundurulmaktadır (Hou vd.,2013).



Şekil 2.10 : Direkt temas membran distilasyonu (Wang,2014).

Direkt temas membrane distilasyonu membrane distilasyonu konfigürasyonlarında özellikle deniz suyu ve kuyu suyundaki tuzun giderilmesi için en çok kullanılan konfigürasyondur. Bu membran modülünün içinde gerçekleşebilecek basit bir yoğunlaşma sağlamasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, membrandan geçirilerek iletilen ısı (MD içerisinde ısı kaybı olarak kabul edilmektedir.) diğer membrane distilasyonu konfigürasyonlarına göre daha yüksektir (Kyahet ve Matsuura,2011).

Direkt temas membrane distilasyonu sistemi, boyalarla kirlenmiş tekstil atıksularına, taurin içeren farmasötik atıksularda, ağır metallerle kirlenmiş atıksularda ve lantan bakımından zengin sülfürik asit çözeltilerinin arıtımında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Wiley,2013).

2.8.5.2 Hava boşluklu membran distilasyonu

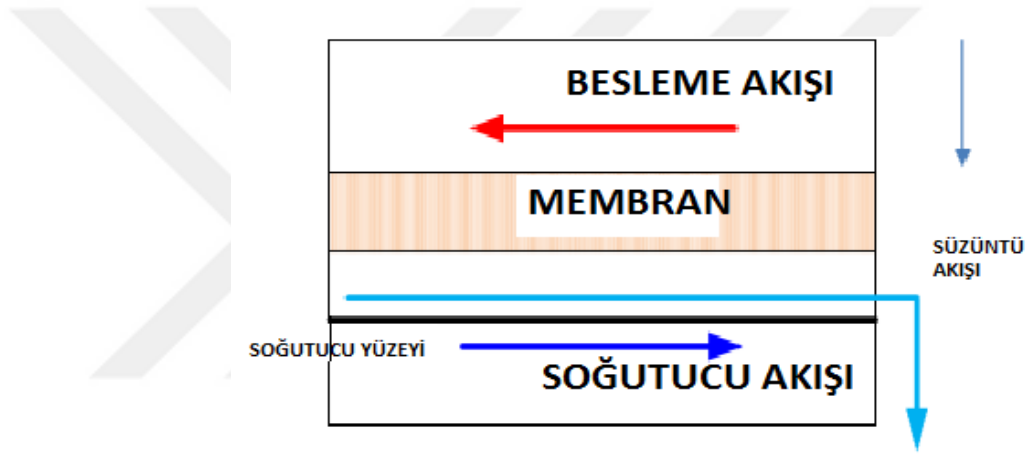
Hava boşluklu membrane distilasyonu sisteminde membran ve yoğunlaşma yüzeyi arasında bir hava boşluğu bulunmaktadır. Bu konfigürasyonda, buharlaştırılmış uçucu moleküller hem membran porlarından hem de hava boşluğundan geçerek en sonunda membran modülü içerisinde bulunan soğuk bir yüzey üzerinde yoğunlaşıp süzüntü formunu almaktadır (Wiley,2013).

Hava boşluklu membran distilasyonu sistemi, direkt temas membran distilasyonu sisteminde besleme çözeltilisine sağlanan ısıнын büyük bir kısmı membran boyunca iletilip kaybolduğu ve dolayısıyla ısı kullanımının nispeten düşük olmasından dolayı geliştirilmiş bir konfigürasyondur. Bu sorun ile ilgili enerji verimliliğini arttırmak için

membran ile soğuk yüzey arasına hava boşluğu konulmuştur. Fakat bu hava direnci kütle transfer direncini arttırdığı için düşük akılara yol açmıştır (Wiley,2013).

Hava boşluklu membrane distilasyonu sisteminde kütle transferi 4 adımda gerçekleşmektedir. Bunlar;

1. Besleme sıvısının membran yüzeyine doğru hareketi
2. Sıvı/buharda membrane gözeneklerinde oluşan buharlaşma ara yüz
3. Buharlaşmış türlerin membran gözenekleri içerisinde taşınması ve durgun gaz boşluğu içerisindeki difüzyonu
4. Soğuk yüzey üzerinde yoğunlaşma şeklinde sıralanabilmektedir (Kyahet ve Matsuura,2011).



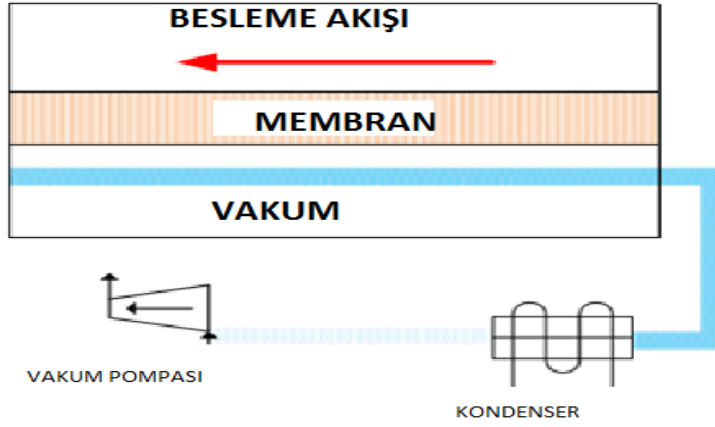
Şekil 2.11 : Hava boşluklu membran distilasyonu (Wang,2014).

2.8.5.3 Vakum membran distilasyonu

Vakum membran distilasyonunda bir vakum pompası ile membran modülünün süzüntü tarafına bir vakum uygulanmaktadır. Uygulanan vakum basıncı, besleme çözeltisinden ayrılacak olan uçucu moleküllerin doyma basıncından düşük olduğu için yoğunlaşma membrane modülünün dışında gerçekleşmektedir (Wiley,2013).

Vakum membrane distilasyonu ile pervaporasyon benzer olmalarından dolayı karıştırılmaktadır. VMD ile pervaporasyon arasındaki temel fark ayırma işleminde membranın rol oynamasıdır. Vakum membrane distilasyonunda sadece buhar-sıvı ara yüzü için bir destek gören porlu membran kullanılmaktadır. VMD sistemindeki membran Knudsen difüzyonunun farklı zorluklarına dayalı olarak bazı türlerin seçiciliğini sağlayabilmektedir. Bununla birlikte pervaporasyonda daha yoğun bir

membrane kullanılmakta ve ayırma işlemi membranın içerisindeki her bir bileşenin nispi çözünürlüğüne ve yayılma gücüne bağlı olarak gerçekleşmektedir (Wiley,2013).



Şekil 2.12 : Vakum membran distilasyonu (Wang,2014).

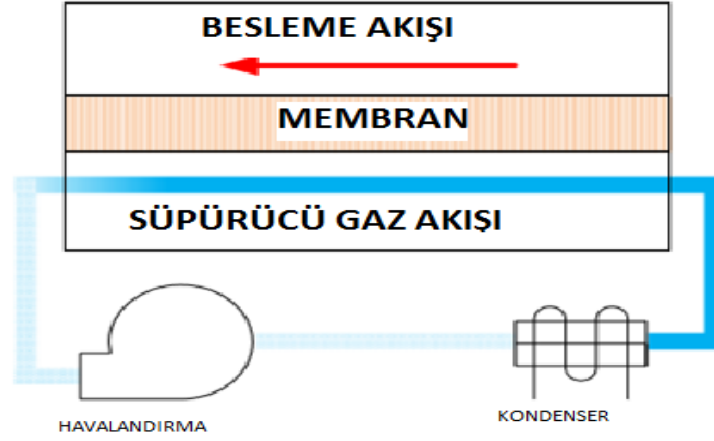
Vakum membrane distilasyonu iki önemli avantaja sahiptir. Bunlar;

1. Çok düşük iletken bir ısı kaybı: vakum uygulanan taraftan sağlanan membrandan ısı kaybına karşı yapılan bir yalıttır.
5. Azaltılmış kütle transfer direnci: sıvı besleme/membranda buharlaşmış moleküllerin porlar içerisindeki difüzyonu ara yüzde tercih edilmektedir (Kyahet ve Matsuura,2011).

2.8.5.4 Süpürücü gaz membran distilasyonu

Süpürücü gaz membran distilasyonu (SGMD), soğuk bir inert gaz ile membran tarafından taşınan buhar moleküllerinin süzüntü tarafında süpürülmesine ve yoğunlaşmanın membran modülü dışında meydana gelmesine dayanmaktadır (Wiley,2013).

Süpürücü gaz membran distilasyonu konfigürasyonunu tarif etmesi zordur. Çünkü akış aşağı bölmesinde diğer membran distilasyonu konfigürasyonlarının aksine değişkenlerin hiçbirisi modül boyunca sabit kalmamaktadır. Tüm sıcaklıklar, konsantrasyonlar, ısı ve kütle transfer hızları modül içerisindeki gaz ilerlemesi sırasında değişmektedir (Wiley,2013).



Şekil 2.13 : Süpürücü gaz membran distilasyonu (Wang,2014).

2.8.5.5 Membran distilasyonu prosesinde limitler

Membran distilasyonu; akıların tuzluluk oranına daha az duyarlılığı, kompakt sistem yapımı, düşük çalışma sıcaklığı ve basınca sahip olması gibi birçok önemli avantaja sahip olması sebebiyle gelecek vaat eden bir membran ayırma prosesidir (Lu ve Chen,2012).

Geçtiğimiz 30 yıl boyunca MD üzerinde yapılan önemli çalışmalara rağmen, genel olarak uygulanabilirliği ve etkinliği konusunda hala belirsizlik bulunmakla birlikte, endüstriyel proseslerden veya güneş enerjisi termal kolektörlerinden kaynaklanan atık ısı da dahil olmak üzere düşük dereceli veya yenilenebilir ısı kaynaklarının bulunduğu alanlarda, MD sürdürülebilir su arıtımı sağlama potansiyeline sahip bir proses olarak ortaya çıkmaktadır (Deshmukh vd.,2018).

Membran distilasyonu taşınım mekanizması aynı anda hem ısı hemde kütle transferini içermektedir (El-Bourawi vd.,2006). Membran distilasyonu prosesinde dahil olmak üzere termal tuzdan arındırma işlemleri, suyun buharlaşması ile büyük miktarda enerji tüketmektedir. Tuzluluk ve sıcaklığa bağlı olarak, buharlaşma entalpisi veya gizli ısı, 2400 kJ.kg^{-1} (667 kW.sa.m^{-3}) civarında hafifçe değişmektedir (Deshmukh vd.,2018).

İşletme maliyetlerinin üretim maliyetinin büyük bir kısmını oluşturduğu ve termal enerji tüketiminin besleme sıcaklığına karşı çok hassas olduğu gerçeğinin farkına varılması, bir ısı geri kazanım sisteminin kullanılması, verimli bir MD tesisinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır.

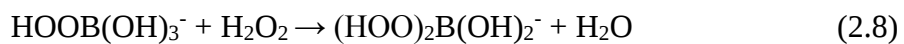
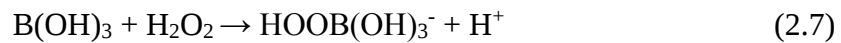
Besleme akımına buharlaşma için sağlanan ısı, enerji gereksinimlerini en aza indirmek için, bir miktar, süzüntü akımından geri kazanılmalıdır (El-Bourawi vd.,2006). Ayrıca membran kalınlığı, membran porozitesi, membran por boyutu, por boyut dağılımı, membran yüzey kimyası ve membran modül geometrisi gibi membran özellikleri ve membran proses dizaynında MD enerji etkinliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilmektedir (Deshmukh vd.,2018) (El-Bourawi vd.,2006).

2.8.6 Oksidasyon

İleri oksidasyon prosesi, suda bulunan kirleticileri +2,8 oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikali gibi oksidant türler yüksek oranda ve etkili bir şekilde deşrede edebilmesi olarak tanımlanabilmektedir. Bu radikal kimyasal,fotokimyasal ve elektrokimyasal olarak üretilebilmektedir. Bununla birlikte aynı çözeltide hidrojen peroksitte mevcutsa oksidasyon gücü organik bileşiklerin tüm mineralizasyonunu daha hızlı ve çevresel olarak kabulünüde daha etkili bir hale getirmektedir (Valdez vd.,2012).

Güçlü bir oksidan olan hidrojen peroksit uzun yıllardır evsel ve endüstriyel atıksularda BOİ, COD, koku ve köpük giderimi için kullanılmaktadır. Diğer yaygın kullanılan düşük maliyetli oksidanlarla kıyaslandığında birçok avantaja sahiptir. Bu avantajlardan ilki sodyum perborat,potasyum hidroperoksisülfat gibi oksidantların hidrojen peroksitin kendisinden hazırlanmasıdır. Diğer biri ise hidrojen peroksitin aktif oksijen içeriğidir. Hidrojen peroksit %47 oranında aktif oksijene sahip iken güçlü bir oksitleyici olan ozon (O₃) %33,3 oranında aktif oksijene sahiptir. Ayrıca hidrojen peroksit; sodyum hipoklorit,nitrik asit ve sodyum hipobromit gibi oksidantlardan da daha yüksek aktif oksijen içeriğine sahiptir (Strukul,1992).

Bor gideriminde de kimyasal çökeltmeyle birlikte bir ön oksidant olarak kullanılabilen hidrojen peroksit ile borik asidin etkileşim denklemleri aşağıda verilmiştir.



Bu tepkimelerin devamında ise daha yüksek pH'larda (8-11), monoperoksodibrat adı verilen başka bir karmaşık formun üretileceği kanıtlanmıştır (Shih vd.,2013).



2.9 Literatür Araştırması

Özbey-Ünal vd., tarafından jeotermal sulardan hava boşluklu membran distilasyonu sistemi ile bor giderimi üzerine çalışılmıştır. Çalışmada 6 farklı membran kullanılmış ve besleme sıcaklığı ve hızı, soğutma suyu sıcaklığı ve hızı ve hava aralığı mesafesi gibi çalışma parametrelerinin süzüntü akısı ve tuz tutunumu performansları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Öncelikle 3 farklı tuzlu su (%0.1–1.5–3) ile sistem optimize edilmiştir. Daha sonra gerçek jeotermal su ile yapılan deneylerde tüm membranlar için minimum %99,5 bor giderim verimi elde edilmiştir. Sonuçlardaki süzüntü suyu bor miktarı tüm membranlar için <0,5 mg/L'nin altında bir değer almıştır.

Shih vd., tarafından oksidant ve metal tuzlarının kullanımı ile işleme tabi tuttukları okso-çöktürme (COP) prosesi ile bir çökelme işlemine kıyasla daha hafif koşullarda (oda sıcaklığı, pH 10 gerçekleşen bir çökelme işlemiyle bor giderimi yapmaya çalışılmıştır. Borik asit, metaborat, boraks ve perborat dahil olmak üzere seçilen bor bileşikleriyle oluşan 1000 mg/L B içerikli çözeltilerde kalsiyum klorür kullanılarak yapılan çöktürme işlemi ile perborat çözeltisinde %80 bor giderilmiştir. Daha sonra ise borik asidi ön bir işleme tabi tutmak için hidrojen peroksit ile kimyasal çökelme gerçekleştirilmiş ve bor giderimi %5 oranından daha azdan %80'e çıkarılmıştır. Ayrıca toprak alkali metallerinden bir olan baryum iyonu ile en verimli çökelti gerçekleştirilmiştir. Buna göre H₂O₂/B 1,5 Ba/B 1 oranında kullanılmasıyla bor giderim oranı ile %80'den %98,5 mertebesine çıkan bir bor giderim verimi elde edilmiştir. Bu işlem ile geleneksel çökelme yöntemiyle giderilmeyen bor için bu yöntem ile 15 ppm değerine ulaşılmıştır.

Sayiner vd., tarafından elektrokoagülasyonla bor gideriminin fizibilitesi üzerine çalışma yapılmıştır. Reaktörde eş zamanlı olarak alüminyum ve demir, katot ve anot malzemeleri olarak kullanılmıştır. 50 dk bekleme süresi altında (C₀ =100 ppm, CD = 30 mA cm⁻²), alüminyum elektrot tarafından %70 bor giderim verimi elde edilirken,

demir elektrot tarafından %62 bor giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca alüminyum ve demir elektrotlar için, pH 6 en iyi değer olarak seçilmiştir. Borun giderimi için de alüminyum en iyi anot olarak seçilmiştir. Bu deneyler bor giderimi için elektrokoagülasyon işleminin mevcut yoğunluğa, başlangıç konsantrasyonuna ve zamana bağlı olduğunu göstermiştir.

Çengeloğlu vd., tarafından yapılan çalışmada borun sulardan giderimi SWHR, BW-30 (FILMTEC) ve AG (GE Osmonics) membranları ile ters ozmoz (RO) tekniği kullanılarak incelenmiştir. pH ve besleme suyunun konsantrasyonunun ve işletme basıncının bor giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar bor gideriminin membran tipine, besleme suyunun pH'ına ve işletme basıncına bağlı olduğunu işaret etmektedir. Ayrıca sonuçlar bor gideriminin yalnızca pH 11 de etkili bir şekilde giderilebileceğini göstermiştir. En düşük süzüntü bor konsantrasyonu SWHR membranı kullanıldığında elde edilmiştir (%99'a yakın). Bütün membranlar için çalışma basıncının artmasıyla bor giderimi artmıştır.

Remy vd., tarafından yapılan çalışmada, endüstriyel bir duruma dayanarak 50g/L sülfirik asit ve 0,7 g/L bor içeren bir atıksuyun arıtımı için birçok yöntem denenmiştir ve toz kalsiyum hidroksit tarafından sülfirik asit ve borik asitin nötralize edilmesini içeren çöktürme prosesi önerilmiştir. Deneysel sonuçlar ile optimum koşullar altında (50 g/L 1 toz kalsiyum hidroksit, 90 °C sıcaklıkta ve 2 saat işlem süresi ile) çözeltide kalan bor miktarının 700 mg/L'den 50 mg/L'nin altına düşürüldüğünü göstermiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Kullanılan Atıksuların Özellikleri

ETİ Maden İşletmeleri Emet Bor İşletme Müdürlüğü sahasında oluşan bor içerikli suların arıtımı için yapılan laboratuvar ölçekli testlerde kullanılan su numuneleri temin noktaları yeni atık barajı, espey barajı sonrası ve gangam altı çıkışı şeklinde belirlenmiştir. Bu atıksuların özellikleri aşağıdaki çizelgede verilmektedir.

Çizelge 3.1 : Kullanılan atıksuların özellikleri.

Numune	Bulanıklık (NTU)	İletkenlik (mS/cm)	Bor (ppm)
Gangam Altı Çıkış	2.37	5.20	2795
Espey Barajı Sonrası	16.50	4.92	2598
Yeni Atık Barajı	9.50	7.56	6242

Çizelge 3.2 : Kullanılan atıksuların anyon değerleri (mg/L).

ANYONLAR						
Numune	Florür (F ⁻) mg/L	Klorür (Cl ⁻) mg/L	Nitrit (NO ₂ ⁻) mg/L	Nitrat (NO ₃ ⁻) mg/L	Sülfat (SO ₄ ²⁻) mg/L	Fosfat (PO ₄ ³⁻) mg/L
Gangam Altı Çıkış	3,6	125	<0,4	<0,4	2260	<0,8
Espey Barajı Sonrası	5,5	235	<0,4	<0,4	2570	<0,8
Yeni Atık Barajı	9,5	185	<0,4	<0,4	4500	<0,8

Çizelge 3.3 : Kullanılan atıksuların katyon değerleri (mg/L).

