

**KIRKA BOR İŞLETMESİ ATIK GÖLETLERİNDEKİ
SULARDAN BORUN KAZANILMASI**

142942

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Maden Müh. Ozan KÖKKILIÇ
505001105

142942

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Temmuz 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 17 Temmuz 2003

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Neşet ACARKAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ercan AÇMA

Doç. Dr. A. Ayhan Sirkeci

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
ANKARA MERKEZİ**

TEMMUZ 2003

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesine olanak tanıyan Cevher-Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. Güven ÖNAL'a ve tüm çalışanlarına teşekkür ederim

Yaptığım çalışmanın hayata geçirilmesi için ilgi ve alakasını esirgemeyen sayın danışman hocam Prof. Dr. Neşet ACARKAN'a bana gösterdiği sabır ve verdiği nasihatler için teşekkür ederim.

Çalışmanın başladığı günden bitimine dek, gerek hafta içi gerekse hafta sonu olsun zamanının bir bölümünü bana ayıran, her sorunuma sabır içinde yaklaşan ve arkadaşlığını esirgemeyen sayın hocam Araştırma Görevlisi Olgaç KANGAL'a;

Tüm bu zaman içerisinde yardımlarını, zamanlarını ve sohbetlerini esirgemeyen hocam, Araştırma Görevlisi Feridun BOYLU'ya ve arkadaşlarım Cihat Fırat, Samim Ünsal, Fatih Can ve Fırat Burat'a;

Doğduğum günden itibaren her şeylerini benim için feda etmekten kaçınmayan ve hala bir öğrenci olarak sürdürdüğüm hayatıma müsamaha göstermekle kalmayıp, her desteği sunan sevgili babama, anneme ve bugünleri görmesini en çok istediğim biricik anneanneme;

SONSUZ TEŞEKKÜR EDERİM.

Temmuz 2003

Ozan KÖKKILIÇ

İÇİNDEKİLER

ÇİZELGE LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Bor Hakkında Genel Bilgiler	3
2.1.1. Borun Tanımı ve Oluşumu	3
2.1.2. Bor Mineralleri ve Bileşikleri	4
2.1.3. Dünya ve Türkiye’de Bor Rezervleri	7
2.1.4. Dünya ve Türkiye’de Bor Üretimi ve Tüketimi	8
2.1.5. Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları	9
2.1.5.1. Ham Bor Ürünleri	9
2.1.5.2. Rafine Bor Ürünleri	10
2.1.5.3. Uç Ürünler	11
2.2. Borun Canlılar Üzerine Etkileri	14
2.2.1. Borun Hayvanlar ve İnsanlara Etkisi	14
2.2.2. Borun Bitkilere Etkisi	15
2.3. Sularda Bor için Geçerli Olan Standartları	16
2.3.1. İçme Sularında Bor	18
2.3.2. Sulama Sularında Bor	18
2.4. Kırka Bor İşletmesi Tesis Atıkları	19
2.5. Atık Sulardaki Borun Kazanılması ve Giderilmesi	19
2.5.1. Kimyasal Çöktürme Yöntemleri	20
2.5.1.1. Kalsiyum Borat Olarak Çöktürme	20
2.5.1.2. Magnezyum Borat Olarak Çöktürme	20
2.5.1.3. Diğer Çöktürme Yöntemleri	21
2.5.2. Anorganik Sorbentlerle Tutma	22
2.5.3. Anyon Değiştirici Reçinelerle Borat İyonunun Sorpsiyonu	23
2.5.4. Organik Çözücülerle Ekstraksiyon	24
2.5.5. Termal Yöntemlerle Giderme	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
3.1. Deneysel Çalışmalara Esas Olan Numune ve Özellikleri	26
3.2. Yöntem ve Teçhizat	27
3.3. Birinci Aşama Bor Çöktürme Deneyleri	29
3.3.1. Ca(OH) ₂ ile Yapılan Çöktürme Deneyleri	29
3.3.1.1. Ca(OH) ₂ Miktarının Çöktürmeye Etkisi	29
3.3.1.2. Başlangıç pH’sının Çöktürmeye Etkisi	30
3.3.1.3. Karıştırma Süresinin Çöktürmeye Etkisi	32
3.3.1.4. Çözelti Sıcaklığının Çöktürmeye Etkisi	33

3.3.1.5. Çökme Süresinin Borlu Bileşiklerin Oluşmasına Etkisi	35
3.3.2. MgO ile Yapılan Çöktürme Deneyleri	36
3.3.2.1. MgO Miktarının Çöktürmeye Etkisi	36
3.3.2.2. Başlangıç pH'sının Çöktürmeye Etkisi	37
3.3.3. Ca(OH) ₂ + MgO ile Yapılan Çöktürme Deneyleri	39
3.3.3.1. Başlangıç pH'sının Çöktürmeye Etkisi	39
3.3.3.2. Ca(OH) ₂ / MgO Kombinasyonunun Çöktürmeye Etkisi	40
3.4. İkinci Aşama Bor Çöktürme Deneyleri	43
3.4.1. Ca(OH) ₂ Miktarının Çöktürmeye Etkisi	43
3.4.2. Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O Miktarının Çöktürmeye Etkisi	44
3.4.3. Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O'in Kullanıldığı İkinci Aşama Bor Çöktürmesine Ca(OH) ₂ Miktarının Etkisi	46
4. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	49
4.1. Birinci Aşama Çöktürme Deney Sonuçlarının İrdelenmesi	49
4.2. İkinci Aşama Çöktürme Deney Sonuçlarının İrdelenmesi	50
4.3. En İyi Deney Koşulları ve Sonuçları	51
4.4. Deney Sonuçlarına Göre Belirlenen Proses Akım Şeması	51
5. SONUÇLAR	52
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	60

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Tabiatta bulunan bor mineralleri.....	5
Çizelge 2.2. Başlıca bor minerallerinin kimyasal bileşimi.....	6
Çizelge 2.3. Ticari önem taşıyan bor mineralleri ve bileşikleri.....	6
Çizelge 2.4. Dünya bor rezervleri (B_2O_3 bazında)	7
Çizelge 2.5. Bölge ve Mineral Çeşidi İtibarı ile Türkiye Bor Rezervi.....	8
Çizelge 2.6. Dünya Bor Üretimi (1998, %100 B_2O_3).....	9
Çizelge 2.7. Dünya Bor Ticareti.....	10
Çizelge 2.8. Ham Bor Ürünleri.....	10
Çizelge 2.9. Rafine Bor Ürünleri.....	11
Çizelge 2.10. Bor Cevher ve Ürünlerinin Kullanım Alanları.....	12
Çizelge 2.11. Bor ürünlerinin kullanım sektörleri.....	13
Çizelge 2.12. Bitkilerin Bor Dayanıklılıkları.....	17
Çizelge 2.13. Sulama Sularının Sınıflandırılması.....	18
Çizelge 3.1. Numunenin kimyasal özellikleri.....	26
Çizelge 3.2. Birinci aşama çöktürme deneylerde incelenen parametreler.....	27
Çizelge 3.3. Başlangıç pH'sını değiştirmek için sarf edilen HNO_3 miktarları.....	29
Çizelge 3.4. Çözeltiye değişik miktarlarda $Ca(OH)_2$ ilavesiyle yapılan deneylerin sonuçları.....	29
Çizelge 3.5. Başlangıç pH'sının bor çökmesine etkisini belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları.....	31
Çizelge 3.6. Farklı karıştırma sürelerinde yapılan deneylerin sonuçları.....	33
Çizelge 3.7. Çözelti sıcaklığın bor çöktürmesine etkisini belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları.....	34
Çizelge 3.8. Farklı çökme sürelerinde yapılan deneylerin sonuçları.....	36
Çizelge 3.9. Çözeltiye değişik miktarlarda MgO ilavesiyle yapılan deneylerin sonuçları.....	37
Çizelge 3.10. Farklı başlangıç pH'larında yapılan deneylerin sonuçları.....	38
Çizelge 3.11. $Ca(OH)_2$ ve MgO ilavesiyle farklı başlangıç pH'larında yapılan deneylerin sonuçları.....	39
Çizelge 3.12. Farklı $Ca(OH)_2/ MgO$ oranlarında yapılan çöktürme deneylerinin sonuçları.....	41
Çizelge 3.13. Toplam 20 kg/m^3 çöktürücü reaktif ilavesiyle yapılan çöktürme deneylerinin sonuçları.....	42
Çizelge 3.14. Çözeltiye değişik miktarlarda $Ca(OH)_2$ ilavesiyle yapılan deneylerin sonuçları.....	44
Çizelge 3.15. Çözeltiye değişik miktarlarda $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ilavesiyle yapılan deneylerin sonuçları.....	45
Çizelge 3.16. Çözeltiye değişik miktarlarda $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ve $Ca(OH)_2$ ilavesiyle yapılan deneylerin sonuçları.....	47
Çizelge 4.1. Karıştırma süresine göre Ca^{++} iyon konsantrasyonları.....	49

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. Bor çöktürme verimiyle çözeltideki bor konsantrasyonunun Ca(OH)_2 miktarına göre değişimi	30
Şekil 3.2. Başlangıç pH'sının bor çökmesine etkisi	32
Şekil 3.3. Farklı başlangıç pH'larında bor çöktürme veriminin çözelti sıcaklığına bağlı olarak değişimi	35
Şekil 3.4. Bor çöktürme verimiyle çözeltideki B konsantrasyonunun MgO miktarına göre değişimi.....	37
Şekil 3.5. Bor çöktürme veriminin başlangıç pH'sına göre değişimi	38
Şekil 3.6. Farklı çöktürücü ilavesinde, başlangıç pH'sına göre bor çöktürme veriminin değişimi	40
Şekil 3.7. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ilavesinde, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 'ye göre başlangıç ve bitiş pH'larının değişimi	45
Şekil 4.1. Deney Sonuçlarına Göre Belirlenen Proses Akım Şeması	52

KIRKA BOR İŞLETMESİ ATIK GÖLETLERİNDEKİ SULARDAN BORUN KAZANILMASI

ÖZET

Kırka Bor İşletmesi Atık Göletleri'ndeki sulardan borun kazanılması isimli tez çalışması kapsamında, Kırka atık göletlerinden alınan su üzerinde boru kazanmak için, kimyasal çöktürme deneyleri yapılmıştır.

Şimdiye kadar dünyada atık sulardaki boru giderme üzerine pek çok araştırmalar ve çalışmalar yapılmış olmasına karşın, bor madenleri tesis atık sularından borun kazanılması veya giderilmesi üzerine yapılan çalışmalar oldukça az düzeydedir. Bu yönüyle yapılacak çalışmalar özgün olacak ve büyük bor rezervlerine sahip olan Türkiye'nin bor tesisleri atık sularıyla ilgili önemli bir problemine çözüm getirilmesine çalışılacaktır.

Kırka Bor İşletmesi atık göletlerde yaklaşık 6.500.000 m³ su bulunmaktadır. Atık suların 3,9 g/L bor içerdiği saptanmıştır. Öncelikle, sıvıda yüksek konsantrasyonlarda olan borun kimyasal çöktürme yöntemleriyle kazanılmasına çalışılmıştır.

Yapılan kimyasal çöktürme deneylerinde çöktürücü reaktif olarak Ca(OH)₂ ve MgO kullanılmıştır. Çöktürme deneyleri iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada çöktürücü olarak Ca(OH)₂, MgO ve Ca(OH)₂+MgO reaktifleri miktarı, başlangıç pH'sı, karıştırma süresi, çökme ve dinlenme süresi gibi etkenlerin boru çöktürmeye etkisi incelenmiştir. İlk aşama kazanma deneylerinde elde edilen optimum sonuç; 20 kg/m³ Ca(OH)₂ ilavesi ile 22±2 °C çözelti sıcaklığı, başlangıç pH'sı 6, 4 saat çökme süresinde bor kazanma verimi % 87, çözeltide kalan bor miktarı da 0,51 g/L olarak bulunmuştur.

İkinci aşama deneylerde çöktürücü olarak Ca(OH)₂, pH düzenleyici ve ortamdaki Ca⁺⁺ iyonlarını giderici olarak Al₂(SO₄)₃·18H₂O kullanılmıştır. Deneylerde Ca(OH)₂ ve Al₂(SO₄)₃·18H₂O'nun çökmeye etkisi incelenmiştir. İkinci aşama deneylerinde elde edilen optimum sonuç; 60 kg/m³ Al₂(SO₄)₃·18H₂O ilavesine 20 kg/m³ Ca(OH)₂ ilavesi ile 22±2 °C çözelti sıcaklığında, bor çöktürme verimi % 74,5, toplam bor çöktürme verimi %96,7 ve çözeltide kalan bor miktarı da 0,13 g/L olarak bulunmuştur.

BENEFICIATION OF THE BORON FROM WASTE WATER OF KIRKA TAILING PONDS

SUMMARY

In the scope of this Msc. project “Beneficiation of the Boron from Waste Water of Kirka Tailing Ponds”, experiments have been conducted for recovery boron by precipitation from the effluents of Kirka Borax Concentrator.

Although there are many investigations that have been carried out for removing boron from the wastewaters, the number of studies for recovery or removing boron from the effluents of a boron mine is quite limited in the literature. Therefore, such studies will certainly be unique and they will help us find a solution for the effluents of Turkish boron mines.

Tailing Ponds of Kirka Borax Concentrator hold nearly 6.500.000 m³ water with a boron concentration of 3,9 g/L. In the first stage of the research, chemical precipitation methods have been used to recover boron, as its concentration level is very high.

In the chemical precipitation experiments, Ca(OH)₂ and MgO was used as precipitant reactants. Precipitation experiments were made in two steps. In the first step; factors like quantity of the precipitant reagent such as Ca(OH)₂, MgO and Ca(OH)₂+MgO, starting pH value, agitation time, and precipitation time and were studied in order to understand their effects on precipitation mechanism of boron. The optimum conditions found after the first step of beneficiation experiments were; 20 kg/m³ of Ca(OH)₂ addition, 22±2 °C solution temperature, starting pH of 6 and a precipitation time of 4 hours. As a result of test conducted under optimum conditions 87% of boron was precipitated and the boron concentration in the solution was reduced to 0.51 g/L.

In the second stage of the investigation was, Ca(OH)₂ used as precipitant reagent and Al₂(SO₄)₃·18H₂O was used as pH regulator. The optimum conditions found after the second step of beneficiation experiments were; 20 kg/m³ of Ca(OH)₂ and 60 kg/m³ Al₂(SO₄)₃·18H₂O addition, 22±2 °C solution temperature and a precipitation time of one hours. As a result of test conducted under optimum conditions 74,5% of boron was precipitated and the boron concentration in the solution was reduced to 0.13 g/L. According to the overall precipitation test results, the total boron precipitation was found almost 96,7% .