KATYONLAR						
Numune	Lityum (Li ⁺) mg/L	Sodyum (Na ⁺) mg/L	Amonyum (NH ₄ ⁺) mg/L	Potasyum (K ⁺) mg/L	Magnezyum (Mg ²⁺) mg/L	Kalsiyum (Ca ²⁺) mg/L
Gangam Altı Çıkış	3,5	185	<0,125	7,5	450	360
Espey Barajı Sonrası	4,2	165	<0,125	7,7	465	270
Yeni Atık Barajı	10,5	145	<0,125	41	750	550

3.2 Kullanılan Ticari Membranlar

Membran distilasyonu sisteminde vakum membran distilasyonu ve hava boşluklu membran distilasyonu sistemlerinin verimlerini karşılaştırmak için 4 farklı ticari membran kullanılmıştır. Bu membranlar; PP 0.20, PP 0.45, PTFE 0.22, PTFE 0.45 olup, PP ve PTFE ticari membranların markası Sterlitech'dir. Ticari membranlara ait özellikler tabloda verilmiştir.

Çizelge 3.4 : Ticari membranlara ait teknik özellikler.

Membran Adı	Gözenek Boyutu (μm)	Kalınlık (μm)	Hava Geçirimsiliği*	Su Giriş Basıncı (psi)	IPA Kabarcık Noktası (psi)
PP	0.20	110-125	-	-	56
PP	0.45	110-125	-	-	25
PTFE	0.22	102-152	0.2-0.4	>14.5	>20
PTFE	0.45	76-127	0.4-0.8	>11	>10

3.3 Kullanılan Deneysel Sistemler

3.3.1 Koagülasyon flokülasyon sistemi

Kimyasal ve oksidant kullanımı ile gerçekleşen koagülasyon-flokülasyon (jar testi) sistemi aşağıda verilen düzenekte gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 : Jar testi deney düzeneği.

3.3.1.1 Kimyasal kullanımı ile gerçekleştirilen jar testleri

Çıkış noktalarından temin edilen atıksulardan numuneler alınmış ve jar testleri farklı pH ayarlamaları yapılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra çözeltilere farklı

konsantrasyonlarda polialüminyum klorür (PACl) ve kireç dozlaması yapılmıştır. Çözeltiler oda koşullarında 5 dk süre ile 100 rpmde hızlı olarak ve 30 dk süre ile 30 rpmde yavaş olarak mekanik karıştırmaya tabi tutulmuştur. Çökelmenin tamamlanması için 30 dk beklendikten sonra çökelme sonrası iyon konsantrasyonlarının analizi IC ve ICPOES ile yapılmıştır.

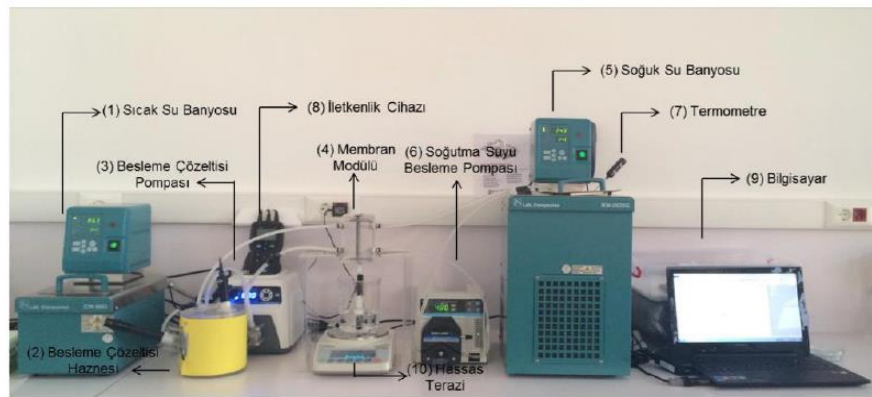
3.3.1.2 Oksidant kullanımı ile gerçekleşen jar testleri

Çıkış noktalarından temin edilen atıksulardan numuneler alınmış ve jar testleri pH 10'da gerçekleştirilmiştir. Atıksu çözeltilerindeki farklı H_2O_2/B oranları belirlenmiş, H_2O_2 eklenerek oksitleme yapılmış ve oksitlenmenin tamamlanması için 2 saat beklenilmiştir. Daha sonra çözeltilere farklı Ca/B ve Ba/B oranları olacak şekilde kalsiyum klorür ($CaCl_2$), baryum klorür ($BaCl_2$) ve kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) dozlaması yapılmıştır. Çözeltiler oda koşullarında 5 dk süre ile 100 rpmde hızlı olarak ve 30 dk süre ile 30 rpmde yavaş olarak mekanik karıştırmaya tabi tutulmuştur. Çökelmenin tamamlanması için 17 saat beklendikten sonra çökelme sonrası iyon konsantrasyonlarının analizi IC ve ICPOES ile yapılmıştır.

3.3.2 Membran distilasyonu sistemi

3.3.2.1 Hava boşluklu membran distilasyonu sistemi

Deneysel çalışmalarda kullanılan hava boşluklu membran distilasyonu sistemi düzeneği verilmiştir.



Şekil 3.2 : Hava boşluklu membran distilasyon sistemi.

Sisteme ait bileşenler aşağıda özetlenmiştir;

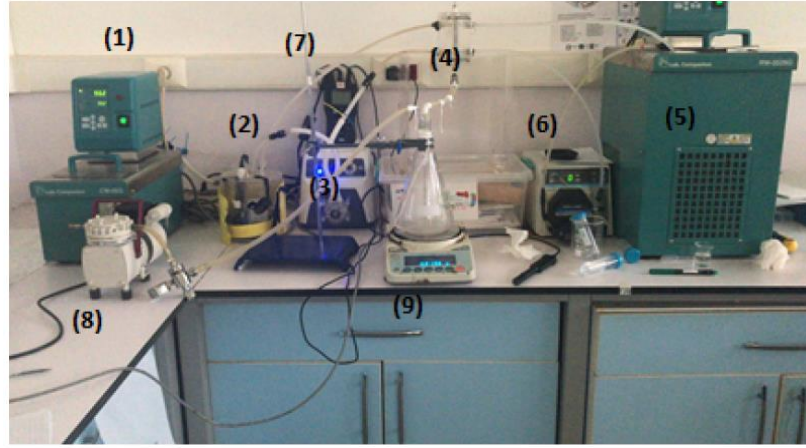
1. Sıcak su banyosu (Lab Companion CW-056)
2. Besleme çözeltisi haznesi (Hacim: 2 L)

3. Besleme çözeltisi besleme pompası (Masterflex L/S)
4. Membran modülü
5. Soğuk su banyosu (Lab Companion RW-05256)
6. Soğutma suyu besleme pompası (Masterflex L/S)
7. Termometre
8. İletkenlik cihazı(Hach Lange HQ40D)
9. Bilgisayar
10. Hassas Terazî

HBMD sistem düzeneği, membran modülünde sıcak besleme suyu, soğutma suyu ve süzüntü kısmı olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Membran modülünün sol kısmından besleme suyu geçirilmektedir. Eş zamanlı olarak membran modülünün sağ kısmından soğutma suyu geçirilmektedir. Ortadaki kısımda ise süzüntü suyu toplanmaktadır. Sistemde kullanılan ve hidrofobik özellik gösteren membranın aktif yüzeyi besleme suyuyla temas edecek şekilde yerleştirilmektedir. Bu sistemde hava boşluğu olarak 7 mm olacak şekilde dizayn edilen modüller kullanılmıştır. Aktif membran alanı 44.14 cm^2 'dir. Membran modülü sisteme dik bir şekilde yerleştirilerek süzüntü suyu elde edilmektedir. Su buharı, membran gözeneklerinden geçmekte ve soğutma suyu tarafında yer alan soğutucu plaka üzerinde yoğunlaşmaktadır. Daha sonra yoğunlaşan su ise yerçekimi etkisi ile süzüntü haznesinde toplanmaktadır. Soğutma suyunun ve besleme suyunun sıcaklıklarının sağlanması için sistemin iki tarafında sıcak ve soğuk su banyoları bulunmaktadır. Hassas terazi yardımıyla zamana bağlı akı hesaplaması, iletkenlik ve sıcaklık kontrolü yapılmaktadır.

3.3.2.2 Vakum membran distilasyonu

Deneylerde kullanılan vakum membran distilasyon düzeneği aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.3 : Vakum membran distilasyon düzeneği.

Sisteme ait bileşenler aşağıda özetlenmiştir;

1. Sıcak su banyosu (Lab Companion CW-056)
2. Besleme çözeltisi haznesi (Hacim: 2 L)
3. Besleme çözeltisi besleme pompası (Masterflex L/S)
4. Membran modülü
5. Soğuk su banyosu (Lab Companion RW-05256)
6. Soğutma suyu besleme pompası (Masterflex L/S)
7. İletkenlik cihazı(Hach Lange HQ40D)
8. Vakum Pompası (KNF N 026 1.2 AN 18)
9. Hassas Terazî

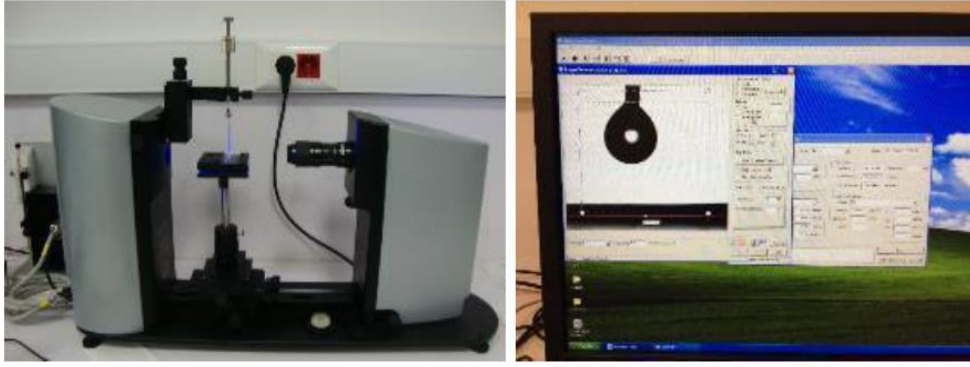
VMD sistemi de sıcak besleme akışı, soğuk su ve süzüntünün elde edildiği kısım olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Vakum membran distilasyonu sisteminde süzüntüyü elde edebilmek için süzöntü tarafından vakum pompasıyla vakum basıncı uygulanmaktadır. Bu tez kapsamında vakum membran distilasyonu sistemlerinde 0.02-0.04-0.06 ve 0.08 olmak üzere 4 ayrı basınç ile çalışılmıştır.

3.4 Membran Karakterizasyonu

3.4.1 Temas açısı ölçümleri

Moleküllerin bir kısmı suyun içinde çözünürken bir kısmı suyun içerisinde çözünmemektedir. Polar gruba sahip olan moleküller, su ile hidrojen bağı oluşturarak

suyun içerisinde çözünebilmektedirler. Bu tür moleküllere **hidrofilik** (suyu seven) adı verilmektedir. Apolar moleküller su içerisinde çözünmezler ve **hidrofobik** (sudana kaçan) olarak isimlendirilmektedirler. Bu tür moleküller su ile hidrojen bağı oluşturmamaları nedeniyle diğer hidrofobik moleküllerle etkileşime girmektedirler. Ticari membranların hidrofilik (su seven) ve hidrofobik (sudana kaçan) özelliklerinin belirlenmesi amacıyla KSV Attension marka Theta model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bu cihazda kullanılan yöntem belirli miktar kesilen membran yüzeyine saf su damlatılması yöntemini kapsamaktadır. Temas açısı ölçümleri ıslak membran yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Cihaz her bir membran numune için en az 5 ölçüm yapmaktadır. Ölçüm sonucunda cihazdan ortalama standart sapma ve damlatılan numune değerleri alınabilmektedir. Ölçümlerde kullanılan cihaz ve ölçüme numune hazırlama aşamaları verilmiştir.



Şekil 3.4 : Temas açısı ölçüm cihazı.

3.4.2 Membranların mekanik özelliklerinin karakterizasyonu

Bu yöntemde membranların mekanik özellikleri SII Nanotechnology DMS6100(200Hz) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihazda numune ölçümü yapılırken alınan numune iki çene veya sınırlayıcı eleman arasındaki bölüme yerleştirilmektedir. Bu uygulama; dönerek (tipik olarak ileri ve geri) ve lineer olarak (tipik olarak aşağı ve yukarı) hareket eden, frekansa (titreşim hızı) ve kuvvete (numuneye enerji girişi) sahip olan elektrik motorunun kullanımıyla gerçekleştirilmektedir. Cihazda ölçüm yapabilmek için kullanılan membran boyutları 1 cm en ve 2 cm boy olarak belirlenmiştir. Numunenin boyutları ve kalınlık değeri programa girilerek ölçüm yapılmaktadır. Ölçümün tamamlandığı nokta numunenin “kopma noktası” olarak adlandırılmaktadır.

Test sonucunda numunenin kopma noktasındaki kuvveti (N/mm^2), uzaması (%) ve Young modülü değerleri dikkate alınmaktadır. Ölçümde kullanılan cihaz Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



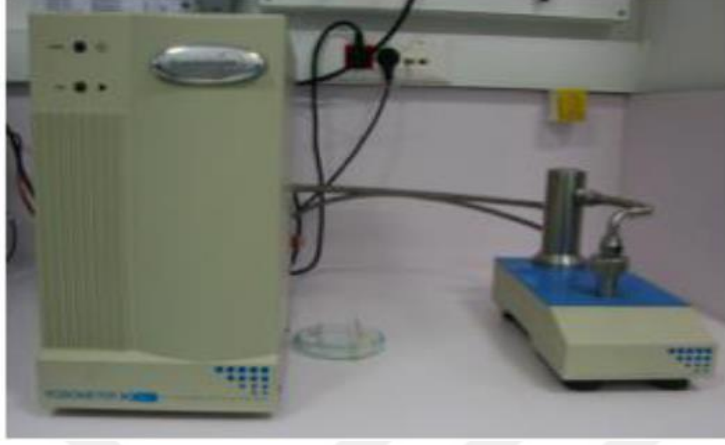
Şekil 3.5 : DMA ölçümü cihazı.

3.4.3 Porometre ve sıvı giriş basıncı (LEP) ölçümleri

Sıvının gözenek içinden akmaya başladığı kritik transmembran basıncına sıvı giriş basıncı (LEP) denilmektedir. Üretimi yapılan membranların gözenek çaplarının ölçülmesi ve sıvı giriş basıncının belirlenmesi için porometre ölçümü Quantachrome 3G Porometer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Quantachrome 3G Porometer kılcal akış porometresi aynı zamanda sıvı itme tekniği olarak da bilinen gaz basıncının nemlendirici sıvıyı numunenin gözeneklerinden uzaklaştırma tekniği ile çalışmaktadır. Membrandaki gözenekler sayesinde kolayca numunenin bir tarafından diğer tarafına doğru geçmektedir. Gözenek boşluklarındaki basınç gözenek çapıyla ters orantılıdır. Yani, daha büyük gözenekler kendisinden daha küçük gözeneklere göre daha düşük basınca ihtiyaç duymaktadırlar.

Sıvı giriş basıncı ölçümü yapılırken yine Quantachrome 3G Porometer cihazı kullanılmıştır. Ölçümler sırasında saf su kullanılmıştır. Bu deneyde, membran örneği porometrenin sızdırmaz haznesine yerleştirilmiş ve membranın aktif yüzeyine tamamen temas edecek şekilde hazneye 2-3 mL saf su ilave edilmiştir. Daha sonrasında hazne kapatılarak, hava membrandan geçinceye kadar hava basıncı dereceli bir şekilde arttırılmıştır. Bu giriş basıncında, gazın akış hızı sensörler aracılığıyla kaydedilmekte ve buna denk düşen basınç sıvı giriş basıncı olarak kaydedilmektedir.

Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Porometre ve sıvı giriş basıncı analizlerinde kullanılan cihaz Şekil 3.6’da gösterilmektedir.



Şekil 3.6 : Porometre analiz cihazı.

3.4.4 SEM analizleri

Membranların yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Ölçümde kullanılan cihaz FEI marka Quanta Feg 250 modelidir ve MEM-TEK (Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi)’te bulunmaktadır. Membran numuneleri ölçüm öncesinde saf su içerisinde muhafaza edilmektedir. Ancak, SEM cihazındaki numunelerin ölçümleri kuru ve ortam neminin çok az olduğu şartlarda gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle membran numuneleri saf su içerisinden çıkarılıp önce %30, devamında %60 ve %100 etanol/su karışımı içeren çözeltide yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ardından, numuneler cihaza özel numune hücrelerine yerleştirilerek yüzeyler Au-Pt ile belirli voltaj ve sürede kaplanmıştır. Au-Pt kaplama cihazı ve SEM cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.7 : SEM analiz cihazı.

3.5 Bor ve İyon Analizleri

3.5.1 Bor analizleri

Bor ölçümü Perkin Elmer marka ve Optima 7000 DV ICP cihazı ile yapılmıştır.

Ölçümlerde öncelikle, 1000 ppm'lik standart Bor çözeltisinden (Markası Inorganic Ventures) kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Hem kalibrasyon çözeltileri hem de numune seyreltmeleri %3'lük nitrik asit ile hazırlanmıştır. %3'lük nitrik asit çözeltisi ise Merck marka %65'lik konsantre HNO_3 ve ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

Ölçümlerde kalibrasyon noktaları: 0-1-2-4 ppm şeklindeyken bor dalga boyu ise 249.677 nm şeklinde kullanılmıştır. Her numune 3 tekrarlı okunmakta ve standart sapmalar kaydedilmektedir.



Şekil 3.8 : ICP cihazı.

3.5.2 İyon analizleri

İyon kromatografı, florür, klorür, nitrat, nitrit ve sülfat gibi majör anyonların yanı sıra lityum, sodyum, amonyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi majör katyonların konsantrasyonlarını ölçebilir. Bu çalışmada ICS-3000 iyon kromatografı kullanılmıştır. Çalışma mekanizması kısaca incelendiğinde; bir su numunesi anyon için bikarbonat, katyon için metansülfonik asit mobil fazıyla yapılan akışa enjekte edilir. Sonra bir dizi iyon değiştiriciden (koruyucu kolon ve ayırıcı kolon) geçirilir ve kolonlardan geçerken nispi afinitelerine göre ayrılır. Ayrılan iyonlar bir mikro membran baskılayıcıya (supresör) yönlendirilir. Baskılayıcıda, ayrılan anyonlar, yüksek iletken asit formlarına dönüştürülür ve karbonat-bikarbonat eluatı, zayıf iletken karbonik aside dönüştürülür. Asit formlarındaki ayırık anyonlar iletkenlik ile ölçülür. Katyonlarda tam tersi yönde bir süreç izlenir. Standartlarla hazırlanan kalibrasyonla

karşılaştırıldığında alıkonma süresine dayanarak tanımlanırlar. Miktarı ise tepe alanının ölçülmesi ile bulunur.