1. GİRİŞ

Bor, sanayinin tuzu olup gelişen teknolojiyle birlikte 250'den fazla alanda kullanılmaktadır. Bunların başında cam, seramik, deterjan, tarım ve tekstil sanayisi gelmektedir. Hatta nükleer uygulamalardan uzay teknolojisine kadar yaygın kullanım alanları da vardır.

Bor, sanayide çok geniş bir alanda kullanılmasına karşın; dünyada belirli yerlerde toplanmıştır. Türkiye'de dünya toplan rezervinin % 63'ü bulunmaktadır [1]. Bu açıdan bor, hem Türkiye hem de dünya açısından önem taşımakta; hatta stratejik madenler arasında sayılabilmektedir.

Ülkemizde bor cevherleri nispeten dar bir sahada büyük yataklar halinde konuşlanmıştır. Türkiye'nin bilinen bor yataklarını Bigadiç-Balıkesir (kolemanit, üleksit), Kırka-Eskişehir (tinkal), Emet-Kütahya (kolemanit) ve Kestelek-Bursa (kolemanit, üleksit, probertit) oluşturmaktadır. Bu madenlerde açık ocak yöntemleriyle üretim yapılmakta ve basit yıkama işlemleri ile cevher zenginleştirilmektedir. İnce kısım ise barajlara gönderilmektedir. Barajlara gönderilen miktarın gün geçtikçe çoğalması, hacim, buna bağlı olarak çevre problemleri yaratmaktadır. Türkiye'deki bor madenciliğinin önündeki en önemli problemlerinden birini atık barajları oluşturmaktadır.

Şimdiye kadar dünyada atık sulardaki boru giderme üzerine pek çok araştırmalar ve çalışmalar yapılmış olmasına karşın, bor madenleri tesis atık sularından borun giderilmesi üzerine yapılan çalışmalar oldukça az düzeydedir. Bu yönüyle yapılacak çalışmalar özgün olacak ve büyük bor rezervlerine sahip olan Türkiye'nin bor tesisleri atık sularıyla ilgili önemli bir problemine çözüm getirilmesine çalışılacaktır.

Kırka Bor İşletmesindeki atık gölet hacminin büyük kısmı tesis atıklarıyla dolmuş vaziyettedir. Normal üretim koşulları kapsamında göletlerin 4-5 yılda dolacağı tahmin edilmektedir. Yeni gölet alanlarına arazi koşullarının izin vermemesi ve

işlemlerin çevre boyutu dikkate alındığında tesis atıklarının depolanması Kırka Bor İşletmesi'nin en önemli sorunlarından birisini oluşturmaktadır.

Günümüzde, çevre açısından atık barajlarının doğayı bozmasının önlenmesi için atıkların değerlendirilmesi; hatta kaldırılması görüşü de bulunmaktadır. Buna paralel olarak, atıkların ucuz hammadde olarak değerlendirilmesi hem çevresel sorunların giderilmesi hem de ekonomiye kazandırılması açısından çok önemlidir.

Bu çalışmanın amacını, öncelikle, tesis atık suyundan borun kazanılması ve değerlendirilmesi; bunu izleyerek, gölet suyunun çevre alıcı ortama verilmesi olanaklarının araştırılması oluşturmaktadır. Atık sulardan borun kazanılmasında, iyon değiştirme, solvent ekstraksiyon ve kimyasal çöktürme gibi yöntemler olmasına karşın; bu tez kapsamında sadece kimyasal çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Gölet suyunun bor içeriği 3~4 g/L gibi yüksek konsantrasyonlarda olması ve Ca(OH)_2 , MgO gibi kolay temin edilen ve ucuz olan reaktiflerin çöktürücü olarak kullanılması bu yöntemin en önemli avantajını oluşturmaktadır.

Bu çalışmalar sonucu, hem atıkların değerlendirilmesi ile ekonomiye büyük bir katkı sağlanacak hem de çevresel zararları minimize etme imkanı doğacaktır.

Çalışma kapsamında, bor hakkında genel bilgilere, Kırka Göletleri ile ilgili bilgilere, atık sulardan bor kazanma yöntemleri, çevre alıcı ortam şartları ile ilgili bilgilere ve gölet suyu üzerinde yapılan bor kazanma deneylerine yer verilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bor Hakkında Genel Bilgiler

Bu bölümde borun tanımı ve oluşumu, bor mineralleri ve bileşikleri, dünya ve Türkiye’de bor rezervleri, üretimi ve tüketimi, borun kullanım alanları, borun canlılar üzerine etkileri ve Kırka Bor İşletmesi tesis atıkları hakkında bilgiler verilecektir.

2.1.1. Borun Tanımı ve Oluşumu

Periyodik tablonun üçüncü grubunun ilk elementi olan borun simgesi B, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, ergime noktası 2190⁰C, kaynama noktası 3360⁰C’dir [2]. Yer kabuğunda ortalama 10 ppm olan bor konsantrasyonu denizlerde 3-5 ppm arasında değişmektedir. Akarsulardaki bor konsantrasyonu 0,03-2 ppm arasındadır; bazı göl sularında, örneğin ABD’de Searles Gölü’nde %1,7, Boraks Gölü’nde %0,9 ve Türkiye’deki Van Gölü’nde 68 ppm oranlarında bulunur. Termal alanlarda çıkan buharların ve sıcak suların bor içeriği oldukça yüksektir, bu miktarlar 0,2-1000 ppm arasında değişim gösterirler [3].

Mikron boyutlarındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor, yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Bir bor asidi olan H₃BO₃’ün Na⁺², Ca⁺², Mg⁺² gibi bir veya birkaç baz katyonu ile birleşmesi sonucu bor tuzları oluşur. Bor tuzları alkali metal tuzlarıdır ve asit kökünün yerini boratlar almıştır [4].

Bor yatakları genellikle genç volkanizmanın egemen olduğu az yağış alan bölgelerde oluşurlar. Bor yatakları çoğunlukla evaporit tip yataklardır ve yaşlı volkanizmanın yaygın olduğu bölgelerde bor yatağı oluşumu söz konusu değildir. Ayrıca bölgenin tektonik yapısının magmadan kaynaklanan ve bor içeren buhar ya da sıcak suların

yukarılara doğru hareketine izin vermesi gereklidir. Borca zengin getirimlerin kapalı bir göl sisteminde, mevcut Na^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} iyonları ile etkileşerek çökelmeleri sonucu bor yatakları oluşur. Yer kabuğunda kayaç oluşturan bor oluşumları köken olarak üçe ayrılır.

I. Magmatik Kökenli Oluşumlar: Bor konsantrasyonu yüksek olan magmanın yerkabuğu dışında veya içinde katılaşması sonucu efüzit ve intrüzif kayaçlar oluşur. Oluşum esnasında, soğuma ile bor mineralleri kristalleşerek yatak oluştururlar. Sasolit minerali bu gruba örnektir.

II. Tortul Kökenli Oluşumlar: Uygun şartlar oluştuğunda bor tuzları çözünerek suya karışırlar. Bu şekilde göllere veya denizlere taşınan bor tuzları buralarda konsantre olurlar. Buharlaşma sonucu çökerek oluşan bu tip yataklarda genellikle tinkal, üleksit ve razorit minerallerine rastlanır.