Şekil 3.9 : IC cihazı.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

4.1 Jar Testi Sistemi Performansı

4.1.1 Polialüminyum klorür (PACl) uygulamaları

Bu çalışmada çıkış noktalarından temin edilen atıksulardan belli miktarlarda alınıp polialüminyum klorür (PACl)'nin bor giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Atıksulara koagülant olarak farklı miktarlarda polialüminyum klorür (PACl) ilave edilmiş ve numunelerdeki ön arıtma gözlemlenmiştir. Bu çalışmalar öncelikle pH ayarlaması olmadan yapılmıştır. Daha sonra 5-10-11 ve 12 olmak üzere çeşitli pH değerlerinde çalışılmıştır.

4.1.1.1 pH ayarlaması yapılmadan uygulanan jar testi ile bor giderimi

Bu denemeler için çıkış noktalarından temin edilen atıksulardan belli miktarlarda alınıp polialüminyum klorür (PACl)'nin bor giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Farklı miktarlarda (3, 5 ve 10 mg/L) PACl ilave edilmiş, numunelerdeki ön arıtma gözlemlenmiştir. Bu denemeler bir sonraki aşamada pH ayarlaması yapılacak çalışmalar için ön bilgi edinmek ve kıyas yapabilmek için gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.1 : pH ayarlaması yapılmadan çöktürme sonrası bor giderim verimi.

	Gamgam Altı Çıkış	Espey Barajı Sonrası	Yeni Atık Barajı
Hamsu Bor Değeri (mg/L)	3008	1940	7113
PACl miktarı (mg/L)	Giderim Verimi (%)		
3	-	5,10	11,5
5	-	5,72	13,6
10	-	4,07	17,4
Başlangıç pH Değeri	6.00	6.80	3.29

Çizelge 4.2 : pH ayarlaması yapılmadan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

ANYONLAR												
PACl miktarı (mg/L)	Florür (F ⁻)		Klorür (Cl ⁻)		Nitrit (NO ₂ ⁻)		Nitrat (NO ₃ ⁻)		Sülfat (SO ₄ ²⁻)		Fosfat (PO ₄ ³⁻)	
3-5-10 mg/L	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	2,4	2,4	2,4	60,2	<0,1	<0,1	2,4	0,2	2,4	587,9	0,1	n.d.
	2,4	2,4	2,4	59,9	<0,1	<0,1	2,4	0,6	2,4	584,1	0,1	n.d.
	2,4	2,7	2,4	57,9	<0,1	<0,1	2,4	0,4	2,4	626,6	<0,02	n.d.
Espey	0,7	0,7	0,8	62,3	<0,1	<0,1	0,8	0,6	0,8	417,5	<0,02	n.d.
Barajı	0,7	0,7	0,8	62,0	<0,1	<0,1	0,8	0,6	0,8	413,8	<0,02	n.d.
Sonrası	0,7	0,7	0,8	62,1	<0,1	<0,1	0,8	0,5	0,8	419,5	<0,02	n.d.
Yeni Atık Barajı	12,5	13	12,5	1,6	<0,1	<0,1	12,5	1,2	12,5	>500	0,6	n.d.
	12,5	12,5	12,5	1,7	<0,1	<0,1	12,5	1,3	12,5	>500	0,6	n.d.
	12,5	12,2	12,5	11,1	<0,1	<0,1	12,5	1,2	12,5	>500	0,6	n.d.

Çizelge 4.3 : pH ayarlaması yapılmadan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).

KATYONLAR												
PACl miktarı (mg/L)	Lityum (Li ⁺)		Sodyum (Na ⁺)		Amonyum (NH ₄ ⁺)		Potasyum (K ⁺)		Magnezyum (Mg ²⁺)		Kalsiyum (Ca ²⁺)	
3-5-10 mg/L	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	2,4	0,9	2,4	34,3	2,4	1,8	2,4	1,0	2,4	127,7	2,4	136,5
	2,4	0,7	2,4	34,4	2,4	2,4	2,4	1,4	2,4	124,7	2,4	138,7
	2,4	1,0	2,4	34,4	2,4	1,9	2,4	1,4	2,4	134,4	2,4	132,7
Espey Barajı Sonrası	0,8	0,5	0,8	31,8	0,8	1,6	0,8	1,8	0,8	79,9	0,8	86,5
	0,8	0,4	0,8	32,5	0,8	2,8	0,8	1,9	0,8	80,6	0,8	103,8
	0,8	0,6	0,8	32,1	0,8	1,8	0,8	1,8	0,8	83,2	0,8	101,7
Yeni Atık Barajı	12,5	2,1	12,5	27,9	12,5	2,9	12,5	7,2	12,5	530,8	12,5	>140
	12,5	1,7	12,5	28,5	12,5	2,9	12,5	7,4	12,5	535,6	12,5	>140
	12,5	2,0	12,5	30,6	12,5	2,1	12,5	6,8	12,5	506,5	12,5	>140

Hiçbir pH düzenlemesi yapılmadan olan bu çalışmada Gamgam Altı Çıkış suyu için herhangi bir giderim olmazken, Espey Barajı Sonrası atıksuyu için ilave edilen PACl konsantrasyonu arttıkça verim düşmekte ve giderim verimi %5 seviyelerinde olmaktadır. Yeni Atık Barajı atıksuyu için ise kullanılan polialüminyum klorür (PACl)

konsantrasyonu arttıkça giderim verimi artmış fakat giderim verimi en fazla %17 civarına ulaşmıştır. Bütün veriler dikkate alındığında pH ayarlaması yapılmaksızın ve PACl (3-5-10 mg/L) kullanılarak yapılan jar testi sonucunda önemli derecede giderim verimi elde edilememiştir.

4.1.1.2 pH 5 iken uygulanan jar testi ile bor giderimi

pH düzenlemesi yapılmadan yürütülen deneylerde giderim verimi düşük seviyelerde kaldığı için aynı konsantrasyon seviyelerinde PACl (3-5-10 mg/L) kullanılarak ve pH değişimi yapılarak çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar çok fazla madde sarfiyatı olmaması açısından öncelikle düşük pH değerinde (pH=5) denenmiştir. Bu çalışmanın bor giderim sonuçları Çizelge 4.4'te gösterilirken diğer iyon konsantrasyonları Çizelge 4.5 ve 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 : pH 5 iken çöktürme sonrası bor giderim verimleri.

	Gangam Altı Çıkış	Espey Barajı Sonrası	Yeni Atık Barajı
Hamsu Bor Değeri (mg/L)	2348	2997	5865
PACl miktarı (mg/L) (pH=5)	Giderim Verimi (%)		
3	12,6	7,7	4,6
5	13,9	7,9	4,9
10	13,9	9,2	6,5

pH=5 iken polialüminyum klorür (PACl) (3-5-10 mg/L) uygulanan jar testi çalışmalarında, Gangam Altı Çıkış Suyunda bor giderim değeri artan PACl konsantrasyonu ile çok az miktarda artsa bile %14 civarında sonuçlara ulaşılmıştır. Espey Barajı Sonrası ve Yeni Atık Barajı atıksularında ise bor giderim verimi artan PACl konsantrasyonu ile artmış ve sırasıyla en yüksek giderim %9 ve %6 civarında değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.5 : pH 5 iken uygulanan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

ANYONLAR												
PACl miktarı (mg/L) 3-5-10 mg/L pH=5	Florür (F ⁻) mg/L		Klorür (Cl ⁻) mg/L		Nitrit (NO ₂ ⁻) mg/L		Nitrat (NO ₃ ⁻) mg/L		Sülfat (SO ₄ ²⁻) mg/L		Fosfat (PO ₄ ³⁻) mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	5,9	5,9	390	1193	<0,1	0,2	3,9	4,7	3228,3	3481,5	n.d.	n.d.
	5,9	7,4	390	649,9	0,4	<0,1	3,9	4,2	3228,3	3268,8	n.d.	n.d.
	5,9	5,9	390	646,2	<0,1	<0,1	3,9	4,6	3228,3	3138,5	n.d.	n.d.
Espey Barajı Sonrası	13,1	12,5	314	994,9	0,4	0,5	1,8	3,3	3757,4	3839,5	n.d.	n.d.
	13,1	12,8	314	985,1	0,4	<0,1	1,8	5,6	3757,4	3767,2	n.d.	n.d.
	13,1	13,7	314	834,2	0,4	0,4	1,8	2,6	3757,4	3567,8	n.d.	n.d.
Yeni Atık Barajı	66,4	61,4	85,5	129,2	0,5	0	10,1	9,5	9215,6	9376,2	n.d.	n.d.
	66,4	64,8	85,5	85,9	0,5	<0,1	10,1	9,7	9215,6	8770,6	n.d.	n.d.
	66,4	64,1	85,5	84,1	0,5	<0,1	10,1	8,4	9215,6	8514,4	n.d.	n.d.

Çizelge 4.6 : pH 5 iken uygulanan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).

KATYONLAR												
PACl miktarı (mg/L) 3-5-10 mg/L pH=5	Lityum (Li ⁺) mg/L		Sodyum (Na ⁺) mg/L		Amonyum (NH ₄ ⁺) mg/L		Potasyum (K ⁺) mg/L		Magnezyum (Mg ²⁺) mg/L		Kalsiyum (Ca ²⁺) mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	3,9	3,8	223,3	492,9	0,8	0,3	8,9	8,0	395,8	390,4	411,6	390,9
	3,9	3,8	223,3	271,8	0,8	0,4	8,9	8,8	395,8	438,1	411,6	418,5
	3,9	3,5	223,3	227,7	0,8	0,2	8,9	8,7	395,8	401,4	411,6	560,2
Espey Barajı Sonrası	5,1	4,6	195,6	264,3	0,5	0,5	6,2	5,6	535,6	524,6	401,0	387,5
	5,1	3,9	195,6	296,4	0,5	0,8	6,2	10,2	535,6	445,7	401,0	420,0
	5,1	5,0	195,6	191,8	0,5	0,5	6,2	6,1	535,6	529,4	401,0	391,6
Yeni Atık Barajı	14	9,9	194,2	385,3	1,4	1,3	42,1	39,9	1166,7	1242,7	127,4	205,6
	14	10,3	194,2	275,5	1,4	5,8	42,1	43,0	1166,7	1193	127,4	188,6
	14	10,1	194,2	297,2	1,4	1,2	42,1	39,6	1166,7	1184,3	127,4	169,0

4.1.1.3 pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda yapılan jar testi ile bor giderimi

Bor kimyasına bakıldığında borik asit pH 9-10 değerlerinde borat iyonuna dönüşmektedir. İyonların koagülantla birleşip çökmeleri daha kolay olduğu için pH 10

değerinde düşük konsantrasyonlarda (5-10-20 mg/L) PACl uygulaması yapılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları aşağıdaki tabloda ifade edilmiştir.

Çizelge 4.7 : pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda çöktürme sonrası bor giderim verimleri.

	Gamgam Altı Çıkış	Espey Barajı Sonrası	Yeni Atık Barajı
Hamsu Bor Değeri (mg/L B)	2994	2859	5749
PACl miktarı (mg/L) (pH=10)	Giderim Verimi (%)		
5	23,1	39,6	12,1
10	21,7	39,5	13,8
20	23,0	40	17,8

Çizelge 4.8 : pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

ANYONLAR												
PACl miktarı (mg/L)	Florür (F ⁻)		Klorür (Cl ⁻)		Nitrit (NO ₂ ⁻)		Nitrat (NO ₃ ⁻)		Sülfat (SO ₄ ²⁻)		Fosfat (PO ₄ ³⁻)	
5-10-20 mg/L	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
pH =10												
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	12,9	4,5	303,3	304,6	<0,4	<0,4	2,8	2,1	3571,1	3825,8	<0,8	<0,8
	12,9	4,4	303,3	287,2	<0,4	<0,4	2,8	1,3	3571,1	3496,5	<0,8	<0,8
	12,9	4,4	303,3	292,0	<0,4	<0,4	2,8	2,2	3571,1	3528,4	<0,8	<0,8
Espey Barajı	14,8	1,7	312,7	392,5	<0,4	<0,4	2,4	3,9	3646,2	3423,2	<0,8	<0,8
Sonrası	14,8	1,9	312,7	363,4	<0,4	<0,4	2,4	3,6	3646,2	3108,,6	<0,8	<0,8
	14,8	1,8	312,7	366,0	<0,4	<0,4	2,4	3,8	3646,2	3111,3	<0,8	<0,8
Yeni Atık Barajı	72,5	34,5	26,8	37,7	<0,4	<0,4	8,7	7,9	9618,9	8964,9	<0,8	<0,8
	72,5	29,0	26,8	57,5	<0,4	<0,4	8,7	7,0	9618,9	7988,0	<0,8	<0,8
	72,5	26,5	26,8	58,1	<0,4	<0,4	8,7	7,7	9618,9	8099,6	<0,8	<0,8

Bu çalışmalarda, en yüksek bor giderim verimi Espey Barajı Sonrası atıksuyunda görülmekte olup bu değer %40 mertebesindedir. Gamgam Altı Çıkış atıksuyunda ise en yüksek verim %23 mertebesinde iken, en yüksek bor muhtevasına sahip atıksu olan Yeni Atık Barajı atıksuyundaki bor giderimi %18 mertebesine ulaşmaktadır. Ham su pH'ı ayarlanırken Yeni Atık Barajı atıksuyunda daha fazla NaOH sarfiyatı olduğundan dolayı numune analiz sonucunda diğer sulara göre daha fazla Na⁺ bulundurmakta ve giderim veriminin düşük olma sebebinin bundan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.9 : pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).

KATYONLAR												
PACl miktarı (mg/L)	Lityum (Li ⁺)		Sodyum (Na ⁺)		Amonyum (NH ₄ ⁺)		Potasyum (K ⁺)		Magnezyum (Mg ²⁺)		Kalsiyum (Ca ²⁺)	
5-10-20 mg/L	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
pH =10												
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	4,5	4,7	192,9	4254,2	<0,125	<0,125	8,4	7,3	605,8	401,7	756,7	80,9
	4,5	3,7	192,9	4501,5	<0,125	<0,125	8,4	24,1	605,8	517,9	756,7	224,9
	4,5	3,8	192,9	4563,2	<0,125	<0,125	8,4	26,3	605,8	488,3	756,7	290,1
Espey Barajı Sonrası	4,7	2,9	196,3	3205,9	<0,125	<0,125	8,7	8,5	620,4	296,9	766,6	166,8
	4,7	2,8	196,3	3577,9	<0,125	<0,125	8,7	8,8	620,4	400,6	766,6	367,7
	4,7	2,8	196,3	3513,8	<0,125	<0,125	8,7	24,2	620,4	376,3	766,6	350,3
Yeni Atık Barajı	10,3	10,1	159,0	6017,4	<0,125	<0,125	41,4	60,2	1857,4	1448,1	120,3	38,2
	10,3	7,9	159,0	8009,4	<0,125	<0,125	41,4	73,6	1857,4	1270,4	120,3	43,4
	10,3	8,0	159,0	8961,2	<0,125	<0,125	41,4	78,4	1857,4	1087,9	120,3	50,3

4.1.1.4 pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda yapılan jar testi ile bor giderimi

Bu çalışmada bor kimyasına dayanılarak çalışılan pH 10 değerinde daha fazla koagülantın giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Bu sebeple pH 10 olacak şekilde pH düzenlemesi yapılmış ve 50-100-150 mg/L olacak şekilde ise polialüminyum klorür (PACl) koagülant olarak kullanılmıştır. Bu çalışmanın bor giderim sonuçları Çizelge 4.10'da gösterilirken diğer iyon konsantrasyonları Çizelge 4.11 ve 4.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.10 : pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda çöktürme sonrası bor giderimi.

	Gamgam Altı Çıkış	Espey Barajı Sonrası	Yeni Atık Barajı
Hamsu Bor Değeri (mg/L B)	2989	2892	6237
PACl miktarı (mg/L) (pH=10)	Giderim Verimi (%)		
50	24,5	21,2	24,7
100	26,0	24,3	27,7
150	29,6	27	31,6

Çizelge 4.11 : pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

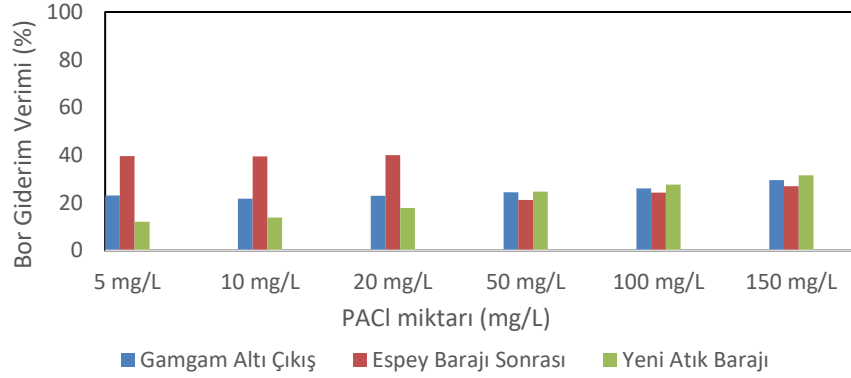
ANYONLAR													
PACl	Florür		Klorür		Nitrit		Nitrat		Sülfat		Fosfat		
miktarı	(F ⁻)		(Cl ⁻)		(NO ₂ ⁻)		(NO ₃ ⁻)		(SO ₄ ²⁻)		(PO ₄ ³⁻)		
(mg/L)	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		
50-100- 150 mg/L	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	
Gamgam	4,9	3,5	31,8	27,6	<0,10	<0,10	1,9	1,9	1238,5	899,9	<0,2	<0,2	
Altı Çıkış	4,9	7,8	31,8	30,9	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1238,5	1967,2	<0,2	<0,2	
	4,9	1,7	31,8	27,9	<0,10	<0,10	1,9	1,9	1238,5	467,1	<0,2	<0,2	
Espey	4,7	2,0	84,8	39,0	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	628,6	192,6	<0,2	<0,2	
Barajı	4,7	0,8	84,8	70,9	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	628,6	511,4	<0,2	<0,2	
Sonrası	4,7	0,4	84,8	43,4	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	628,6	225,8	<0,2	<0,2	
Yeni Atık	2,1	2,2	70,5	42,7	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	524,6	214,3	<0,2	<0,2	
Barajı	2,1	2,1	70,5	55,9	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	524,6	318,7	<0,2	<0,2	
	2,1	0,4	70,5	47,3	<0,10	<0,10	1,6	1,6	524,6	235,8	<0,2	<0,2	

Çizelge 4.12 : pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).