III. Karmaşık Kökenli Oluşumlar: Hem magmatik olayların hem de sedimantasyonun birlikte rol oynadığı yataklardır. Örneğin A.B.D.-Boron'daki masif kromer yatağı, termal beslenen bir miyosen gölünde oluşmuştur [4, 5].

2.1.2. Bor mineralleri ve bileşikleri

Bor, 150'den fazla mineralin bileşiminde bulunmasına rağmen doğada serbest halde bulunmaz. Ekonomik konsantrasyonda en fazla bulunan bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum hidrate olmuş boratlardır. Doğada bulunan bor mineralleri Çizelge 2.1'de, başlıca bor minerallerinin kimyasal bileşimleri de Çizelge 2.2'de, ticari önem taşıyan bor mineralleri ve bileşikleri ise Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Birleştikleri katyonun ve kristal suyunun adıyla tanımlanan bor mineralleri dört grup altında incelenebilir [4, 6].

1. Kristal suyu içeren bor mineralleri: Boraks, Probertit, Larderelolit, Tercit, Kernit, Üleksit, Kolemanit, Mayerhofferit, İnyonit
2. Kristal suyu olmayan bor mineralleri: Ludvigite, Jeremejevite, Varvakite, Paygeite
3. Bileşik boratlar (diğer tuzlar ile): Nilgordit, Bondilit, Suseksit, Teepleik
4. Karışık bor mineralleri: Luneburgite, Kahit

Çizelge 2.1. Doğada bulunan bor mineralleri

MİNERALİN ADI	KİMYASAL ADI	FORMÜLÜ
Sassolit (Borik Asit)		$B(OH)_3$
Kolemanit	Kalsiyum Borat	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O$
Pandermit	"	$4CaO.5B_2O_3.7H_2O$
Preseit	"	$5CaO.6B_2O_3.7\frac{1}{2}H_2O$
İnyonit	"	$2CaO.3B_2O_3.13H_2O$
Tercit	"	$4CaO.5B_2O_3.20H_2O$
Mayerhofferit	"	$2CaO.3B_2O_3.7H_2O$
Boraks (Tinkal)	Sodyum Borat	$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$
Kernit (Razotit)	"	$Na_2O.2B_2O_3.4H_2O$
Tinkalkonit	"	$Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$
Borasit	Magnezyum Borat	$5MgO.7B_2O_3.MgCl_2$
Pinnoit	"	$2MgO.2B_2O_3.6H_2O$
Paternoit	"	$MgO.4B_2O_3.4H_2O$
Ascharit	"	$2MgO.2B_2O_3.H_2O$
Szaibelit	"	$10MgO.4B_2O_3.6H_2O$
İnderit	"	$2MgO.3B_2O_3.15H_2O$
Kurnakevit	"	$2MgO.3B_2O_3.15H_2O$
Suanit	"	$2MgO.B_2O_3$
Sulphoborit	Magnezyum Sülfatlı Borat	$4MgO.2B_2O_3.2MgSO_4.9H_2O$
Üleksit	Sodyum Kalsiyum Borat	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$
Probertit	"	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.10H_2O$
Hidroborasit	Magnezyum Kalsiyum Borat	$CaOMgO.2B_2O_3.16H_2O$
İnderborit	"	$CaOMgO.3B_2O_3.11H_2O$
Larderellit	Amonyum Borat	$(NH_4)O.5B_2O_3.5H_2O$
Lagonit	Demirli Borat	$Fe_2O_3.3B_2O_3.3H_2O$
Ludvigit	"	$3MgO.B_2O_3.FeO.Fe_2O_3$
Vonsenit	"	$3(FeMg)O.B_2O_3.FeO.Fe_2O_3$
Magnesioludvigit	"	$3MgO.B_2O_3.MgO.Fe_2O_3$
Pinalkiolit	Magnezli Borat	$3MgO.B_2O_3.MnO.mnN_2O_3$
Mordanskioldin	Kalaylı Borat	$CaO.SnO_2.B_2O_3$
Hulsit	"	$3(FeMg)O.Fe_2O_3.SnO_2$
Paigeit	"	$30FeO.5Fe_2O_3.SnO_2.6B_2O_3.5H_2O$
Fluoborit	Flüorlu Borat	$3MgO.B_2O_3.3Mg(FOH)_2$
Lunenburgit	"	$2MgO.B_2O_3.P_2O_5.8H_2O$
Kaliborit	Potashlı Borat	$K_2O.4MgO.11B_2O_3.18H_2O$
Marviekit	Titanlı Borat	$(MgFe)_3TiBe_2O_3$
Rhodizit	"	$(Al\ Be\ Mg\ Na)\ hidraborat$
Sussekite	Çinkolu Borat	$H(Mn\ Zn\ Mg)BO_3$
Jeremeievit	Aliminli Borat	$AlBO_3$
Tünelit	Stransiyumlu Borat	$SrO.3B_2O_3.4H_2O$
Veatchit	"	$4SrO.11B_2O_3.7H_2O$
Havlit	Silikat	$4CaO.5B_2O_3.7SiO_2.5H_2O$
Bakerit	"	$8CaO.5B_2O_3.6SiO_2.6H_2O$
Datolit	"	$CaO.B_2O_3.2SiO_2.H_2O$
Danburit	"	$2CaO.B_2O_3.2SiO_2$
Homilit	"	$3(CaFe)O.B_2O_3.2SiO_2$
Searlesit	"	$NaB(SiO_3)_2.H_2O$
Camselit	"	$2(MgFe)O.B_2O_3.SiO_2.H_2O$
Manandonit	Lityumlu Borat	$H_2Li_4Al_4B_4Si_6O_{53}$
Axinit	Silikat	$(CaAl)bor\ silikat$
Dumortierit	"	$8Al_2O_3.B_2O_3.6SiO_2.H_2O$
Kahnit	"	$4CaO.B_2O_3.As_2O_5.4H_2O$
İdokreyz	"	$Ca_{10}Mg_2Al_{14}(SiO_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_4$

Çizelge 2.2. Başlıca bor minerallerinin kimyasal bileşimi

Mineral Adı	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	CaO %	Na ₂ O %	MgO %	Cl %	SiO ₂ %	MnO 2 %
Sassolit	56,30	43,70	-	-	-	-	-	-
Kolemanit	50,81	21,90	27,20	-	-	-	-	-
Pandermit	49,84	18,00	32,00	-	-	-	-	-
İnyonit	37,62	42,20	20,20	-	-	-	-	-
Mayerhofferit	46,72	28,30	25,00	-	-	-	-	-
Boraks	36,51	47,20	-	16,20	-	-	-	-
Kernit	51,02	26,30	-	22,70	-	-	-	-
Borasit	62,50	-	-	-	31,40	7,90	-	-
Üleksit	42,95	35,50	13,80	7,70	-	-	-	-
Hidroborasit	50,53	26,10	13,50	-	9,80	-	-	-
Suseksit	34,10	8,80	-	-	15,60	-	-	41,50
Datolit	21,80	5,60	35,00	-	-	-	37,60	-
Donburit	28,40	-	22,80	-	-	-	48,80	-
Havlit	44,49	11,40	28,60	-	-	-	15,30	-

Çizelge 2.3. Ticari önem taşıyan bor mineralleri ve bileşikleri [3]

Mineral	Kimyasal Formülü	% B ₂ O ₃	% H ₂ O	Bulunduğu yer
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5	47,2	Kırka, ABD ve Arjantin
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51.0	26,4	ABD, Arjantin
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.8	21,9	Emet, Bigadiç, Kestelek, ABD ve Meksika
Üleksit	NaCaB ₃ O ₉ .8H ₂ O	43.0	35,6	Bigadiç ve ABD
Propertit	NaCaB ₃ O ₉ .5H ₂ O	49.6	25,6	ABD
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41.4	10,7	Kazakistan ve Çin
Datolit	Ca ₂ .B ₄ Si ₂ O ₁₂ .2H ₂ O	26,7	5,6	Doğu Rusya ve Kazakistan
Sasolit	H ₃ BO ₃	56,3	43,7	İtalya

Bor minerallerinin bazı uygulamalarda direkt olarak kullanılabilmesine rağmen üretilen miktarın çok büyük bir kısmı fabrikalarda işlenerek daha yüksek katma değerli rafine bor bileşiklerine dönüştürülür.

2.1.3. Dünya ve Türkiye’de Bor Rezervleri

Ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri halinde daha çok Türkiye, ABD, Arjantin, Rusya, Kazakistan, Çin, Bolivya, Peru ve Şili’nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bazı bölgelerinde bulunmaktadır. Dünya bor rezervlerinin dağılımı Çizelge 2.4’te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Dünya bor rezervleri (B_2O_3 bazında) [6]

Ülke	Rezerv (1000 ton)	Dünya Rezerv Oranı, (%)
Türkiye	803.000	63.0
A.B.D	209.000	16.4
B.D.T.	136.000	10.7
Şili	41.000	3.2
Çin Halk Cumhuriyeti	36.000	2.8
Peru	22.000	1.7
Bolivya	19.000	1.5
Arjantin	9.000	0.7
Toplam	1.275.000	100.0

Türkiye’de işletilmekte olan başlıca bor minerallerinden Tinkal, Kırka (Eskişehir); Kolemanit, Emet (Kütahya), Bigadiç (Balıkesir) ve Kestelek (Bursa); Üleksit ise Bigadiç’te (Balıkesir) bulunmaktadır. Türkiye’nin görünür bor rezerv miktarı Çizelge 2.5’te verilmiştir.

Çizelgelerden de görülebileceği gibi, mevcut dünya rezervleri üretiminin değişmeyeceği varsayıldığında, Türkiye’deki mevcut bor rezervi, tüm dünya için tek başına 400 yıl süresince yeteceği düşünülmektedir. Bu süre ikinci ve üçüncü büyük rezerve sahip olan ABD ve Rusya için 77 yıl civarında kalmaktadır [7].

Çizelge 2.5. Bölge ve Mineral Çeşidi İtibarı ile Türkiye Bor Rezervi [7]

İl/İlçe	Bulunan Bor Mineralleri	Cevher Rezervi (x 1000 ton)	B ₂ O ₃ Tenörü %	B ₂ O ₃ itibarı ile rezerv (x 1000 ton)
Balıkesir/Bigadiç	Kolemanit (en çok) Üleksit (yan ürün)	1 029 722	35	360 403
Kütahya/Emet	Kolemanit (en çok) Üleksit (yan ürün), Mayerhofferit (yan ürün), Probertit (yan ürün), Tünelit (yan ürün), Hidroborasit (yan ürün)	886 743	35	310 360
Eskişehir/Kırka	Boraks (en çok), Üleksit (2. derece), Kolemanit (3. derece), Kernit (yan ürün)	518 535	35	129 634
Bursa/ Mustafa Kemal Paşa Kestelek Köyü	Kolemanit (en çok), Probertit (yan ürün), Hidroborasit (yan ürün), Mayerhofferit (yan ürün), Üleksit (yan ürün)	8 142	35	2 850
TOPLAM		2 442 142		803 247

2.1.4. Dünya ve Türkiye’de Bor Üretimi ve Tüketimi

Türkiye, B₂O₃ bazında, dünya bor üretiminde ABD’den sonra ikinci sırada yer almaktadır (Çizelge 2.6). Ham cevher üretiminde ise Türkiye dünya üretiminin yarısından fazlasını gerçekleştirmektedir. 1988-2000 yılları arası Türkiye’nin ham cevher üretimi devamlı olarak ABD’den fazla olmuştur [7].

Bor kaynakları açısından değerlendirilirse, ABD, AT, Japonya, BDT ve Çin için bor yatakları stratejik önem taşır. Bu nedenle, bor üretimini denetlemek, güvenilir miktar ve nitelikte bor ürünlerinin çok düzenli sağlanmasının teminatına sahip olmak konularında çok duyarlıdırlar. Özellikle ABD’de ki bor yataklarının giderek derinleşmesi ve mineralojik olarak karmaşıklaşması, üretimi ve ürün niteliklerini etkilemektedir. Keza Güney Amerika’daki doğa koşullarının elverişsizliği, BDT ve Çin’deki yatakların düşük dereceli magnezyum borat veya borosilikat olması bor ürünleri maliyetlerini arttırmaktadır. Türkiye’de ise yatakların işletme kolaylığı, cevher özelliklerinin iyi olması, pazara yakınlık v.s. gibi üstün avantajlarının olması Türkiye’nin bor pazarındaki rekabet imkanını arttırmaktadır [5].

Dünya bor üretimi, B₂O₃ bazında 1970’li yıllarda 700.000 ton iken, bu miktar 2000’li yıllarda 3,5 milyon ton dolaylarına ulaşmıştır. Üretimin bu hızla artmaya devam edeceği varsayılırsa 15 yıl sonra üretimin 7 milyon ton B₂O₃ dolayına ulaşması beklenebilir [5].

Çizelge 2.6. Dünya Bor Üretimi (1998, %100 B₂O₃) [7]

FİRMA ADI	ÜLKE	MİKTAR (1000 ton)	PAY %
US BORAX	ABD	560	37
BORAX ARGENTİNA	Arjantin	27	2
ETİ BOR	Türkiye	475	31
KAMU KURULUŞLARI	Çin	140	9
JSC BOR	Rusya	73	5
NACC	ABD	60	4
QUILBORAX	Şili	60	4
SUCERSAL ARGENTINA	Arjantin	30	2
SQM SALAR	Şili	16	1
INCABOR	Peru	13	1
Diğer		57	4
Toplam		1511	100

Dünya bor ticareti (Çizelge 2.7) verilerinden, yüksek teknolojik ürünler üreten Batı Avrupa ile birlikte Kuzey Amerika'nın en büyük tüketici olarak borun % 75'ini kullandıkları görülmektedir. Batı Avrupa bor üretiminin tamamına yakını ise Türkiye kaynaklıdır. Üretici ülkelerin 1992-1996 yılları arasında bor üretimi Çizelge 2.8'de verilmiştir [7].

2.1.5. Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları

Endüstride kullanılan bor ürünleri, üretim aşamaları ve prosesleri ile kullanım alanları dikkate alındığında, ham bor, rafine bor ürünleri ve uç ürünler şeklinde 3 gruba ayrılmaktadır [1].