KATYONLAR													
PACl	Lityum		Sodyum		Amonyum		Potasyum		Magnezyum		Kalsiyum		
miktarı	(Li ⁺)		(Na ⁺)		(NH ₄ ⁺)		(K ⁺)		(Mg ²⁺)		(Ca ²⁺)		
(mg/L)	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		
50-100- 150 mg/L	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	
Gamgam	4,4	3,9	189,3	4106,8	<0,125	<0,125	9,9	36,2	318,8	641,5	246	56,8	
Altı Çıkış	4,4	3,8	189,3	3995,3	<0,125	<0,125	9,9	35,7	318,8	633,7	246	63,2	
	4,4	3,6	189,3	3845,3	<0,125	<0,125	9,9	34,2	318,8	613,9	246	70,4	
Espey	4,4	4,0	185,2	4104,4	<0,125	<0,125	8,1	36,1	317,5	633,0	234,2	59,2	
Barajı	4,4	3,8	185,2	4038,9	<0,125	<0,125	8,1	36,3	317,5	610,0	234,2	71,2	
Sonrası	4,4	3,6	185,2	3821,8	<0,125	<0,125	8,1	35,0	317,5	404,0	234,2	329,8	
Yeni	9,5	8,3	148,4	7929,0	<0,125	<0,125	41,6	97,5	687,4	1,4	32,1	1304,1	
Atık	9,5	7,9	148,4	7428,1	<0,125	<0,125	41,6	92,3	687,4	1,3	32,1	1236,0	
Barajı	9,5	7,6	148,4	7360,7	<0,125	<0,125	41,6	89,4	687,4	1,3	32,1	1171,1	

pH 10 durumu için düşük ve yüksek konsantrasyon değerleri karşılaştırıldığında (Şekil 4.1) yüksek konsantrasyondaki PACl'ün giderim verimine pozitif yönde önemli derecede bir katkı yapmadığı görülmektedir. Hatta Espey Barajı Sonrası atıksuyu için

uygulanan düşük konsantrasyon seviyelerinde PACl ile %40 mertebesine ulaşan bor giderim verimi yüksek konsantrasyon seviyelerindeki PACl ile %27'lere kadar düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.1 : Düşük ve yüksek konsantrasyon PACl uygulaması bor giderim verimi.

4.1.1.5 pH 11 ve 12 ve 5 mg/L PACl iken yapılan jar testi ile bor giderimi

pH 5 değerinden pH 10 değerine yükseldiğinde bor giderim verimi arttığı için pHı arttığı zaman bor giderimi üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla pH 11 ve pH 12 değerinde çalışmalar yapılmıştır. Sular pH 11 ve pH 12 değerine getirilirken önemli miktarda kimyasal madde harcanacağı için ve polialüminyum klorür (PACl) dozunun artmasıyla bor giderim veriminde önemli değişimler olmadığı için 5 mg/L PACl uygulanmıştır. Bu çalışmaya ait değerler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.13 : pH 11 ve 12 ve 5 mg/L PACl ile çöktürme sonrası bor giderimi.

	Gamgam Altı Çıkış	Espey Barajı Sonrası	Yeni Atık Barajı
Hamsu Bor Değeri (mg/L B)	3077	3024	6024
PACl miktarı (5 mg/L)	Giderim Verimi (%)		
pH=11	19,11	17,92	18,41
pH=12	18,07	18,19	16,35

Bu çalışmalara göre pH 11 ve pH 12 değerlerinde bütün atıksular için bor giderim verimi %18-19 mertebesinde olmaktadır. Ayrıca pH 10 değerinden pH 11 ve pH 12 değerine yükseltiğinde ise Gamgam Altı Çıkış ve Espey Barajı Sonrası atıksularında

bor giderim veriminde azalma meydana gelirken, Yeni Atık Barajı atıksuyu için çok önemli olmayan derecede bir artış meydana gelmiştir.

4.2.1 Kireç Uygulamaları

Bu çalışmada çıkış noktalarından temin edilen atıksulardan belli miktarlarda alınıp kirecin bor giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Atıksulara koagülant olarak farklı miktarlarda kireç ilave edilmiş ve numunelerdeki ön arıtma gözlemlenmiştir. Bu çalışmalar öncelikle pH ayarlaması olmadan yapılmıştır. Daha sonra pH=10 değerinde düşük ve yüksek konsantrasyonlarda çalışılmıştır.

4.2.1.1 pH ayarlaması yapılmadan uygulanan jar testi ile bor giderimi

Bu denemeler için çıkış noktalarından temin edilen atıksulardan belli miktarlarda alınıp kirecin bor giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Farklı miktarlarda (3, 5 ve 10 mg/L) kireç ilave edilmiş, numunelerdeki ön arıtma gözlemlenmiştir. Bu denemeler bir sonraki aşamada pH ayarlaması yapılacak olan kireçli çalışmalar için ön bilgi edinmek ve kıyas yapabilmek için gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.14 : pH ayarlaması yapılmadan çöktürme sonrası bor giderim verimi.

	Gamgam Altı Çıkış	Espey Barajı Sonrası	Yeni Atık Barajı
Hamsu Bor Değeri (mg/L B)	3008	1940	7113
Kireç miktarı (mg/L)	Giderim Verimi (%)		
3	3,0	7,7	19,3
5	5,7	12,6	27,6
10	2,5	7,6	14,53

Hiçbir pH düzenlemesi yapılmaksızın olan bu çalışmada Gamgam Altı Çıkış atıksuyu için en yüksek bor giderim verimi %6 mertebesinde olurken, Espey Barajı Sonrası atıksuyu için en yüksek bor giderim verimi %13 seviyelerinde olmaktadır. Yeni Atık Barajı atıksuyu için ise en yüksek giderim verimi en fazla %28 civarına ulaşmıştır. Tablo deki bütün verilere bakıldığında bütün sular için bor giderim verimi 5 mg/L kireç için en yüksek olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.15 : pH ayarlaması olmadan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

ANYONLAR												
Kireç miktarı (mg/L)	Florür (F ⁻)		Klorür (Cl ⁻)		Nitrit (NO ₂ ⁻)		Nitrat (NO ₃ ⁻)		Sülfat (SO ₄ ²⁻)		Fosfat (PO ₄ ³⁻)	
3-5-10 mg/L	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam	2,4	3,0	2,4	75,2	<0,10	<0,10	2,4	0,3	2,4	725,9	<0,02	<0,02
Altı Çıkış	2,4	2,4	2,4	62,3	<0,10	<0,10	2,4	0,2	2,4	584,2	<0,02	<0,02
	2,4	2,3	2,4	58,0	<0,10	<0,10	2,4	0,3	2,4	566,7	<0,02	<0,02
Espey	0,8	0,7	0,8	61,0	<0,10	<0,10	0,8	0,6	0,8	414,5	<0,02	<0,02
Barajı	0,8	0,8	0,8	64,5	<0,10	<0,10	0,8	0,6	0,8	413,5	<0,02	<0,02
Sonrası	0,8	0,7	0,8	61,0	<0,10	<0,10	0,8	0,6	0,8	414,5	<0,02	<0,02
Yeni Atık	12,5	1,9	12,5	48,6	<0,10	<0,10	12,5	0,2	12,5	469,5	0,1	n.d.
Barajı	12,5	15,3	12,5	2,2	<0,10	<0,10	12,5	1,5	12,5	1697,6	<0,02	n.d.
	12,5	15,3	12,5	2,1	<0,10	<0,10	12,5	1,5	12,5	1697,6	<0,02	n.d.

Çizelge 4.16 : pH ayarlaması olmadan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).

KATYONLAR												
Kireç miktarı (mg/L)	Lityum (Li ⁺)		Sodyum (Na ⁺)		Amonyum (NH ₄ ⁺)		Potasyum (K ⁺)		Magnezyum (Mg ²⁺)		Kalsiyum (Ca ²⁺)	
3-5-10 mg/L	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı	2,4	0,9	2,4	44,7	2,4	<0,125	2,4	2,0	2,4	152,5	2,4	179,0
Çıkış	2,4	1,1	2,4	36,1	2,4	1,4	2,4	1,1	2,4	127,2	2,4	138,2
	2,4	0,9	2,4	33,7	2,4	1,6	2,4	1,0	2,4	121,3	2,4	130,6
Espey Barajı	0,8	0,6	0,8	32,9	0,8	1,3	0,8	2,0	0,8	80,6	0,8	99,3
Sonrası	0,8	0,7	0,8	33,9	0,8	1,9	0,8	2,0	0,8	80,4	0,8	100,8
	0,8	0,5	0,8	31,7	0,8	2,2	0,8	1,9	0,8	80,1	0,8	98,0
Yeni Atık	12,5	0,8	12,5	28,1	12,5	1,4	12,5	1,0	12,5	106,3	12,5	106,1
Barajı	12,5	2,6	12,5	34,8	12,5	2,1	12,5	8,6	12,5	654,4	12,5	>140
	12,5	2,1	12,5	27,8	12,5	3,2	12,5	7,1	12,5	509,0	12,5	>140

4.2.1.2 pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda yapılan jar testi ile bor giderimi

Bor kimyasına bakıldığında borik asit pH 9-10 değerlerinde borat iyonuna dönüşmektedir. İyonların koagülanla birleşip çökmeleri daha kolay olduğu için pH 10 değerinde düşük konsantrasyonlarda (5-10-20 mg/L) kireç uygulaması yapılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları aşağıdaki Çizelge 4.17'de ifade edilmiştir.

Çizelge 4.17 : pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda çöktürme sonrası bor giderimi.

	Gamgam Altı Çıkış	Espey Barajı Sonrası	Yeni Atık Barajı
Hamsu Bor Değeri (mg/L B)	3077	3024	6024
Kireç miktarı (mg/L)	Giderim Verimi (%)		
5	20,8	19	26,4
10	19,2	19,7	25,2
20	24	23,6	17,0

Çizelge 4.18 : pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

ANYONLAR												
Kireç miktarı (mg/L)	Florür (F ⁻)		Klorür (Cl ⁻)		Nitrit (NO ₂ ⁻)		Nitrat (NO ₃ ⁻)		Sülfat (SO ₄ ²⁻)		Fosfat (PO ₄ ³⁻)	
5-10-20 mg/L	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	5,2	2,5	22,8	-	0,3	0,3	0,9	1,5	1216,3	-	<0,20	<0,2
	5,2	2,1	22,8	-	<0,10	<0,10	0,9	0,7	1216,3	-	<0,20	<0,2
	5,2	0,1	22,8	60,3	<0,10	<0,10	0,9	<0,1	1216,3	8,8	<0,20	<0,2
Espey Barajı Sonrası	2,3	2,2	64,1	-	0,3	0,3	<0,1	0,9	525,0	-	<0,20	<0,2
	2,3	1,7	64,1	-	<0,10	<0,10	<0,1	1,0	525,0	-	<0,20	<0,2
	2,3	3,0	64,1	-	0,3	0,3	<0,1	1,4	525,0	-	<0,20	<0,2
Yeni Atık Barajı	6,8	2,1	162,1	120,5	<0,10	<0,10	0,9	1,2	1721,7	-	<0,20	<0,2
	6,8	19,8	162,1	26,6	<0,10	<0,10	0,9	5,8	1721,7	-	<0,20	<0,2
	6,8	18,9	162,1	24,9	<0,10	<0,10	0,9	5,2	1721,7	-	<0,20	<0,2

Bu çalışmalarda, en yüksek bor giderim verimi Yeni Atık Barajı atıksuyunda görülmekte olup bu değer %26 mertebesinde. Gamgam Altı Çıkış suyunda ise en yüksek verim %24 mertebesinde iken, Espey Barajı Sonrası atıksuyu için en yüksek giderim verimi değeri %23,6 mertebesinde olmuştur. Bor içeriği bakımından yakın değerlere sahip olan Gamgam Altı Çıkış atıksuyu ve Espey Barajı sonrası atıksuyu için en yüksek bor giderim verimine 20 mg/L kireç değerinde ulaşılrken, en fazla miktarda

bor içeriğine sahip atıksu olan Yeni Atık Barajı için en yüksek bor giderim verimine 5 mg/L kireç miktarında ulaşılmıştır.

Çizelge 4.19 : pH 10 iken düşük konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).

KATYONLAR												
Kireç miktarı (mg/L)	Lityum (Li ⁺)		Sodyum (Na ⁺)		Amonyum (NH ₄ ⁺)		Potasyum (K ⁺)		Magnezyum (Mg ²⁺)		Kalsiyum (Ca ²⁺)	
5-10-20 mg/L	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam	4,3	4,2	184,1	-	<0,125	<0,125	3,4	-	329,9	298,2	226,3	25,3
Altı Çıkış	4,3	4,2	184,1	-	<0,125	<0,125	3,4	-	329,9	300,7	226,3	28,3
	4,3	4,2	184,1	-	<0,125	<0,125	3,4	-	329,9	282,9	226,3	12,8
Espey	4,3	4,3	184,9	-	<0,125	<0,125	6,3	33,4	333,3	304,9	225,0	13,9
Barajı	4,3	4,4	184,9	-	<0,125	<0,125	6,3	36,3	333,3	296,3	225,0	26,5
Sonrası	4,3	4,3	184,9	-	<0,125	<0,125	6,3	33,9	333,3	287,4	225,0	10,5
Yeni	9,4	9,0	146,6	-	<0,125	<0,125	39,7	-	917,0	1,7	49,5	-
Atık	9,4	9,0	146,6	-	<0,125	<0,125	39,7	-	917,0	1,8	49,5	-
Barajı	9,4	8,9	146,6	-	<0,125	<0,125	39,7	-	917,0	1,7	49,5	-

4.2.1.3 pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda yapılan jar testi ile bor giderimi

Bu çalışmada bor kimyasına dayanılarak çalışılan pH=10 değerinde daha fazla koagülantın giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Bu sebeple pH=10 olacak şekilde pH düzenlemesi yapılmış ve 50-100-150 mg/L olacak şekilde ise kireç koagülant olarak kullanılmıştır.

Çizelge 4.20 : pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda çöktürme sonrası bor giderimi.

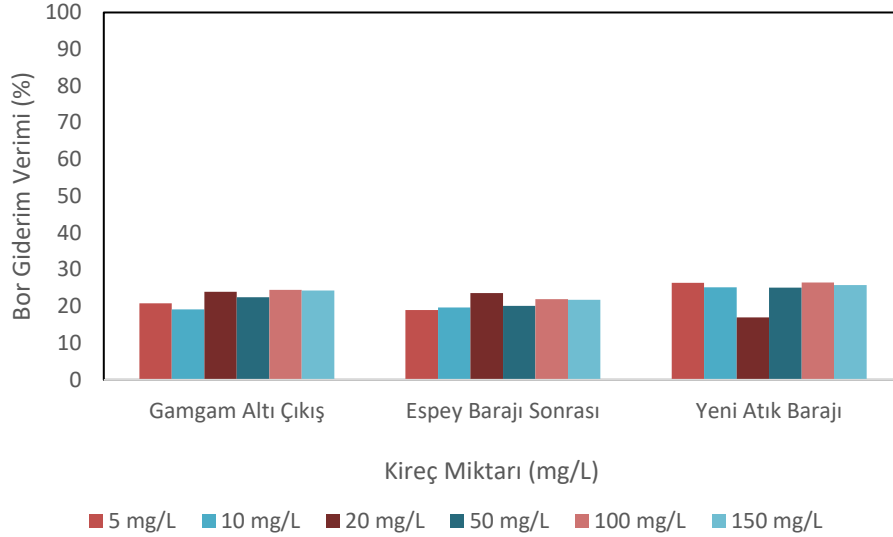
	Gamgam Altı Çıkış	Espey Barajı Sonrası	Yeni Atık Barajı
Hamsu Bor Değeri (mg/L B)	2989	2892	6237
Kireç miktarı (mg/L)	Giderim Verimi (%)		
50	22,5	20,1	25,1
100	24,5	22,0	26,5
150	24,3	21,8	25,8

Çizelge 4.21 : pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

ANYONLAR												
Kireç miktarı (mg/L)	Florür (F ⁻)		Klorür (Cl ⁻)		Nitrit (NO ₂ ⁻)		Nitrat (NO ₃ ⁻)		Sülfat (SO ₄ ²⁻)		Fosfat (PO ₄ ³⁻)	
50-100-150 mg/L	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam	4,9	1,3	31,8	27,3	<0,10	<0,10	1,3	1,3	1238,5	12,7	<0,2	<0,2
Altı Çıkış	4,9	1,9	31,8	27,3	<0,10	<0,10	5,0	5,0	1238,5	505,4	<0,2	<0,2
	4,9	5,9	31,8	28,2	<0,10	<0,10	<0,1	<0,1	1238,5	-	<0,2	<0,2
Espey	4,7	3,3	84,8	-	<0,10	<0,10	0,9	0,9	628,6	-	<0,2	<0,2
Barajı	4,7	0,2	84,8	37,4	<0,10	<0,10	<0,1	<0,1	628,6	150,6	<0,2	<0,2
Sonrası	4,7	1,3	84,8	84,3	<0,10	<0,10	<0,1	<0,1	628,6	670,3	<0,2	<0,2
Yeni Atık	2,1	2,0	70,5	55,9	<0,10	<0,10	<0,1	<0,1	524,6	336,3	<0,2	<0,2
Barajı	2,1	0,2	70,5	38,7	<0,10	<0,1	<0,1	<0,1	524,6	159,4	<0,2	<0,2
	2,1	2,4	70,5	53,8	<0,10	<0,1	<0,1	<0,1	524,6	347,8	<0,2	<0,2

Çizelge 4.22 : pH 10 iken yüksek konsantrasyonlarda çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).

KATYONLAR												
Kireç miktarı (mg/L)	Lityum (Li ⁺)		Sodyum (Na ⁺)		Amonyum (NH ₄ ⁺)		Potasyum (K ⁺)		Magnezyum (Mg ²⁺)		Kalsiyum (Ca ²⁺)	
50-100-150 mg/L	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam	4,4	4,1	189,3	-	2,4	2,4	9,9	-	318,8	272,8	246,0	38,4
Altı Çıkış	4,4	3,9	189,3	-	<0,12	<0,12	9,9	-	318,8	647,8	246,0	63,4
	4,4	4,0	189,3	-	<0,12	<0,12	9,9	-	318,8	282,8	246,0	62,9
Espey	4,4	4,1	185,2	-	<0,12	<0,12	8,1	40,0	317,5	-	234,2	62,2
Barajı	4,4	4,0	185,2	-	<0,12	<0,12	8,1	33,9	317,5	-	234,2	70,0
Sonrası	4,4	3,9	185,2	-	<0,12	<0,12	8,1	35,9	317,5	-	234,2	342
Yeni Atık	9,5	8,6	148,4	-	3,3	3,3	41,6	-	687,4	1,3	32,1	-
Barajı	9,5	8,3	148,4	<0,12	<0,12	3,3	41,6	-	687,4	1,5	32,1	-
	9,5	8,3	148,4	<0,12	<0,12	3,3	41,6	-	687,4	1,4	32,1	-



Şekil 4.2 : Düşük ve yüksek konsantrasyonlarda kireç kullanımı ile bor giderimi.

pH=10 durumu için düşük ve yüksek konsantrasyon değerleri karşılaştırıldığında yüksek konsantrasyondaki koagülant olarak kullanılan kirecin bor giderim verimine pozitif yönde önemli derecede bir katkı yapmadığı hatta bor giderim veriminin hemen hemen aynı değerlerde olduğu görülmektedir.

4.2 Oksidasyon Deneyleri Performansı

4.2.1 Hidrojen peroksit ile PACl uygulamaları

Çıkış noktalarından temin edilen atıksulardan 700mL alınmış ve hem kireç hemde PACl kullanıldığında en yüksek bor giderim verimine pH=10da ulaşıldığı için jar testleri pH 10'da gerçekleştirilmiştir. Atıksu cozeltilerindeki H_2O_2/B oranı 1 ve 3 olacak şekilde H_2O_2 eklenerek oksitleme yapılmış, oksitlenmenin tamamlanması için 2 saat beklenilmiştir. Daha sonra cozeltilere 100mg/L PACl dozlaması yapılmıştır. Elde edilen bor giderim verimleri (%) Çizelge 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.23 : Farklı H_2O_2/B oranlarında PACl uygulanması ile çöktürme sonrası bor giderimi.

	Gangam Altı Çıkış	Espey Barajı Sonrası	Yeni Atık Barajı
Hamsu Bor Değeri (mg/L B)	3348	3321	5795
PACl miktarı (100 mg/L)	Giderim Verimi (%)		
$H_2O_2/B = 1$	50,2	31,7	23,9
$H_2O_2/B = 3$	53,8	51,8	31,5

Sonuçlara bakıldığında, Gamgam Altı Çıkış atıksuyu için en yüksek bor giderim verimi %53,8 iken bu değer Espey Barajı Sonrası atıksuyu ve Yeni Atık Barajı atıksuyu için %51,8 ve %31,5 şeklinde olduğu görülmüştür. Ayrıca H₂O₂/B oranı arttıkça (1den 3e) bütün atıksular için bor giderim oranının arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.24 : Farklı H₂O₂/B oranlarında PACl uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

ANYONLAR												
PACl miktarı (mg/L)	Florür (F ⁻)		Klorür (Cl ⁻)		Nitrit (NO ₂ ⁻)		Nitrat (NO ₃ ⁻)		Sülfat (SO ₄ ²⁻)		Fosfat (PO ₄ ³⁻)	
100 mg/L	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam	2,2	0,3	155,5	169,9	<0,4	<0,4	1,2	<0,4	1083	384,1	4,5	<0,8
Altı Çıkış	2,2	<0,02	155,5	107,4	<0,4	<0,4	1,2	<0,4	1083	150,9	4,5	<0,8
Espey	3,2	0,9	239,2	142,9	<0,4	<0,4	2,2	<0,4	1909	444	<0,8	<0,8
Barajı Sonrası	3,2	0,1	239,2	117,7	<0,4	<0,4	2,2	<0,4	1909	164,4	<0,8	<0,8
Yeni Atık	13,8	6,2	156,0	130,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1673	1613,9	<0,8	<0,8
Barajı	13,8	4,3	156,0	140,9	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1673	1318,6	<0,8	<0,8

Çizelge 4.25 : Farklı H₂O₂/B oranlarında PACl uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).

KATYONLAR												
PACl miktarı (mg/L)	Lityum (Li ⁺)		Sodyum (Na ⁺)		Amonyum (NH ₄ ⁺)		Potasyum (K ⁺)		Magnezyum (Mg ²⁺)		Kalsiyum (Ca ²⁺)	
100 mg/L	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam	3,1	2,9	211,5	-	0,2	<0,125	8,1	11,7	130	-	150,7	-
Altı Çıkış	3,1	2,7	211,5	-	0,2	<0,125	8,1	9,4	130	414,6	150,7	151,6
Espey	3,1	3,9	209,0	-	0,2	<0,125	8,2	7,8	133,8	-	160	165,5
Barajı Sonrası	3,1	2,9	209,0	-	0,2	<0,125	8,2	10,4	133,8	86,1	160	191,9
Yeni Atık	9,2	7,6	149,9	-	1,5	<0,125	41,5	36,0	<0,25	-	2843,1	79,2
Barajı	9,2	6,4	149,9	-	1,5	<0,125	41,5	31,6	<0,25	<0,25	2843,1	-

4.2.2 Hidrojen peroksit ile baryum klorür (BaCl₂) uygulamaları

Bu çalışmada hidrojen peroksit ile oksidasyon ardından farklı ve etkili bir koagülant olan baryum klorürün (BaCl₂) bor giderim verimine etkisi incelenmiştir. Bunun için

pH=10 değerinde H_2O_2/B oranı 3 olacak şekilde H_2O_2 eklenerek oksitleme yapılmış, oksitlenmenin tamamlanması için 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra cozeltilere $Ba/B=1$ olacak şekilde $BaCl_2$ dozlaması yapılmıştır. Elde edilen Bor giderim verimleri (%) Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.26 : H_2O_2/B 3 ve Ba/B 1 olarak uygulanan çöktürme sonrası bor giderimi.

	Gangam Altı Çıkış	Espey Barajı Sonrası	Yeni Atık Barajı
Hamsu Bor Değeri (mg/L B)	2055	2737	5795
Kullanılan Oranlar (pH=10)	Giderim Verimi (%)		
$H_2O_2/B = 3$ ve $Ba/B=1$	98,8	88,5	99,5

Hidrojen peroksitle oksitleme sonrası baryum klorür kullanılma durumunda Gangam Altı Çıkış atıksuyunda bor giderimi % 98,8 iken Espey Barajı Sonrası atıksuyu ve Yeni Atık Barajı atıksuyu numunelerinde sırasıyla % 88,5 ve % 99,5 mertebesindeki büyük oranda bor giderimi olan sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.27 : H_2O_2/B 3 ve Ba/B 1 olarak uygulanan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

ANYONLAR												
$H_2O_2/B = 3$ ve $Ba/B=1$	Florür (Fl^-)		Klorür (Cl^-)		Nitrit (NO_2^-)		Nitrat (NO_3^-)		Sülfat (SO_4^{2-})		Fosfat (PO_4^{3-})	
	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gangam Altı Çıkış	2,2	2,4	155,5	-	<0,4	<0,4	1,2	<0,4	1083,7	267,8	4,5	<0,8
Espey Barajı Sonrası	3,2	0,4	239,2	-	<0,4	<0,4	2,2	<0,4	1909,8	186,1	<0,8	<0,8
Yeni Atık Barajı	13,8	3,7	156,0	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1673,3	283,6	<0,8	<0,8

Çizelge 4.28 : H₂O₂/B 3 ve Ba/B 1 olarak uygulanan çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).

KATYONLAR												
H ₂ O ₂ /B = 3 ve Ba/B=1	Lityum (Li ⁺) mg/L		Sodyum (Na ⁺) mg/L		Amonyum (NH ₄ ⁺) mg/L		Potasyum (K ⁺) mg/L		Magnezyum (Mg ²⁺) mg/L		Kalsiyum (Ca ²⁺) mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gangam Altı Çıkış	3,1	14,7	211,5	-	0,2	<0,125	8,1	-	130	191,5	150,7	163,1
Espey Barajı Sonrası	3,1	12,5	209,0	-	0,2	<0,125	8,2	-	133,8	219,9	160	132,9
Yeni Atık Barajı	9,2	25,1	149,9	-	1,5	<0,125	41,5	27,7	<0,25	<0,25	2843,1	1790,7

4.2.3 Hidrojen peroksit ile kalsiyum klorür (CaCl₂) uygulamaları

4.2.3.1 Ca/B oranı 1 iken değişik H₂O₂/B oranı ile yapılan uygulamalar

Bu çalışmada, tüm atıksular pH=10 değerinde ve Ca/B oranı 1 değerinde sabit tutularak 0,05-0,1-0,2-0,3-0,5-0,7-1 ve 3 olacak şekilde çeşitli H₂O₂/B oranlarında çalışmalar yapılmıştır ve bu çalışmalardaki bor giderim verimlerini incelenmiştir.

Çizelge 4.29 : Farklı H₂O₂/B oranlarında kalsiyum klorür uygulanması ile çöktürme sonrası bor giderimi.

	Gangam Altı Çıkış	Espey Barajı Sonrası	Yeni Atık Barajı
Hamsu Bor Değeri (mg/L B)	2055	2737	5795
Kullanılan Oranlar (pH=10 ve Ca/B=1)	Giderim Verimi (%)		
H ₂ O ₂ /B = 3	88,5	90,5	84
H ₂ O ₂ /B = 1	82,3	86,2	87,5
H ₂ O ₂ /B = 0,7	76,2	76,6	87,4
H ₂ O ₂ /B = 0,5	75,7	75,4	86
H ₂ O ₂ /B = 0,3	77,1	74,8	87,4
H ₂ O ₂ /B = 0,2	70,6	60,6	79,6
H ₂ O ₂ /B = 0,1	66,9	g.y	g.y
H ₂ O ₂ /B = 0,05	65,8	g.y	g.y

Bu çalışma sonuçlarına göre, pH ve Ca/B oranı sabitken H₂O₂/B oranı düştükçe verim düşmektedir. Fakat bu düşüş maliyette göze alındığında bir ön arıtım için çok önemli mertebelerde olmamaktadır. Gangam Altı Çıkış atıksuyu için H₂O₂/B oranı 0,05 olduğunda çökelme gözlenmiş ve bor giderim verimi %65,8 değerini almıştır. Fakat

Espey Barajı Sonrası ve Yeni Atık Barajı atıksuları için H_2O_2/B oranı oranı 0,05 olduğunda herhangi bir çökelme meydana gelmemiş yani süpernatant kısım oluşmamıştır. Dolayısıyla bor giderim verimi hesaplanamamıştır. Bu iki atıksu için bor gideriminin olduğu en düşük H_2O_2/B oranı 0,2 değeri olarak gözlenmiştir. Bu değerinde Espey Barajı Sonrası atıksuyu için bor giderim verimi %60,6 iken, Yeni Atık Barajında bu değer %79,6 şeklinde hesaplanmıştır.

Çizelge 4.30 : Farklı H_2O_2/B oranlarında kalsiyum klorür uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

ANYONLAR										
	Florür (F ⁻) mg/L		Klorür (Cl ⁻) mg/L		Nitrit (NO ₂ ⁻) mg/L		Nitrat (NO ₃ ⁻) mg/L		Sülfat (SO ₄ ²⁻) mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	<0,08	<0,08	164,2	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	912,1	453,4
	2,2	<0,02	155,4	-	<0,4	<0,4	1,	<0,4	1083,6	143,2
	<0,08	<0,08	9,28	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1707
	<0,08	<0,08	9,28	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	221,7
	<0,08	2,8	9,28	15,3	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	6976,5
	11	<0,08	359,7	1554,6	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	3093,7	212,5
	11	<0,08	359,7	4621,1	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	3093,7	1273,4
	11	<0,08	359,7	4880,7	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	3093,7	1937,3
	<0,08	<0,08	36,9	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	89,9	1824,1
	3,1	<0,02	239,1	-	<0,4	<0,4	2,1	<0,4	1909,7	175,7
Espey Barajı Sonrası	2,6	<0,08	187,7	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1707	-
	2,59	<0,08	187,7	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1707	148,5
	2,6	4,6	187,7	16,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1707,3	5,1
	1,1	<0,08	113,3	8617,9	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	585,8	926,2
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	<0,08	<0,08	35,8	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	114,9	-
	13,7	0,1	156	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1673,2	202,1
	<0,08	<0,08	346,3	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	2850	335
	<0,08	<0,08	346,3	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	2850	1460
Yeni Atık Barajı	<0,08	<0,08	346,4	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	2850,39	426,1
	11,5	3,4	46,8	46159,1	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1436,2	1288,3
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.

Çizelge 4.31 : Farklı H₂O₂/B oranlarında kalsiyum klorür uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).

KATYONLAR												
H ₂ O ₂ /B = 3												
H ₂ O ₂ /B = 1												
H ₂ O ₂ /B = 0,7												
H ₂ O ₂ /B = 0,5	Lityum (Li+) (mg/L)	Sodyum (Na+) (mg/L)	Amonyum (NH4+) (mg/L)	Potasyum (K+) (mg/L)	Magnezyum (Mg2+) (mg/L)	Kalsiyum (Ca2+) (mg/L)						
H ₂ O ₂ /B = 0,3												
H ₂ O ₂ /B = 0,2												
H ₂ O ₂ /B = 0,1												
H ₂ O ₂ /B = 0,05												
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	2,7	2,4	215	-	-	-	10,1	8,4	148,3	<0,125	273	-
	3,1	3	211,4	-	0,21	<0,12	8,13	12,9	130	-	150	-
	<0,4	1,93	706,9	-	0,4	<0,12	26,9	9	89,6	26,8	542	-
	<0,4	1,94	706,9	-	0,4	<0,12	26,9	7,9	89,57	40,9	542	-
	<0,4	2,32	706,9	-	0,43							
	4,1	2,3	191,3	4392	<0,125	<0,12	6,3	9,1	279,9	119,4	185	1038
	4,1	<0,02	191,3	4306	<0,125	<0,12	6,3	6,3	279,9	121,4	185	9023
	4,1	<0,02	191,3	4939	<0,125	<0,12	6,3	6,3	279,9	169,8	185	8793
	3,8	2,9	191,2	-	-	-	6,4	9,9	196,5	-	210	-
	3	3,9	209	-	0,24	<0,12	8,21	8,5	133,8	-	159	-
Espey Barajı Sonrası	3,5	2,33	226,6	-	<0,125	<0,12	9,3	7,7	114	67,3	182	-
	3,5	2,26	226,6	-	<0,125	<0,12	9,4	7,7	114	57,8	182	-
	<0,4	1,94	706,9	-	0,4	<0,12	26,9	7,9	89,57	40,5	542	-
	3,0	2,3	223,6	4223	<0,125	<0,12	8,6	7,9	224,7	143,5	221	7848
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
Yeni Atık Barajı	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	9,0	4,5	176,9	-	-	-	43,5	26,6	0,4	-	3170	-
	9,1	7,9	149,8	-	1,45	<0,12	41,46	36,9	<0,25	-	2843	-
	9,8	<0,4	152,8	-	0,8	<0,12	42,4	36,5	536	129	28,87	-
	9,8	<0,4	152,8	-	0,83	<0,12	42,4	36,7	536	121	28,8	-
	9,8	<0,4	152,8	-	0,8	<0,12	42,4	36,7	536	121	28,8	-
	9,2	8,1	151,6	10032	<0,125	<0,12	42	32,6	0,5	232,3	2959	11818
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.

4.2.3.2 H₂O₂/B oranı 0,2 ve değişik pH ve Ca/B oranında yapılan uygulamalar

Bu çalışmada, bir önceki deneylerde bütün atıksularda gözlemlenen en küçük H₂O₂/B oranı olan 0,2 değeri sabit tutularak daha az madde sarfiyatı yapabilmek için pH ve Ca/B oranını azaltılmış, pH=8,5-10 ve Ca/B oranı 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5 olacak şekilde değişik pH ve Ca/B oranlarında denemeler yapılmıştır.

Çizelge 4.32 : Farklı Ca/B ve pH oranlarında H₂O₂/B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası bor giderimi.

Gamgam Altı Çıkış		Espey Barajı Sonrası		Yeni Atık Barajı		
Hamsu Bor Değerleri (mg/L B)	3432		2599		6219	
Giderim Verimi (%)						
Ca/B oranları	pH=8,5	pH=10	pH=8,5	pH=10	pH=8,5	pH=10
0,5	41,8	73,5	33,4	60,6	52,9	79,8
0,4	51,1	71,1	40,1	ç.y.	11,2	84,5
0,3	55,6	70,7	52,2	63,2	57,9	81,6
0,2	52,3	62,3	55	54,5	-	66,9
0,1	46,7	41,6	41	37,7	45,6	44,9

Çizelge 4.33 : Farklı Ca/B, pH 8,5 ve H₂O₂/B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

ANYONLAR								
Ca/B Oranları	Klorür (Cl ⁻) mg/L		Nitrit (NO ₂ ⁻) mg/L		Nitrat (NO ₃ ⁻) mg/L		Sülfat (SO ₄ ²⁻) mg/L	
0,5								
0,4								
0,3								
0,2								
0,1								
pH=8,5								
	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	248,6	8699,4	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	354,7	2302,4
	248,6	439,3	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	354,7	193,9
	248,6	5018	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	354,7	2243
	248,6	267,6	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	354,7	137,5
	248,6	375,3	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	354,7	300,6
	242,1	513,7	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	271	98,59
Espey Barajı Sonrası	242,1	645	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	271	270,9
	242,1	5294	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	271	2639
	242,1	3338	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	271	2541
	242,1	226,7	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	271	101,6

Çizelge 4.33 (devam): Farklı Ca/B, pH 8,5 ve H₂O₂/B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

ANYONLAR								
Ca/B Oranları	Klorür (Cl ⁻)		Nitrit (NO ₂ ⁻)		Nitrat (NO ₃ ⁻)		Sülfat (SO ₄ ²⁻)	
0,5								
0,4								
0,3								
0,2								
0,1								
pH=8,5								
	H	N	H	N	H	N	H	N
	228	547,1	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	472,7	144,9
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
Yeni Atık Barajı	222,8	2887	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	472,6	1153
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	222,8	254,2	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	472,6	155,1

Çizelge 4.34 : Farklı Ca/B, pH 8,5 ve H₂O₂/B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).

KATYONLAR										
Ca/B Oranları	Sodyum (Na ⁺) mg/L		Amonyum (NH ₄ ⁺) mg/L		Potasyum (K ⁺) mg/L		Magnezyum (Mg ²⁺) mg/L		Kalsiyum (Ca ²⁺) mg/L	
0,5										
0,4										
0,3										
0,2										
0,1										
pH=8,5										
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	232,7	2574	3,58	10,69	6,92	8,53	509,1	489,3	491,4	5815
	232,7	2556	3,58	<0,125	6,92	6,23	509,1	491,4	491,4	4314
	232,7	2781	3,58	2,94	6,92	8,04	509,1	487,3	491,4	2709
	232,7	2854	3,58	2,49	6,92	9,54	509,1	497,6	491,4	1548
	232,7	2929	3,58	6,07	6,92	6,49	509,1	620,5	491,4	698,8
Espey Barajı Sonrası	214,1	2036	2,50	2,91	8,41	10,07	417,6	428,4	472,2	5283
	214,1	1904	2,50	<0,125	8,41	8,45	417,6	416,3	472,2	3862
	214,1	513	2,50	3,04	8,41	7,34	417,6	91,28	472,2	504,2
	214,1	2447	2,50	20,02	8,41	13,76	417,6	418	472,2	1635
	214,1	886,6	2,50	<0,125	8,41	9,58	417,6	137,9	472,2	174,9
Yeni Atık Barajı	151,3	5702	12,10	1,45	39,55	49,15	859,8	818,8	61,30	5380
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	151,3	5665	12,10	3,46	39,55	37,44	859,8	785,7	61,30	2243
	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y
	151,3	1057	12,10	5,49	39,55	10,79	859,8	68,70	61,30	40,80

Tüm atıksular için pH=8,5 ve pH=10 değerlerinde bor giderim verimi Ca/B miktarı azaldıkça azalmaktadır. Çünkü flok yapmayı sağlayan koagülant maddesi azaldıkça daha az flok oluşmakta ve aynı oranda da çökme miktarı azalmaktadır. Aynı Ca/B oranında pH=10 değerinde pH=8,5 değerine indirildiğinde ise bor kimyası gereğince

pH=8,5 da pH=10 değerine göre bor daha çok molekül formunda olduğu için flok oluşturma yine azalmakta ve dolayısıyla genel olarak bor giderim verimide azalmaktadır. Bu çalışmada Ca/B oranının en az olduğu 0,1 değeri için tüm atıksularda pH=8,5 ve pH=10 değerlerinde % 40 mertebelerinde bor giderim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 4.35 : Farklı Ca/B, pH 10 ve H₂O₂/B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

ANYONLAR												
Ca/B												
Oranları												
0,5	Florür		Klorür		Nitrit		Nitrat		Sülfat		Fosfat	
0,4	(F ⁻)		(Cl ⁻)		(NO ₂ ⁻)		(NO ₃ ⁻)		(SO ₄ ²⁻)		(PO ₄ ³⁻)	
0,3	(mg/L)		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
0,2												
0,1												
pH=10												
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	11	0,8	359,7	9353,3	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	3093,7	1670,8	<0,80	<0,8
	-	-	248,6	-	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	354,7	-	<0,80	<0,8
	-	-	248,6	340,7	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	354,7	171,6	<0,80	<0,8
	-	-	248,6	286,2	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	354,7	155,1	<0,80	<0,8
	-	-	248,6	2241	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	354,7	2794,4	<0,80	<0,8
1,1	0,7	113,3	7655,1	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	585,8	1809,5	<0,80	<0,8
Espey	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
Barajı	-	-	242,1	320,8	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	271	166,8	<0,80	<0,8
Sonrası	-	-	242,1	233,2	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	271	101	<0,80	<0,8
	-	-	242,1	1663,4	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	271	2268,9	<0,80	<0,8
11,5	2,1	46,8	20362,3	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	1436,2	2893,2	<0,80	<0,8
Yeni Atık	-	-	222,8	2118,3	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	472,7	888,1	<0,80	<0,8
Barajı	-	-	222,8	470,7	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	472,7	272,8	<0,80	<0,8
	-	-	222,8	7454,1	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	472,7	6390,3	<0,80	<0,8
	-	-	222,8	432,2	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	472,7	542,9	<0,80	<0,8

Çizelge 4.36 : Farklı Ca/B, pH 10 ve H₂O₂/B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).