2.1.5.1. Ham bor ürünleri

Dünyada üretilen bor cevherlerinin hemen hemen tamamı bir zenginleştirme işleminden sonra, ya parça ya da öğütülmüş konsantre halinde pazarlanmakta ve kullanılmaktadır. Bu tür ürünler ham bor olarak tanımlanabilmektedir. Ham bor ürünlerinin (konsantreler) mineral yapısı ve üretildikleri yerler Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Dünya Bor Ticareti [7]

BÖLGE	Üretim	İhracat	İthalat	Toplam	%
	x1000 ton				
Kuzey Amerika	619	218	20	421	28
Latin Amerika	198	21	0	177	12
Batı Avrupa*	475	11	228	692	46
Doğu Avrupa	78	10	10	78	5
Asya/Pasifik	140	48	49	141	9
Afrika/Ortadoğu	1	0	1	2	0
Toplam	1 511	308	308	1 511	100

* Türkiye Batı Avrupa içinde gösterilmiştir.

Çizelge 2.8. Ham Bor Ürünleri [1]

Ürün adı	Formülü	Bulunduğu yer
Tinkal konsantre	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin
Üleksit konsantre	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin
Kolemanit konsantre Öğütülmüş kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin, Şili
Hidroborasit konsantre	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, Arjantin
Szaybelit konsantre	$\text{MgBO}_2(\text{OH})$	Kazakistan, Çin

Ham bor ürünleri % 90 dolayında borik asit, boraks penta ve dekahidrat gibi rafine bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadır [7]. Bunun yanı sıra, çeşitli amaçlara yönelik cam elyafı (fiberglas), borosilikat cam, nükleer uygulamalar ve metalurjide kullanılmaktadır. Özellikle, borlu çelik yapımında kolemanit, çelik üretiminde fluorit yerine üleksit ve kolemanit tercih edilmeye başlanmıştır.

2.1.5.2. Rafine Bor Ürünleri

Ticari boyutta Dünyada üretilen rafine bor ürünleri Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Rafine bor ürünlerinin temel kullanım alanları olarak, cam ve cam elyafı, sabun ve deterjan, seramik, yangın geciktirici gereçler, tarım, nükleer uygulamalar, Metalurji, ilaç ve kozmetik, elektronik ve bilgisayar sanayi dalları sayılabilir.

Çizelge 2.9. Rafine Bor Ürünleri [1]

Ürünün Adı	Formülü	B ₂ O ₃ (%)
Boraks pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47,8
Boraks dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5
Susuz boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69,3
Borik asit	H ₃ BO ₃	56,5
Susuz borik asit	B ₂ O ₃	100,0
Sodyum perborat	NaBO ₃ .4H ₂ O	22,0
Sodyum metaborat	Na ₂ B ₂ O ₄ .4H ₂ O	64,2
Sodyum oktaborat	Na ₂ B ₈ O ₁₃ .	81,8

2.1.5.3. Uç Ürünler

Uç ürünler, daha önce belirtilen ham ve rafine ürünlerden üretilirler. En önemli özelliklerini ileri teknoloji gerektiren yöntemler ile üretilmeleri oluşturmaktadır. Ham ve rafine bor ürünlerine göre üretilen uç ürün sayısı daha fazladır. Burada, nispeten, daha büyük oranda üretilip, tüketilen uç ürünlere yer verilmiştir. Belli başlı uç ürünler arasında elementer bor, bor karbür, bor nitrür ve bor alaşımları (demirli, nikelli ve kobaltlı) sayılabilir [7, 8].

Elementel bor, günümüzde askeri faaliyetler sırasında, aydınlatma amacıyla kullanılmaktadır.

Bor karbür, uç ürünler içinde en çok kullanılanlardan biridir. Bu malzemenin en önemli özelliklerinden biri, elmaştan sonra ikinci en yüksek sertliğe sahip olmasıdır. Yüksek sıcaklığa dayanıklıdır ve nötron absorpsiyon yeteneği vardır. Bu özellikleri sayesinde askeri araçları zırhlımasında ve nükleer reaktörlerde kullanılır.

Hem ham bor, hem de rafine bor ürünlerinin kullanım alanları ve bor ürünlerinin kullanım sektörleri daha detaylı bir şekilde Çizelge 2.10 ve 2.11’de verilmiştir.

Çizelge 2.10. Bor Cevher ve Ürünlerinin Kullanım Alanları [1]

Kalsiyum Borat Cevherleri	Kalsiyum Sodyum Borat Cevherleri	Sodyum Borat Cevherleri	Borlu Göl Suları	
Cam Metalurji Nükleer Tekstil Türü Fiberglas	Selülozik İzolasyon Fiberglas Metalurji Nükleer Cam	Rafine boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat, Susuz boraks		
Boraks Penta ve Dekahidrat, Susuz Boraks	Susuz Borik Asit	Sodyum Perborat	Borik Asit	
Gübre Fiberglas İzolasyon Metalurji Cam ağartıcıları Cam Yapıştırıcılar Kozmetik ve ilaç Tarım Fotoğraf Tekstil boyaları Dericilik Yün koruyucu Emaye,frit, sır Metalurji	Antiseptik Kozmetik Yangın söndürücü Deri Böcek mücadelesi Metalurji Naylon ve tekstil san. Sabun ve deterjanlar Sır kaplama Fotoğraf	Deterjan ve ağartıcılar Dezenfektan Tekstil boyaları Cam ve boyaları	Cam Zirai mücadele Böcek öldürücü Böcek mücadelesi Fotoğraf Sabun ve deterjan Naylon Tekstil boyaları Balmumu yumuşatıcı Ağaç koruyucu Sır kaplama	Antiseptik Kozmetik Yangın söndürücü Sır kaplama Metalurji Nükleer Sabun ve deterjan Tekstil Tekstil-fiberglas

Cizelge 2.11. Bor ürünlerinin kullanım sektörleri [7]