KATYONLAR												
Ca/B												
Oranları												
0,5	Lityum	Sodyum	Amonyum	Potasyum	Magnezyum	Kalsiyum						
0,4	(Li ⁺)	(Na ⁺)	(NH4 ⁺)	(K ⁺)	(Mg ²⁺)	(Ca ²⁺)						
0,3	(mg/L)	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L						
0,2												
0,1												
pH=10												
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	4,1	2,6	191,3	4344,8	0,43	<0,12	6,3	10,4	279,9	153	185,2	3684,8
	-	-	232,7	-	3,6	-	6,9	-	509,1	-	491,4	-
	-	-	232,7	5415,3	3,6	<0,12	6,9	9,6	509,1	415,2	491,4	1270,2
	-	-	232,7	5188	3,6	<0,12	6,9	7,4	509,1	493,5	491,4	515,5
Espey Barajı Sonrası	-	-	232,7	5280,9	3,6	3,4	6,9	43,3	509,1	548,3	491,4	139,9
	3,0	2,6	223,6	4153,5	<0,12	<0,12	8,6	10,5	224,7	161,4	221,7	2383,2
	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y	ç.y
	-	-	214,1	4337,1	2,5	<0,12	8,4	9,0	417,6	318,6	472,2	1602,3
Yeni Atık Barajı	-	-	214,1	4398,2	2,5	4,4	8,4	9,2	417,6	327,8	472,2	688,3
	-	-	214,1	4628	2,5	3,5	8,4	13,4	417,6	433,5	472,2	371,1
	9,2	8,3	151,6	10052,4	0,83	<0,12	42	40,3	0,5	261,4	2959	1593,3
	-	-	151,3	10626,3	12,1	<0,125	39,6	26,8	859,8	566	61,3	1778,9
	-	-	151,3	10335,6	12,1	<0,125	39,6	37,3	859,8	603,8	61,3	883,7
	-	-	151,3	9921,9	12,1	<0,125	39,6	33,4	859,8	607,4	61,3	125,2
	-	-	151,3	9796,2	12,1	<0,125	39,6	34,4	859,8	<0,125	61,3	2587,8

4.2.4 Hidrojen peroksit ile kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) uygulamaları

Bu çalışma hidrojen peroksit ile oksitlemeden sonra koagülant eklenmesiyle çökeltme olacak şekilde sürdürülmüştür. Koagülant olarak kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) kullanılmıştır. Çeşitli H₂O₂/B oranı, Ca/B oranı ve pH değerlerinde çalışılarak uygun dozların belirlenmesi amaçlanmıştır.

4.2.4.1 H₂O₂/B oranı 3 ve Ca/B oranı 1 olan uygulamalar

Bu çalışmada H₂O₂/B oranı 3, Ca/B oranı 1 ve pH değeri 10 olacak şekilde çalışılmıştır. Bu deneyler kapsamında çalışılan en yüksek H₂O₂/B ve Ca/B oranında ve kalsiyum hidroksitin koagülant olarak kullanılması durumunda bor giderim veriminin ne kadar olacağı araştırılmıştır. Bu deneyin sonuçları Çizelge 4.37'de verilmiştir.

Çizelge 4.37 : H₂O₂/B 3 ve Ca/B 1 durumunda kalsiyum hidroksit uygulanması ile çöktürme sonrası bor giderimi.

	Gamgam Altı Çıkış	Espey Barajı Sonrası	Yeni Atık Barajı
Hamsu Bor Değeri (mg/L B)	3348	3321	5795
Kullanılan Oranlar (pH=10)	Giderim Verimi (%)		
H ₂ O ₂ /B = 3 ve Ca/B=1	65,0	64,8	46,8

Çizelge 4.38 : H₂O₂/B 3 ve Ca/B 1 durumunda kalsiyum hidroksit uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

ANYONLAR												
H ₂ O ₂ /B = 3 ve Ca/B=1	Florür (F ⁻)		Klorür (Cl ⁻)		Nitrit (NO ₂ ⁻)		Nitrat (NO ₃ ⁻)		Sülfat (SO ₄ ²⁻)		Fosfat (PO ₄ ³⁻)	
	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	2,2	0,7	155	172	<0,4	<0,4	1,2	<0,4	1083	726	4,5	<0,8
Espey Barajı Sonrası	3,2	0,7	239	256	<0,4	<0,4	2,2	<0,4	1909	1356	<0,8	<0,8
Yeni Atık Barajı	13,8	<0,2	156	92,	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1673	245	<0,8	<0,8

Çizelge 4.39 : H₂O₂/B 3 ve Ca/B 1 durumunda kalsiyum hidroksit uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).

KATYONLAR												
H ₂ O ₂ /B = 3 ve Ca/B=1	Lityum (Li ⁺)		Sodyum (Na ⁺)		Amonyum (NH ₄ ⁺)		Potasyum (K ⁺)		Magnezyum (Mg ²⁺)		Kalsiyum (Ca ²⁺)	
	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	3,1	2,6	211,5	-	0,2	<0,125	8,1	10,8	130	11	150,7	180,4
Espey Barajı Sonrası	3,1	2,7	209,0	-	0,2	<0,125	8,2	10,3	133,8	14,4	160	205,3
Yeni Atık Barajı	9,2	5,64	149,9	-	1,5	<0,125	41	34,87	<0,25	0,8	2843,1	547,8

Çizelge 4.37 incelendiğinde, H₂O₂/B oranı 3, Ca/B oranı 1 ve pH değeri 10 olduğu durum için Gamgam Altı Çıkış atıksuyu % 65 mertebesinde bor giderim verimi ile en fazla giderim olan atıksu olmuştur. Espey Barajı Sonrası atıksuyu ise % 64,8 bor giderim verimi ile hemen hemen aynı değere ulaşmıştır. Bu suların bor içerikleri ve karakterizasyonu benzer olduğu için bu sonuçlar tutarlılık göstermektedir. En fazla bor içeriğine sahip atıksu olan Yeni Atık Barajı atıksuyu için H₂O₂/B oranı 3, Ca/B oranı 1 ve pH değeri 10 olduğu durumda bor giderim verimi % 46,8 değerine ulaşmıştır.

4.2.4.2.H₂O₂/B oranı 0,2 ve değişik pH ve Ca/B oranında yapılan uygulamalar

Bu çalışmada, bir önceki deneylerde bütün atıksularda gözlemlenen en küçük H₂O₂/B oranı olan 0,2 değeri sabit tutularak daha az madde sarfıyatı yapabilmek için pH ve Ca/B oranını azaltılmış, pH=8,5-10 ve Ca/B oranı 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5 olacak şekilde değişik pH ve Ca/B oranlarında denemeler yapılmıştır. Koagülant olarak kalsiyum hidroksit kullanılmıştır. Bu deneysel çalışmaya ait sonuçlar Çizelge 4.40'da verilmiştir.

Çizelge 4.40 : Farklı Ca/B ve pH oranlarında H₂O₂/B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası bor giderimi.

	Gamgam Altı Çıkış		Espey Barajı Sonrası		Yeni Atık Barajı	
Hamsu Bor Değerleri (mg/L B)	3432		2599		6219	
	Giderim Verimi (%)					
Ca/B oranları	pH=8,5	pH=10	pH=8,5	pH=10	pH=8,5	pH=10
0,5	71,7	51,3	69,6	47,7	72,4	53,9
0,4	64,7	48,7	69,8	47,6	68,0	51,3
0,3	60,7	45,2	65,8	43,3	50,0	47,0
0,2	55,4	37,4	57,5	40,1	41,0	39,3
0,1	40,7	31,5	45,3	34,8	30,2	30,8

Tüm atıksular için pH=8,5 ve pH=10 değerlerinde bor giderim verimi Ca/B miktarı azaldıkça azalmaktadır. Çünkü flok yapmayı sağlayan koagülant maddesi azaldıkça daha az flok oluşmakta ve aynı oranda da çökme miktarı azalmaktadır. Aynı Ca/B oranında pH=10 değerinde pH=8,5 değerine indirildiğinde ise kireçteki sonucun aksine bor giderim verimi artmıştır. Bu çalışmada Ca/B oranının en az olduğu 0,1 değeri için tüm atıksularda pH=8,5 ve pH=10 değerlerinde % 30-40 mertebelerinde bor giderim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 4.41 : Farklı Ca/B ve pH oranlarında H₂O₂/B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (anyonlar).

ANYONLAR										
Ca/B Oranları										
0,5	Klorür		Nitrit		Nitrat		Sülfat		Fosfat	
0,4	(Cl ⁻)		(NO ₂ ⁻)		(NO ₃ ⁻)		(SO ₄ ²⁻)		(PO ₄ ³⁻)	
0,3	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
0,2										
0,1										
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	248,6	261,1	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	354,7	367,4	<0,80	<0,80
	248,6	470,1	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	354,7	2224,4	<0,80	<0,80
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	248,6	232,7	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	354,7	189,6	<0,80	<0,80
	248,6	442,6	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	354,7	2203,8	<0,80	<0,80
Espey Barajı Sonrası	242,1	314,9	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	271	698,2	<0,80	<0,80
	242,1	264,8	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	271	393,4	<0,80	<0,80
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	242,1	307,5	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	271	717,7	<0,80	<0,80
	242,1	279,2	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	271	591,3	<0,80	<0,80
Yeni Atık Barajı	222,8	259,7	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	472,2	5543,7	<0,80	<0,80
	222,8	240,1	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	472,2	3765,8	<0,80	<0,80
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	222,8	227,1	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	472,2	1330,4	<0,80	<0,80
	222,8	238,1	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	472,2	5497,9	<0,80	<0,80

Çizelge 4.42 : Farklı Ca/B ve pH oranlarında H₂O₂/B 0,2 uygulanması ile çöktürme sonrası iyon konsantrasyonları (katyonlar).

KATYONLAR										
Ca/B Oranları	Sodyum		Amonyum		Potasyum		Magnezyum		Kalsiyum	
0,5	(Na ⁺)		(NH ₄ ⁺)		(K ⁺)		(Mg ²⁺)		(Ca ²⁺)	
0,4	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
0,3										
0,2										
0,1										
	H	N	H	N	H	N	H	N	H	N
Gamgam Altı Çıkış	232,7	5452,7	3,6	7,2	6,9	7,8	509,1	6,3	491,4	1713,1
	232,7	5379,7	3,6	<0,12	6,9	7,2	509,1	69,8	491,4	1228
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	232,7	5737,5	3,6	<0,12	6,9	11,2	509,1	7,1	491,4	875,4
	232,7	5218,7	3,6	<0,12	6,9	8,8	509,1	599,2	491,4	259
Espey Barajı Sonrası	214,1	4176	2,5	<0,12	8,4	10,1	417,6	<0,12	472,2	2422,3
	214,1	4042,4	2,5	<0,12	8,4	10,3	417,6	2,4	491,4	2247,2
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	214,1	4123,2	2,5	<0,12	8,4	11,3	417,6	7,1	472,2	1642,5
	214,1	4263,5	2,5	<0,12	8,4	12,8	417,6	90,4	472,2	376,4
Yeni Atık Barajı	151,3	10278,3	12,1	<0,12	39,6	42,8	859,8	<0,12	61,3	1721,5
	151,3	9710,8	12,1	<0,12	39,6	41,4	859,8	1,6	61,3	1527,8
	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.	ç.y.
	151,3	10356,6	12,1	2,0	39,6	42,5	859,8	19,9	61,3	780,2
	151,3	9558,3	12,1	3,1	39,6	37,1	859,8	768	61,3	128,2

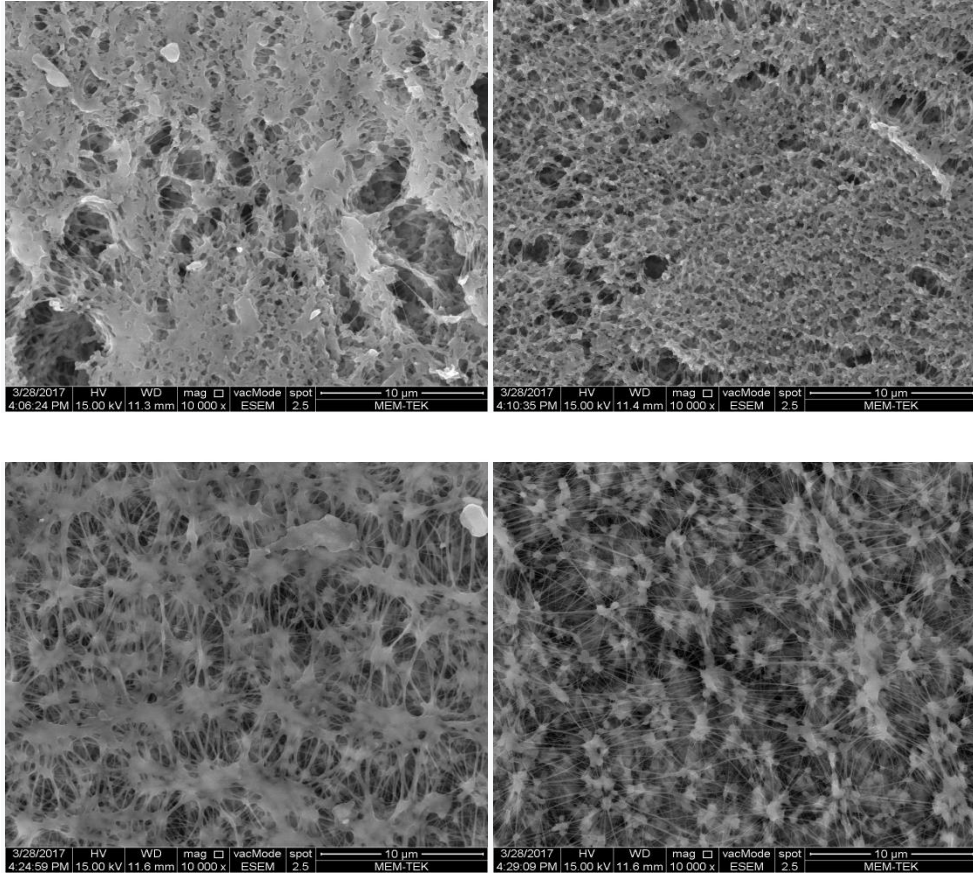
4.3 Membran İle Yapılan Çalışmalar

4.3.1 Karakterizasyon çalışmaları

4.3.1.1 SEM analizi sonuçları

Sentetik tuzlu su ve gerçek atıksu deneylerinin gerçekleştirilmesi sırasında kullanılan ticari membranların kullanılmadan önce SEM analizi görüntüleri verilmiştir. PTFE membranlar daha fibersi karmaşık bir yapıya sahipken, PP membranlarda yüzey gözenekleri net bir şekilde görülmektedir. Aynı zamanda PP membranların gözenekliliği daha yüksek bir membran yüzeyine sahip olduğu görülmektedir. Daha

sonraki çalışmalarda da ifade edilebileceği gibi bu morfoloji farklılığı filtrasyon performansını doğrudan etkilemektedir.



Şekil 4.3 : Ticari membranlara ait SEM analizi
(PP0.22-PP0.45-PTFE 0.20-PTFE0.45).

4.3.1.2 Temas açısı ölçüm sonuçları

Deneylerde kullanılan ticari membranların temas açısı ölçümleri Çizelge 4.43'de verilmiştir. Temas açısı ölçümleri ıslak ve kuru olarak 2 çeşit olarak hazırlanmış membran örneklerinde gerçekleştirilmiştir. Temas açısı membranın hidrofilik yada hidrofobikliğin bir yansımasıdır. Temas açısı değeri ne kadar büyük ise membran o kadar hidrofobik olur. Bu da, membranda gözenek boyutu ve gözenek yoğunluğu aynı ise daha düşük membran geçirgenliğine yol açmaktadır. Kuru temas açıları incelendiğinde PP ve PTFE membranlarının temas açılarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca, aynı tip polimerler için daha düşük gözenek çapına sahip membranların az da olsa bir miktar daha yüksek temas açısına sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.43 : Ticari membranlara ait kuru ve ıslak temas açıları.

Membran Adı	Kuru Temas Açısı (°)	Islak Temas Açısı (°)
PP 0.20	127±0.31	107±0.26
PP 0.45	122±0.31	107±0.52
PTFE 0.22	130±0.38	113±0.17
PTFE 0.45	121±0.41	112±0.30

4.3.1.3 LEP sonuçları

Ticari membranlara LEP analiz sonuçları Çizelge 4.44'de verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde aynı materyal içeren membran gözenek boyutu 0.2 µm'den 0.45 µm'ye çıktığında temas açısı değerlerinin bir miktar düştüğü ve gözenek boyutu arttığından dolayı LEP değerlerinin bir miktar düştüğü gözlenmiştir. Membran distilasyonu sisteminde membranın ıslanmasını önlemek ve membran distilasyonu işleminin kararlılığını sağlamak için uygulanan membran içi basıncının LEP değerinden düşük olması gerekmektedir.

Çizelge 4.44 : Ticari membranlara ait LEP sonuçları.

Membran Adı	Sıvı Giriş Basıncı (kPa)
PP 0.20	69,5
PP 0.45	67,2
PTFE 0.22	69,6
PTFE 0.45	62,6

4.3.2 HBMD ve VMD sistemlerinin performansı

4.3.2.1 Optimizasyon çalışmaları

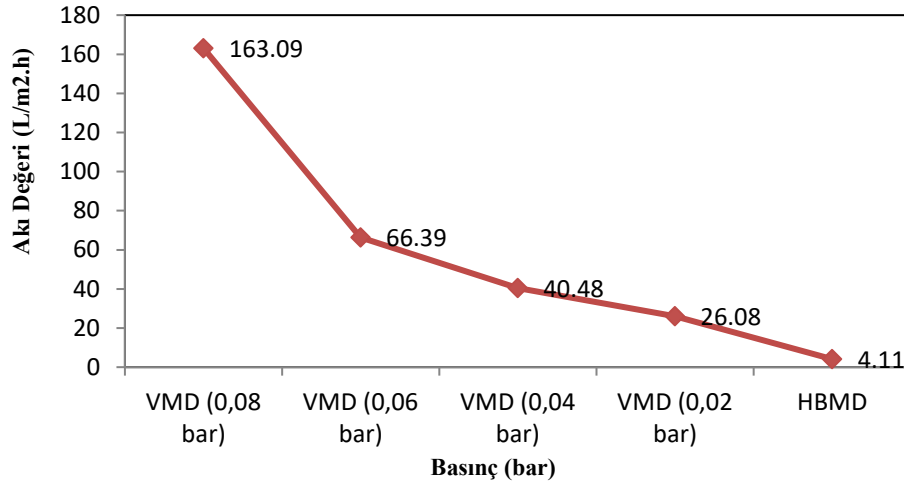
115Y610 kodlu “Jeotermal Sulardan Bor Giderimi için Yenilikçi Hidrofobik Membranların Üretilmesi ve Geliştirilecek Farklı Membran Distilasyonu Konfigürasyonlarında Uygulanması” projesi kapsamında daha önce yapılan optimizasyon çalışmalarında aşağıdaki tabloda verilen değerler optimum olarak seçilmiş ve bu tez kapsamında da bu değerler kullanılmıştır (Gezmiş Yavuz,2018).

Çizelge 4.45 : Optimizasyon sonuçları.

Membran Tipi	Besleme Suyu Sıcaklığı (°C)	Soğutma Suyu Sıcaklığı (°C)	Besleme Suyu Akış Hızı (L/dk)	Hava Boşluğu Mesafesi (mm)	Soğutma Suyu Akış Hızı (mL/dk)	VMD Sisteminde Kullanılan Basınçlar (bar)
PP 0.22	70	20	1.4	7	480	0.02-0.04.0.06-0.08
PP 0.45	70	20	1.4	7	480	0.02-0.04.0.06-0.08
PTFE 0.20	70	20	1.4	7	480	0.02-0.04.0.06-0.08
PTFE 0.45	70	20	1.4	7	480	0.02-0.04.0.06-0.08

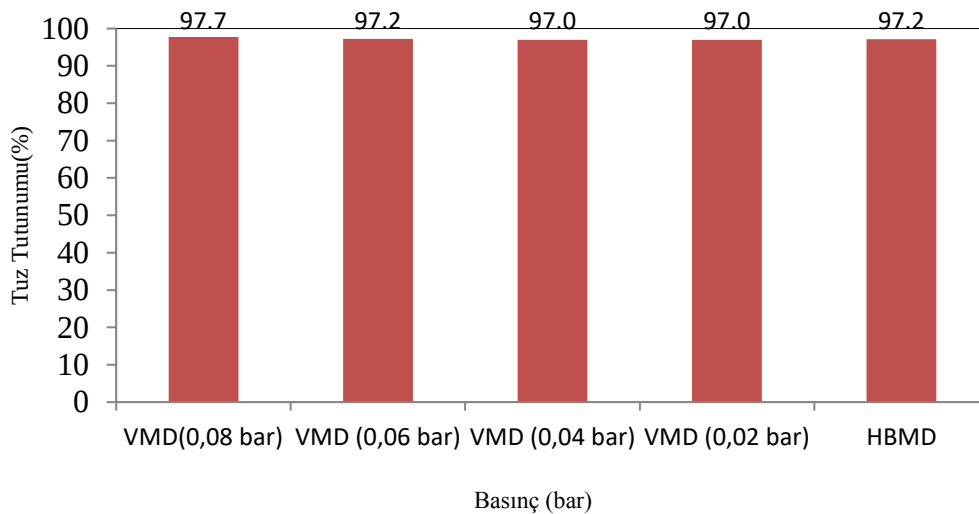
4.3.2.2 0.45 PTFE ile tuzlu su (%1 NaCl) çalışması

Gerçek atıksu deneylerine geçmeden önce 0.45 μm gözenek boyutuna sahip ticari PTFE membranı ile vakum membran distilasyonu ve hava boşluklu membran distilasyonu sistemlerinin optimizasyonu sağlanması için çalıştırılmıştır.



Şekil 4.4 : PTFE 0.45 ile sentetiz tuzlu su akı-basınç grafiği.

Bu deneyde kütlece %1'lik sodyum klorür çözeltisi (NaCl) kullanılmıştır. Vakum membran distilasyonu sisteminde 0.08 barda 163,09 L/m²sa iken basınç düştükçe akı düşmekte ve 0,02 barda 26,08 L/m²sa değerini almaktadır. Hava boşluklu membran distilasyonu sisteminde ise 4,11 L/m²sa değerinde akı elde edilmiştir. VMD ve HBMD sistemi karşılaştırıldığında VMD sisteminde daha yüksek akı değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.5 : PTFE 0.45 ile sentetiz tuzlu su tuz tutunumu.

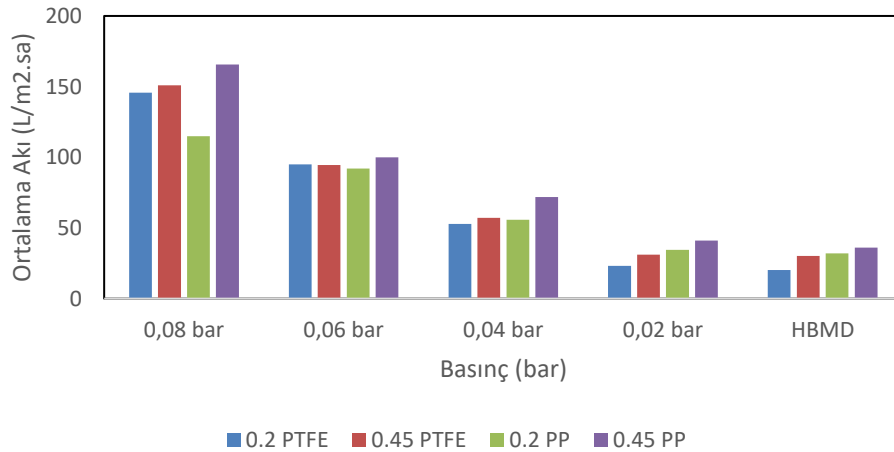
Bu deneyler boyunca tuz tutunumu için iletkenlik değerleri izlenmiştir. VMD ve HBMD sistemleri için tuz tutunumu % 95 değerinin üzerinde elde edilmiştir.

4.3.2.3 Ticari membranlar ile laboratuvar ölçekli HBMD düzeneğinde gerçekleştirilen filtrasyon deneyleri

Ticari membranlarla vakum membran distilasyonu sisteminde ve hava boşluklu membran distilasyonu sisteminde gerçek atıksular ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylere ait sonuçlar aşağıda herbir atıksu için verilmiştir.

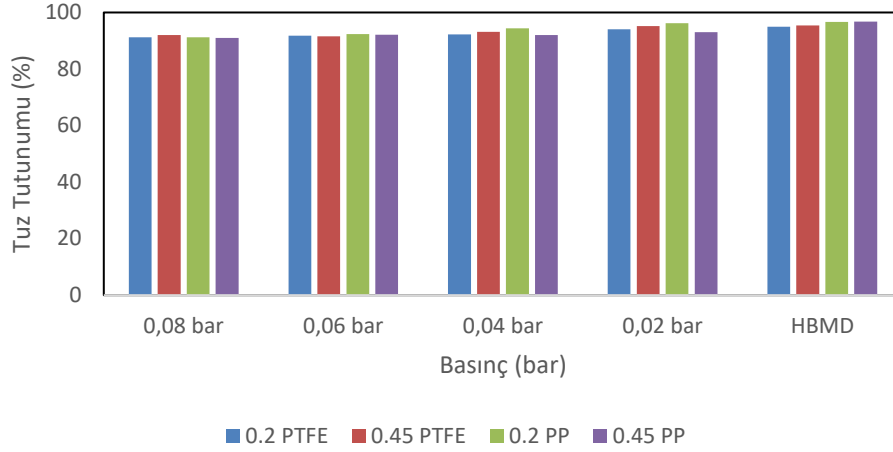
Gamgam altı çıkış atıksuyu

Gamgam Altı Çıkış atıksuyu ile vakum membran distilasyonu ve hava boşluklu membran distilasyonu sistemlerinde PP 0.22, PP 0.45, PTFE 0.20, PTFE 0.45 olmak üzere 4 farklı ticari membran ile çalışılmıştır. Bu çalışmaya ait sonuçlar aşağıdaki grafiklerde ifade edilmiştir.



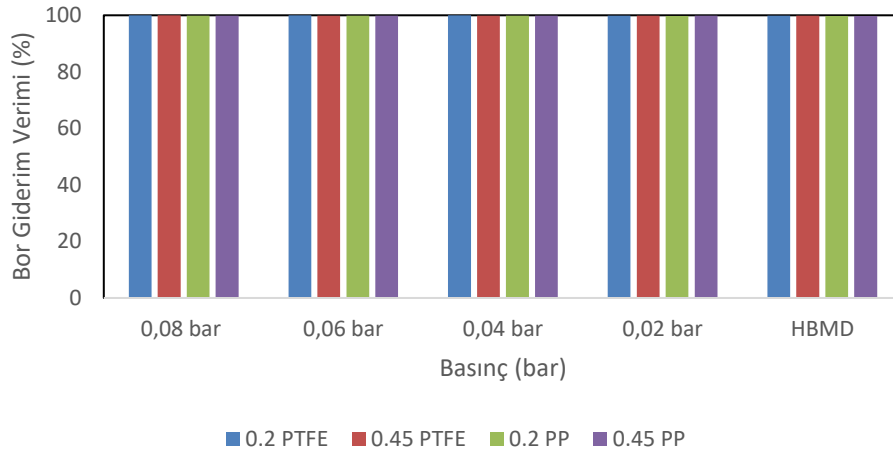
Şekil 4.6 : Gamgam altı çıkış suyu ortalama akı-basınç grafiği.

Şekil 4.6'da vakum membran distilasyonu sisteminde kullanılan 4 farklı basınç değerini (0.02-0.04-0.06-0.08) ve hava boşluklu membran distilasyonu sisteminde elde edilen akıları ifade etmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, hem VMD sisteminde hemde HBMD sisteminde en yüksek akı değerlerine PP membran ile ulaşıldığı görülmektedir. Ayrıca por çapı ve vakum basıncı arttıkça akı değerleri artmaktadır.



Şekil 4.7 : Gamgam altı çıkış suyu tutunumu-basınç grafiği.

DeneySEL çalışma sonucundaki tuz tutunumlarına bakıldığında, tuz tutunumunun % 90-95 değerlerinde değiştiği gözlenmiştir.

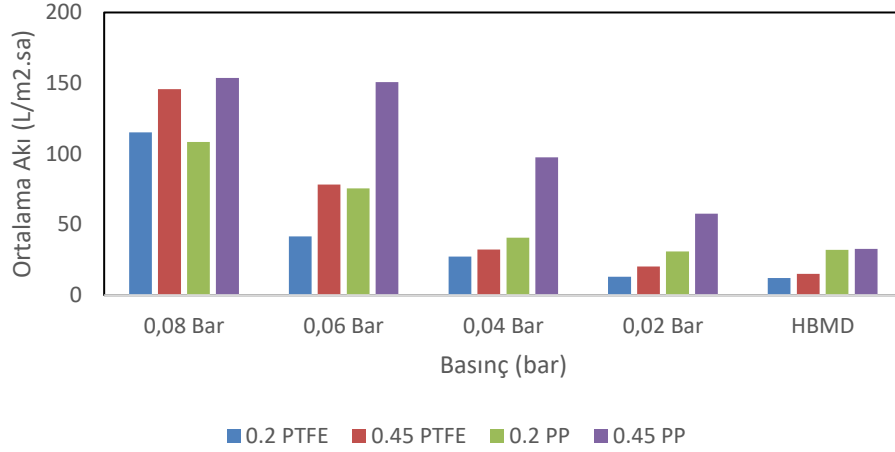


Şekil 4.8 : Gamgam altı çıkış atıksuyu bor giderim verimi.

Bor giderim verimi değerlerine bakıldığında ise tüm membranlarda ve membran distilasyonu sistemlerinde hemen hemen %99 varan bir bor giderim değeri elde edilmiştir.

Espey barajı sonrası atıksuyu

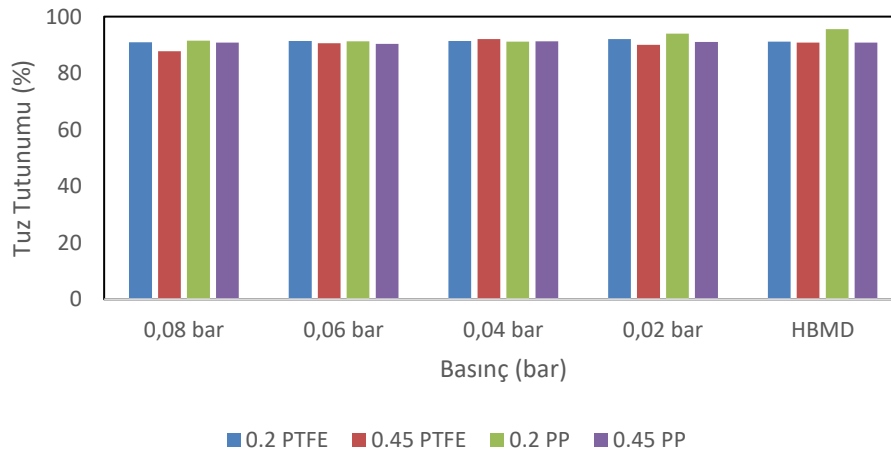
Espey barajı sonrası atıksuyu ile vakum membran distilasyonu ve hava boşluklu membran distilasyonu sistemlerinde PP 0.22, PP 0.45, PTFE 0.20, PTFE 0.45 olmak üzere 4 farklı ticari membran ile çalışılmıştır. Bu çalışmaya ait sonuçlar aşağıdaki grafiklerde ifade edilmiştir.



Şekil 4.9 : Espey barajı atıksuyu ortalama akı-basınç grafiği.

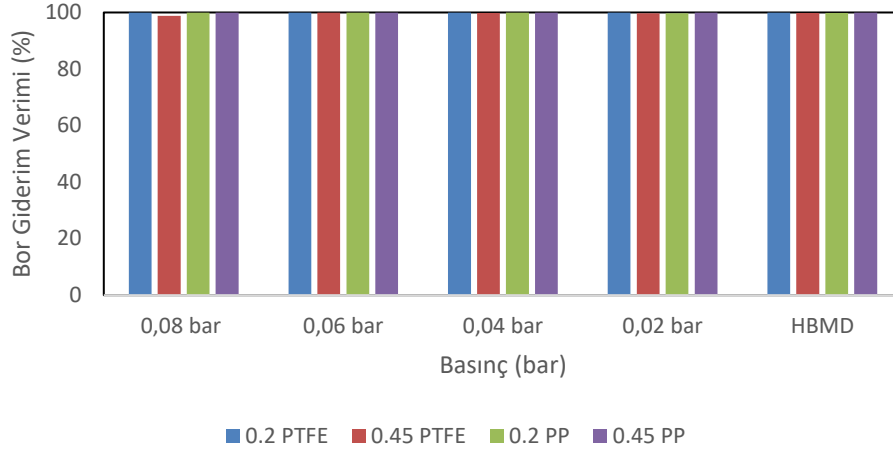
Şekil 4.9'da vakum membran distilasyonu sisteminde kullanılan 4 farklı basınç değerini (0.02-0.04-0.06-0.08) ve hava boşluklu membran distilasyonu sisteminde elde edilen akıları ifade etmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, hem VMD sisteminde hemde HBMD sisteminde en yüksek akı değerlerine PP membran ile ulaşıldığı görülmektedir. Ayrıca por çapı ve vakum basıncı arttıkça akı değerleri artmaktadır.

HBMD sistemi ile VMD sistemi karşılaştırıldığında ise VMD sisteminin akıları daha yüksek olmuştur. VMD sisteminde ekstra bir çekim kuvveti olan vakum pompası desteğiyle bu sonuca ulaşıldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.10 : Espey barajı atıksuyu tuz tutunumu-basınç grafiği.

DeneySEL çalışma sonucundaki tuz tutunumlarına bakıldığında, tuz tutunumunun %90-95 değerlerinde değiştiği gözlenmiştir. Tuz tutunumları bütün membranlar ve membran distilasyonu sistemleri için benzer değerler almaktadır.

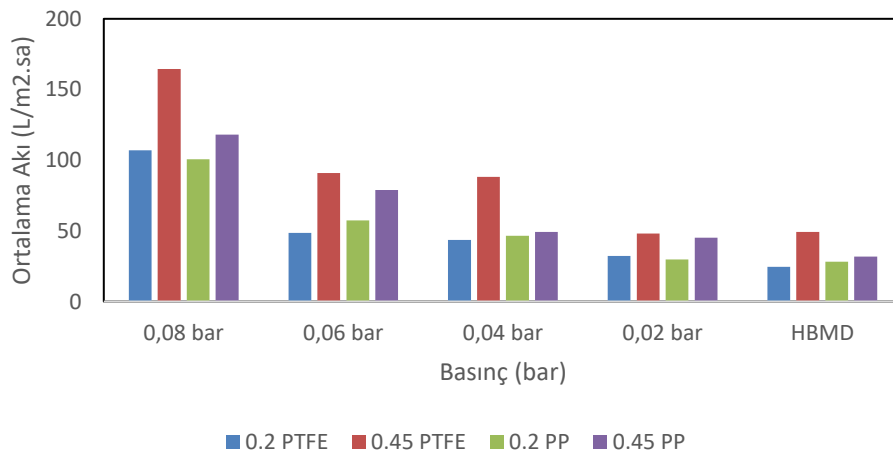


Şekil 4.11 : Espey barajı atıksuyu bor giderim verimi.

Bor giderim verimi değerlerine bakıldığında ise tüm membranlarda ve membran distilasyonu sistemlerinde hemen hemen %99 varan bir bor giderim değeri elde edilmiştir. Bor giderim verimi bütün membranlar ve membran distilasyonu sistemleri için benzer değerler almaktadır.

Yeni atık barajı atıksuyu

Yeni atık baraj atıksuyu ile vakum membran distilasyonu ve hava boşluklu membran distilasyonu sistemlerinde PP 0.22, PP 0.45, PTFE 0.20, PTFE 0.45 olmak üzere 4 farklı ticari membran ile çalışılmıştır. Bu çalışmaya ait sonuçlar aşağıdaki grafiklerde ifade edilmiştir.