KULLANIM ALANI	KULLANIM YERLERİ
Askeri & Zırhlı Araçlar	Zırhlı plakalar, seramik plakalar, ateşli silah namluları vb.
Cam Sanayi	Borosilikat camlar, laboratuvar camları, uçak camları, Borcam, Pyrax, izole cam elyafı, tekstil cam elyafı, optik lifler, cam seramikleri, şişe, diğer düz camlar, otomotiv camları
Elektronik ve Bilgisayar Sanayi	Mikroçipler, LCD ekranları, CD-Sürücüler, akım levhaları, bilgisayar ağlarında, ısıya-aşınmaya dayanıklı fiber optik kablolar, yarı iletkenler, vakum tüpler, dielektrik malzemeler, elektrik kondansatörleri, kapasitörler, gecikmeli sigortalar, bataryalar, lazer printer tonerleri, vb.
Enerji Sektörü	Güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak, hücre yakıtları vb.
Fotoğrafçılık ve Görüş Sistemleri	Kamera ve mercek camları, fotoğraf makineleri, dürbünler, banyo film imalatları
İlaç ve Kozmetik Sanayi	Dezenfekte ediciler, antiseptikler, diş macunları, lens solüsyonları, kolonya, parfüm, şampuan vb
İletişim Araçlarında	Cep telefonları, modemler, televizyonlar, vb
İnşaat-Çimento Sektöründe	Mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı olarak
Kağıt Sanayi	Beyazlatıcı olarak
Kauçuk ve Plastik Sanayi	Naylon ve plastik malzemeler
Kimya Sanayi	Bazı kimyasalların indirgenmesi, elektrolitik işlemler, flotasyon ilaçları, Banyo çözeltileri, katalistler, atık temizleme amaçlı olarak, petrol boyaları, yanmayan ve erimeyen boyalar, tekstil boyaları, yapıştırıcılar, soğutucu kimyasallar, korozyon önleyiciler, mürekkep, pasta ve cilalar, kibrit, kireçlenme önleyicileri, dezenfektan sıvılar, sabun, toz deterjanlar, toz beyazlatıcılar mumyalama vb
Koruyucu	Ahşap malzemeler ve ağaçlarda koruyucu olarak, boya ve vernik kurutucularında vb.
Makine Sanayii	Manyetik cihazlar, zımpara ve aşındırıcılar kompozit malzemeler vb.
Metalurji	Kaplama sanayinde elektrolit olarak, paslanmaz ve alaşımlı çelik, sürtünmeye- aşınmaya dayanıklı malzemeler, kaynak elektrotları, metalurjik flaks, refrakterler, briket malzemeleri, lehimleme, döküm malzemelerinde katkı maddesi olarak, kesiciler kompozit malzemeler, zımpara ve aşındırıcılar vb
Nükleer Sanayi	Reaktör aksamaları, nötron emiciler, reaktör kontrol çubukları, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak
Otomobil Sanayi	Hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamda, yağlarda ve metal aksamalarda, ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla, antifrizler vb
Patlayıcı Maddeler	Fişek vb.
Seramik Sanayi	Emaye, sır, fayans, porselen boyaları vb.
Spor Malzemeleri	Kayak aksamaları, tenis raketleri, balık oltaları, golf sopaları, darbe koruyucular vb
Tarım Sektörü	Biyolojik gelişim ve kontrol kimyasalları, gübreler, böcek-bitki öldürücüler, yabancı otlar vb.
Tekstil Sektörü	Isıya dayanıklı kumaşlar, yanmayı geciktirici ve önleyici selülozik malzemeler, izolasyon malzemeleri, tekstil boyaları deri renklendiricileri, suni ipek parlatma malzemeleri, vb.
Tıp	Ostrepoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde ve artirite, menopoz tedavisinde, BNTC terapi yöntemiyle beyin kanserlerinin tedavisinde, manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında vb.
Uzay ve Havacılık Sanayi	Sürtünmeye-aşınmaya ve ısıya dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler, zeplinler, balonlar vb.

2.2. Borun Canlılar Üzerine Etkileri

Bu bölümde borun hayvanlar, insanlar ve bitkiler üzerindeki zararlı ve yararlı etkileri anlatılacaktır.

2.2.1. Borun Hayvanlar ve İnsanlara Etkisi

Borun insanlar ve hayvanlar üzerindeki akut toksik etkisi zararsız sınıfına sokulacak kadar azdır. Çeşitli deney hayvanları üzerinde yapılan çalışmalar borik asit ve boraksın akut etki gösterebilmesi için hayvan türüne göre ağızdan 1,0-5,0 g/kg borik asit veya 2-3 g/kg boraks, 0,7 g/kg sodyum perborat veya 0,3 g/kg sodyum metaborat almaları gerektiğini göstermiştir. Göz ve deride tahriş çözeltinin alkaliliğine bağlıdır. Kronik etkilerin incelenmesi için yapılan çalışmalarda ağızdan alınan borun büyüme, ölüm oranı ve üremelerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. İçme suyundaki %0,25 B ancak 30 günde büyümeyi durdurucu etki göstermiştir. Solunum yoluyla alınan boraks tozlarının da bir anormalliğe neden olmadığı bulunmuştur. Havadaki 10 hafta 470 mg/m³ veya 24 hafta 77 mg/m³ B'un etkisi olmadığı bulunmuştur.

İnsanlar üzerinde yapılan incelemeler borun toksik etkisinin yok denecek kadar az olduğunu göstermiştir. Borun akut etkisi 15-30 g boraks veya 2-5 g borik asit dorudan alınırsa ancak ortaya çıkmaktadır. Buna karşılık beyin tümörlerinin nötron yakalama ile tedavisinde hastalara 20 g boraks verilmektedir. Bor ile zehirlenmede klinik bulgular gastrointestinal sistemde, sinir sisteminde ve deride etkilenme şeklinde görülmektedir. Yetişkinlerde baş ağrısı, kusma, ishal, heyecan veya depresyon çocuklarda ise daha çok havale, koma gibi beyin zarı tahribi etkileri görülmektedir.

İnsanlara kronik etkisi açısından günde 3 g borik asit veya 5 g boraksın etkisinin olmadığı, 5-10 g boraksın sadece protein metabolizmasını ve idrardaki azot miktarını arttırdığı belirlenmiştir. Çalışmalar arasında kişinin yaşına genel sağlık durumuna bağlı olarak farklılıklar bulunsa da günde 0,5 g'ın normal yetişkinlerde bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Yıllardır boraks-sabun karışımlarında el yıkamada kullanılan boraksın bir etkisi görülmemiştir. Kremlerde kullanılan borik asit de normal şartlarda kötü etkiye neden olmamaktadır [9, 10, 11, 12, 13].

Hayvanlar için öldürücü dozun hayvan türüne göre 1,2-3,45 g/kg arasında değiştiği, 2,500 g/L konsantrasyonunun büyümeyi önlediği için zararlı olduğu rapor edilmiştir. Balıkların daha yüksek konsantrasyonları tolere edebileceği, örneğin 5000mg/L borun alabalıkta sadece derinin koyulaşmasına neden olduğu ileri sürülmüştür. Küçük deniz balıklarına 20°C'de 6 saat damıtık suda 18-19 g/L veya sert suda 19-19,5 g/L öldürücü doz olarak bulunmuştur [13].

İnsanlarda 0,5 g/gün boraks veya borik asidin zararlı olmadığı söylenmiştir. 1940'larda içme sularında 20 mg/L borun tehlikesiz olacağı savunulmuştur. Daha sonraları borun özellikle erkeklerde sperm sayısı ve hareketliliğine etkisi olduğunun ileri sürülmesinden sonra EPA geniş çaplı bir araştırma yapmıştır. Bor vücut fonksiyonlarında rol oynamamaktadır. İnorganik boratlar yüksek miktarlarda alındığında protein sentezini etkilediklerinden, organik boratlarsa sinir ve merkezi sinir sistemine etkin olduklarından zararlıdır. Boraks ve borik asit için minimum öldürücü miktar belirlenmemiştir; ama bir defada 18-20 gramın öldürücü olabileceği belirtilmiştir. Borik asit üretiminde çalışan erkeklerde cinsel aktivitede azalma, düşük sperm sayısı gözlemlendiği belirtilmiştir. Ancak Ankara Üniversitesinden Prof. Dr. Bekir Sıtkı Şaylı'nın 1996'da yaptığı Türkiye'de bor madenciliğinin ve bor bileşikleri üretiminin yapıldığı tesislerde çalışanlar ve çevrede yaşayanlar üzerinde yaptığı araştırmalarda böyle bir etkiyi destekleyecek kanıt bulunamamıştır.

2.2.2. Borun Bitkilere Etkisi

Bitkiler için bor mutlak gerekli bir elementtir; normal yetişmeleri için bora ihtiyaç duyarlar. Bor bitki içinde nispeten hareketsizdir. Bitkilerde borun, çiçek açmaya, polen döllemesine, aktif tuz absorpsiyonuna, hücre döllemesine, azot metabolizmasına, karbonhidrat metabolizmasına, hormon hareket ve etkinliğine, su-bitki ilişkilerine etki yaptığı bilinmektedir.