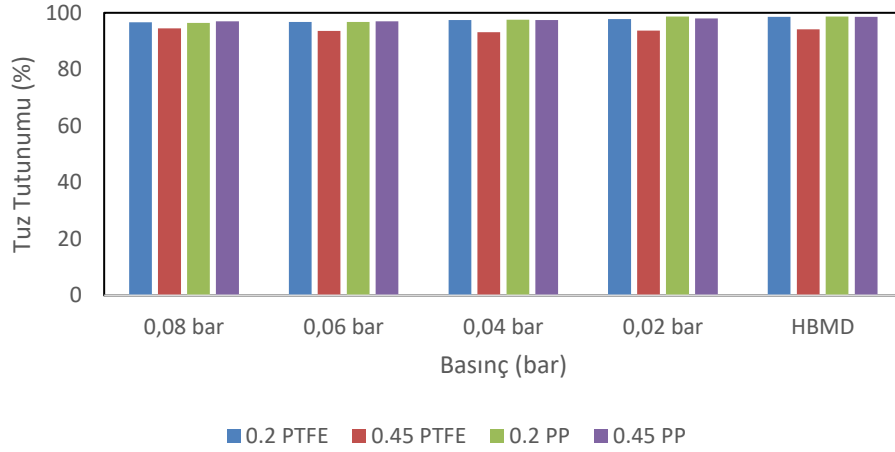


Şekil 4.12 : Yeni atık barajı atıksuyu ortalama akı-basınç grafiği.

Şekil 4.12'de vakum membran distilasyonu sisteminde kullanılan 4 farklı basınç değerini (0.02-0.04-0.06-0.08) ve hava boşluklu membran distilasyonu sisteminde

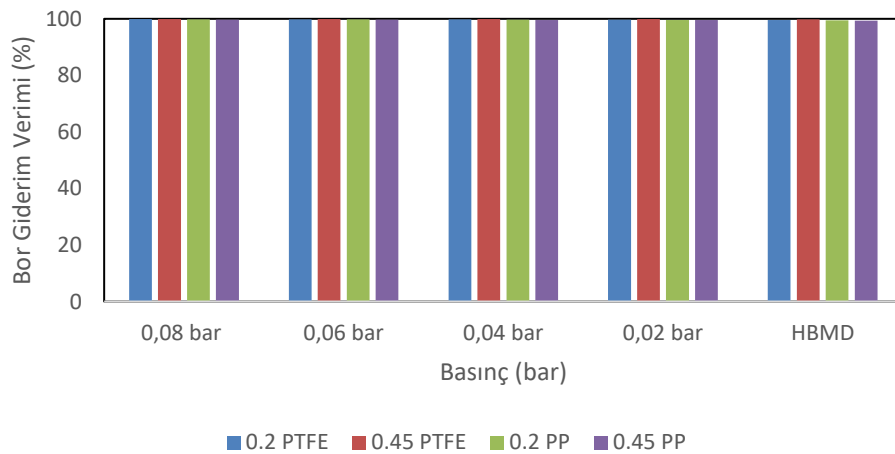
elde edilen akıları ifade etmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, hem VMD sisteminde hemde HBMD sisteminde en yüksek akı değerlerine PP membran ile ulaşıldığı görülmektedir. Ayrıca por çapı ve vakum basıncı arttıkça akı değerleri artmaktadır.

HBMD sistemi ile VMD sistemi karşılaştırıldığında ise VMD sisteminin akıları daha yüksek olmuştur. VMD sisteminde ekstra bir çekim kuvveti olan vakum pompası desteğiyle bu sonuca ulaşıldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.13 : Yeni atık barajı atıksuyu tuz tutunumu-basınç grafiği.

DeneySEL çalışma sonucundaki tuz tutunumlarına bakıldığında, tuz tutunumunun %90-95 değerlerinde değiştiği gözlenmiştir. Tuz tutunumları bütün membranlar ve membran distilasyonu sistemleri için benzer değerler almaktadır.



Şekil 4.14 : Yeni atık barajı atıksuyu bor giderimi.

Bor giderim verimi değerlerine bakıldığında ise tüm membranlarda ve membran distilasyonu sistemlerinde hemen hemen % 99 varan bir bor giderim değeri elde

edilmiştir. Bor giderim verimi bütün membranlar ve membran distilasyonu sistemleri için benzer değerler almaktadır.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında bor madeni işletmelerinden oluşan atıksulardan bor giderimi yapılması hedeflenmiştir. Bu hedef için hem madde sarfiyatının az olması hem de yöntemin ekonomik ve basit olması için birçok yöntem denenmiştir. Bu amaçla yapılan deneylere ait bulgular aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Koagülasyon ve flokülasyon deneylerinde koagülant olarak polialüminyum klorür ve kireç kullanılmıştır. Her su için değişmekle birlikte genel olarak bor giderim verimi iki koagülantta da birbirine yakın değerlerde gözlemlenmiştir.
- Koagülasyon ve flokülasyon deneylerinde pH 5-10-11 ve 12 değerlerinde çalışılmıştır. En yüksek bor giderimi ise pH 10 değerinde elde edilmiştir.
- Hidrojen peroksit ile oksitleme ve ardından yapılan koagülasyon-flokülasyon deneylerinde polialüminyum klorür, baryum klorür, kalsiyum klorür ve kalsiyum hidroksit koagülant olarak kullanılmıştır. Farklı oranlar kullanılarak yapılan deneylerde baryum klorür ile yapılan koagülasyon-flokülasyon çalışmasında % 98'lik bir bor giderim elde edilmiştir. Bu deney ile aynı oranlarda gerçekleştirilen diğer deneyler kıyaslandığında da en yüksek giderim verimi baryum klorürde elde edilmiştir.
- H_2O_2/B oranı 3 Ca/B oranı 1 olarak hem kalsiyum klorür hemde kalsiyum hidroksit ile koagülasyon-flokülasyon deneyleri yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığında kalsiyum klorür ile %80-90 mertebelerinde giderim elde edilirken aynı şartlardaki giderim verimi kalsiyum hidroksitte %60 mertebelerinde kalmıştır.
- Hidrojen peroksit ile yapılan koagülasyon-flokülasyon çalışmalarında hidrojen peroksit maliyetini düşürmek amacıyla H_2O_2/B oranı 3 değerinden 0,2 değerine kadar indirilmiş ve bu değerde %60-70 mertebelerinde bor giderim verimi elde edilmiştir.
- Membran distilasyonu çalışmaları PP 0.22, PP 0.45, PTFE 0.20 ve PTFE 0.45 olmak üzere 4 adet ticari membran ve vakum membran distilasyonu ve hava boşluklu membran distilasyonu olmak üzere 2 ayrı membran distilasyonu

konfigürasyonu ile çalışılmıştır. Bu deneylerin tamamında %99 oranında bor giderimi elde edilmiştir. Ayrıca %95 ve üzeri oranında tuz tutunumu elde edilmiştir.

- Hava boşluklu membran distilasyonu ve vakum membran distilasyonu sistemlerinin akıları karşılaştırılmıştır. Vakum membran distilasyonu sisteminin akıları hava boşluklu membran distilasyonu sistemi akılarına göre daha yüksek olmuştur. Ayrıca en yüksek akılar PP 0.45 membranı ile elde edilmiş olup gözenek boyutu arttıkça akının arttığı gözlemlenmiştir.

Laboratuvar ölçekli uygulanan sistemlerin gerçek boyuttaki çalışmaları düşünüldüğünde, en yüksek bor giderimi elde edilen membran distilasyonu sistemi için ekonomik koşullar ve optimum membran alanı sağlandığında bor ve diğer iyonların giderimi için uygun bir çözüm olmaktadır. Bor gideriminde ön işlem olarak ise hidrojen peroksit ile yapılan koagülasyon-flokülasyon çalışması kullanılabilmektedir.

Bor gideriminde uygulanabilecek bir diğer teknoloji ters osmoz teknolojisidir. Ters osmoz ile bor giderme verimi düşük olduğu için ters osmoz membranlarında bor giderme verimini artırıcı yeni membran üretim çalışmalarının yapılması ve üretilen bu membranların farklı prosesler ile birlikte denenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Argust, P.** (1998). "Distribution of Boron in the Environment." *Biological Trace Element Research* 66 (1–3): 131–43. <https://doi.org/10.1007/BF02783133>.
- Bilici Baskan, M., Atalay, N.** (2014). "Boron Contamination in Drinking - Irrigation Water and Boron Removal Methods." *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences* 20 (3): 78–84. <https://doi.org/10.5505/pajes.2014.47955>.
- Buluttekin, M.B.** (2008). Bor Madeni Ekonomisi: Türkiye' nin Dünya Bor Piyasasındaki Yeri. 2. *Ulusal İktisat Kongresi*. (s.1-36). İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, 20-22 Şubat.
- Boubakri, A., Bouguecha, S.A., Dhaouadi, I., Hafiane, A.** (2015). Effect of operating parameters on boron removal from seawater using membrane distillation process. *Desalination*, 373, 86-93.
- Bratby, J.** (2006). *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. Introduction. London; UK.
- Cengeloglu, Y., Arslan, G., Tor, A., Kocak, I., Dursun, N.** (2008). "Removal of Boron from Water by Using Reverse Osmosis." *Separation and Purification Technology* 64 (2): 141–46. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.09.006>.
- Demirçivi, P.** (2008). *Atıksulardan Kesikli Ve Sürekli Sistemlerle Bor Giderimi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Drioli, E., Ali, A., Macedonia F.** (2015). Membrane distillation: Recent developments and perspectives. *Desalination*, 356, 56–84.
- Deshmukh, A., Boo, C., Karanikola, V., Lin, S., Straub, A.P., Tong, T., Warsinger, D.M., Elimelech, M.** (2018). Membrane distillation at the water-energy nexus: limits, opportunities, and challenges. *The Royal Society of Chemistry*, 11, 1177-1196.
- Dydo, P., Turek, M., Milewski, A.** (2014). Removal of boric acid, monoborate and boron complexes with polyols by reverse osmosis membranes. *Desalination*, 334, 39-45.
- ECETOC.** (1997). *Ecotoxicology of Some Inorganic Borates*. ISSN-0773-8072-11.
- El-Bourawi, M.S., Ding, Z., Ma, R., Khayet, M.** (2006). A framework for better understanding membrane distillation separation process. *Journal of Membrane Science*, 285, 4-29.
- Eti Maden.** (2013). "Bor Sektör Raporu."

- Ezechi, E. H., Isa, M. H., Kutty, S. R. M.,Yaqub, A.** (2014). "Boron Removal from Produced Water Using Electrocoagulation." *Process Safety and Environmental Protection* 92 (6): 509–14. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.08.003>.
- Freger, V., Shemer, H., Sagiv, A., Semiat, R.** (2015). "Chapter 8 - Boron Removal Using Membranes." *Boron Separation Processes*, 199–217. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63454-2.00008-3>.
- Gezmiş Yavuz, E.** (2018). *Hava Boşluklu/Vakum Membran Distilasyonu Prosesleri Kullanılarak Jeotermal Sulardan Bor Giderimi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Helvacı,C.**(2017). Borate deposits: An overview and future forecast with regard to mineral deposits. *Journal of Boron*.(2).59-70.
- Hou, D., Dai, G., Wang, J., Fan, H., Luan, Z., Fu., C.** (2013). Boron removal and desalination from seawater by PVDF flat-sheet membrane through direct contact membrane distillation. *Desalination*, 326, 115-124.
- Hsui, Che Y.** (2008). "The Optimal Allocating Pumping Rate of a Multi-Well System for a Brackish Water Desalination Plant." *Desalination*, 221 (1–3): 215–24. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.078>.
- Kahraman, B.** (2010). "Economics of Boron Mining in Turkey," no. Figure 1: 502–6.
- Karakas Karcioğlu, Z.,Yilmaz, M. T., Boncukcuoğlu, R., Karakas, H.** (2013). "The Effect of the PH of the Solution in the Boron Removal Using Polyaluminium Chloride (PAC) Coagulant with Chemical Coagulation Method." *Journal of Selçuk University Natural and Applied Science 2* (ICOEST Conference 2013 (Part 2)): 339–46.
- Kyahet, M., Matsuura, T.** (2011). Membran Distillation. *Direct Membrane Distillation* (s.249-293). DOI: [10.1016/B978-0-444-53126-1.10010-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53126-1.10010-7)
- Kluczka, J., Tórz, A., Łacka, D., Kazek-Kęsik, A., Adamek, J.** (2018). "Boron Removal by Adsorption on Cobalt(II) Doped Chitosan Bio-Composite." *Journal of Polymers and the Environment* 26 (5): 2039–48. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1099-x>.
- Kochkodan, V.,Darwish, N., Hilal, N.** (2015). "The Chemistry of Boron in Water." *Boron Separation Processes*, 35–63. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63454-2.00002-2>.
- Kot, F.S.** (2015). Chapter 1 - Boron in the Environment. *Boron Separation Processes*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63454-2.00001-0>.
- Lu, Y., Chen, J.** (2012). Integration Design of Heat Exchanger Networks into Membrane Distillation Systems to Save Energy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,51,6798-6810.

- Morisada, S., Rin, T., Ogata, T., Kim, Y., Nakano, Y.** (2011). "Adsorption Removal of Boron in Aqueous Solutions by Amine-Modified Tannin Gel." *Water Research* 45 (13): 4028–34. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.010>.
- Of, Journal.** (2017). "Borate Deposits: An Overview and Future Forecast with Regard to Mineral Deposits" 2 (2): 59–70.
- Osmanl, Bor.** (1980). "Bor Raporu," 1–31.
- Ozbey-Unal, B., Imer, D.Y., Keskinler, B., Koyuncu, I.** (2018). Boron removal from geothermal water by air gap membrane distillation. *Desalination*, 433,141-150.
- Öztürk, N., Kavak, D., Köse, T. E.** (2008). Boron removal from aqueous solution by reverse osmosis. *Desalination*, 223, 1-9.
- Wang,S.,Zhou,Y.,Gao,C.** (2018). Novel high boron removal polyamide reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 554, 244-252.
- Polyak, D.E.** (2018). "2016 Minerals Yearbook: Molybdenum," no. September: 50.1. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/mercury/myb1-2016-mercu.pdf>.
- Power, P.P., Woods, W.D.** (2011). "The Chemistry of Boron and Its Speciation in Plants." *Boron in Soils and Plants: Reviews*, 1–13. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5580-9_1.
- Remy, P., Muhr, H., Plasari, E., Ouerdiane, I.** (2004). Removal of Boron from Wastewater by Precipitation of a Sparingly Soluble Salt. *Environmental Progress*,24,105-110.
- Sayiner, G., Kandemirli, F., Dimoglo, A.** (2008). "Evaluation of Boron Removal by Electrocoagulation Using Iron and Aluminum Electrodes." *Desalination*, 230 (1–3): 205–12. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.020>.
- Shih, J.Y., Liu, C.H., Lan,W. C., Huang, Y.H.** (2013). Treatment of high boron concentration wastewater by chemical oxo-precipitation (COP) at room temperature. *Advances in Nano,Biomechanics,Robotics, and Energy Research*, 240-250.
- Strukul, G.** (1992). CATALYTIC OXIDATIONS WITH HYDROGEN PEROXIDE AS OXIDANT. Chapter 1: Introduction and Activation Principles (s.1-11). ISBN 978-90-481-4163-0
- Tang, P.Y., Luo, L., Thong, Z., Chung, T.S.** (2017). Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal. *Journal of Membrane Science*,541,434-446.
- Tagliabue,M., Reverberi, A.P., Bagatin,R.** (2014). "Boron Removal from Water: Needs, Challenges and Perspectives." *Journal of Cleaner Production* 77: 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.11.040>.

- Valdez, A.H.C., Jimenez, G.G., Granados, S.G., Leon, C.P.** (2012). Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO₂/Al₂O₃. *Chemosphere*, 89, 1195-1201.
- Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P.** (2012). "A Review on Chemical Coagulation/Flocculation Technologies for Removal of Colour from Textile Wastewaters." *Journal of Environmental Management*, 93 (1): 154–68. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>.
- Wang, B., Guo, X., Bai, P.** (2014). "Removal Technology of Boron Dissolved in Aqueous Solutions - A Review." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 444: 338–44. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.049>.
- Wang, P., Chung, T.** (2014). Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring, *Journal of Membrane Science*, 474, 39-56.
- Wiley, J., S.** (2013). Separation and Purification Technologies in Biorefineries. Part III Affinity-Based Separation Technologies (s.103-197). http://ebookcentral.proquest.com/lib/boras_ebooks/detail.action?docID=1117317
- Wiley, J., S.** (2013) Separation and Purification Technologies in Biorefineries. *Membrane Distillation* (s.301-325). <http://ebookcentral.proquest.com/lib/boras-ebooks/detail.action?docID=1117317>
- Wiley, J., S.** (2013) Separation and Purification Technologies in Biorefineries. *Membrane Distillation* (s.535-556). <http://ebookcentral.proquest.com/lib/boras-ebooks/detail.action?docID=1117317>
- Wolska, J., Bryjak, M.** (2013). "Methods for Boron Removal from Aqueous Solutions - A Review." *Desalination*, 310: 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.08.003>.
- Woods, W.G.** (1994). "An Introduction to Boron : History , Sources , Uses , and Chemistry," 5–11.
- Yilmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M.M., Keskinler, B.** (2005). "The Investigation of Parameters Affecting Boron Removal by Electrocoagulation Method." *Journal of Hazardous Materials*, 125 (1–3): 160–65. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.020>.
- Zeboudji, B., Drouiche, N., Lounici, H., Mameri, N., Ghaffour, N.** (2013). "The Influence of Parameters Affecting Boron Removal by Electrocoagulation Process." *Separation Science and Technology (Philadelphia)* 48 (8): 1280–88. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.731125>.
- Url-1** <<https://www.boren.gov.tr/Sayfa/tarihce/21>>, erişim: 23 Mart 2019.
- Url-2** <<https://www.boren.gov.tr/Sayfa/rezervler/26>>, erişim: 23 Mart 2019.
- Url-3** <<https://www.boren.gov.tr/Sayfa/bor-elementi/23>>, erişim: 2 Nisan 2019.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Bahriye ERYILDIZ
Doğum Tarihi ve Yeri : Bakırköy/İstanbul-26.05.1994
E-posta : bahriyeeryildiz@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2019, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE YAYINLAR:

- Özbey-Ünal B., Gezmiş E., **Eryıldız B.**, İmer D., Keskinler B., Koyuncu İ. 2017. Boron Removal From Geothermal water by membrane distillation membranes, Lithium and Boron Recovery from Geothermal Water Using Hybrid Process Combining Adsorption and Electrodialysis Workshop, İzmir.
- Özbey-Ünal B., Gezmiş E., **Eryıldız B.**, İmer D., Keskinler B., Koyuncu İ. 2017. Electospun PVDF-PTFE Kompozit Nanofiber Membranların Membran Distilasyonu Sistemlerinde Kullanımı, Desalinasyon Teknolojileri Çalıştayı, İstanbul
- Koyuncu, İ., Zeytuncu, B., Guclu, S., Paşaoğlu, M. E., Turken, T., Yüksekdağ, A., Korkut, S., **Eryıldız, B.**, Kazak, A. Emet Bor İşletme Müdürlüğü Üretim Faaliyetler Sonucu Oluşan Atıksuların Ve Espey Bölgesi Kaynak Sularının Arıtılabilirliğinin Araştırılması Ve Çalışma Koşullarının Belirlenmesi Projesi. 2018.