Ayrıca fazla katyonların çökmesinde rol aldığı, hücre zarının yapısında tampon görevi yaptığı, iletken dokuların korunmasında gerekli olduğu, diğer elementlerin üzerinde düzenleyici etki yaptığı ileri sürülmektedir.

Bor protein yapımı için mhimbdir. Bor noksan olduğu zaman basit azotlu bileşekelerde birikmeler olur, proteinler sentez edilemezler. Bor eksikliği şeker eksikliği olarak da ifade edilebilir.

Bitkilerin bor isteği azdır fakat hayatlarını devam ettirmek için devamlı bora ihtiyaç duyarlar. Çünkü en çok hücre duvarında kullanılır ve hareketsiz hale geçer.

Bitkiler için mikro besin olan borun eksikliği bitki tip ve yaşına göre değişirse de ortak belirti tepe tomurcuk veya sürgünün ölmesidir. Bundan sonra yan tomurcuklar oluşursa da bunlarda ölür. Ayrıca bor eksikliği, bitkilerde bağlayıcı dokuları etkiler, ürün kalitesi ve verimini azaltır. Köklerin gelişmesi için kalsiyum yanında bora da ihtiyaç vardır.

Bor fazlalığı bitkilere toksik etki yapar. Bitki boru kökleri ile alır ve yapraklara taşır. Yapraklarda suyun buharlaşması sonucu hareketsiz hale gelir. Birikir ve toksite belirtileri görülür. Yapraklarda sararma ve yanmalar meydana gelir kenarlar kurur. Büyüme durur, verim düşer.

Bor, bitkiler için gerekli bir mikro besleyici olmasına karşın gerekli miktarı ile zararlı miktarı arasındaki fark çok azdır. Mikro besleyici olarak sulama suyunda 0,5 mg/L'ye kadar bulunması gerekirken bora karşı çok hassas bitkilerde 0.5-1.0 mg/L'de zararlı olabilmektedir. En az etkilenen bitkiler içinse 4 mg/L'nin üstü zararlı olmaktadır. Bitkilere zararlı etkiyi verecek B miktarı aynı zamanda toprak kalitesinden, drenaj kolaylığından ve iklimsel değişmelerden etkilenmektedir. Sulama sularında 1 mg/L B sınır konsantrasyon olarak önerilmektedir [14, 15, 16].

Hassas bitkiler arasında pek çok meyve (elma, şeftali, armut), orta hassas bitkiler arasında patates, domates, bezelye ve dayanıklı bitkiler arasında ise soğan, şeker pancarı, lahana, havuç sayılabilir (Çizelge 2.12).

2.3. Sularda Bor İçin Geçerli Olan Standartlar

Çalışma oranlarında 2 mg/m³'ün altında tutulması önerilmiştir. ABD'de Eşik Değeri boroksit için 15mg/m³ olarak verilmiştir [12, 13].

Çizelge 2.12. Bitkilerin Bor Dayanıklılıkları

Bitki	Uygun Miktar (ppm)	Zararlı Miktar (ppm)
Hassas		
Böğürtlen	Eser	1
Limon	Eser	1
Karaağaç	1	1
Kiraz	1	5
Şeftali	1	1
İncir	1	5
Çilek	1	5
Üzüm	1	5
Bezelye	1	5
Barbunya	1	1
Menekşe	Eser	5
Hercai Menekşe	Eser	1
Enginar	1	1
Yarı Hassas		
Arpa	Eser	5
Lima fasulye	Eser	1
Tatlı patates	Eser	5
Soğan	Eser	1
Havuç	Eser	10
Kırmızı biber	Eser	5
Çayır	5	1
Mısır	1	5
Patates	1	1
Lahana	1	10
Turp	1	10
Kereviz	15	25
Yulaf	5	5
Hardal	1	10
Maydanoz	5	15
Salatalık	5	1
Tütün	15	10
Domates	10	5
Dayanıklı		
Şalgam	5	25
Pancar	5	15
Şeker pancarı	5	15
Pamuk	10	10
Enginar	5	5
Kavun	5	5
Yonca	5	10

2.3.1. İçme sularında bor

Bu konudaki araştırmaların sonuçları içme suları için farklı bor sınırları vermektedir. 1968’de FWPCA (Committee on Water Quality Criteria) izin verilen sınırı 1 mg/L B olarak belirlemiştir. 1971’de Drinking Water Standards Technical Review Committee’nin incelemeleri sonucunda 1 mg/L sınırını gerektirecek kanıt olmadığını belirlemiştir. İnsan sağlığı yönünden 0.3 mg/L’nin emin bir sınır olduğuna karar vermiştir ve bunun esas nedeni de erkekler üzerinde iddia edilen etkisidir [17, 18].

Türkiye’de ise Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde doğrudan içme suyu olarak kullanılabilecek birinci su kalite sınıfına giren suda bor için izin verilen sınır değer 1mg/L dir, denize şarjda bu sınır 500 ppm’dir [19, 20]. İçilebilir sular ve kaynak suları ile ilgili Türk Standardı’nda bor için bir sınırlama getirilmemiştir. Aynı şekilde 18 Ekim 1952 gün ve 8236 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan “Gıda Maddeleri ve Umumi Sağlığı İlgilendiren Eşya ve Levazımın Hususi Vasıflarını Gösteren Tüzük”te de içme ve kaynak sularında bor için bir sınırlama yoktur.

2.3.2. Sulama sularında bor

Sulama sularının bor içeriğine göre hem sular hem de bitkiler gruplandırılır. Sulardaki 0,3-1,00 ppm B konsantrasyonuna kadar bora hassas bitkiler, 1,0-2,0 ppm B konsantrasyonuna kadar orta hassas bitkiler, 2,0-4,0 ppm seviyesinde bora toleranslı bitkiler yetişir. Sulama sularının bor içeriğine göre sınıflandırılması Çizelge 2.13’te görülmektedir.

Çizelge 2.13. Sulama Sularının Sınıflandırılması [14]

Sınıf	Hassas Bitkiler [B mg/L]	Orta Hassas Bitkiler [B (mg/L)]	Dayanıklı Bitkiler [B (mg/L)]	Çözünebilir Katı [B (mg/L)]	Sodyum (%) [*]
Mükemmel	<0,33	<0,67	<1,0	<175	<20
İyi	0,33-0,67	0,67-1,33	1,0-2,0	175-525	20-40
İzin Verilebilir	0,67-1,0	1,33-2,0	2,0-3,0	525-1400	40-60
Şüpheli	1,0-1,25	2,0-2,5	3,0-3,75	1400-2100	60-80
Uygun Değil	>1,25	>2,5	>3,75	>2100	>80

$$\%Na = ([Na] \times 100 / ([Ca] + [Mg] + [Na] + [K]))$$

2.4. Kırka Bor İşletmesi Tesis Atıkları

Eti Bor A.Ş.'ye bağlı Kırka Bor İşletmesi'nde boraks cevheri üretilmekte ve tesislerde 1.150.000 ton/yıl tüvenan cevher açık işletme yöntemiyle üretilmekte ve %25-26 B_2O_3 içeren ham cevher konsantratörde zenginleştirilmektedir. Yılda 350.000 ton dolayında katı atık işletme sahasında bulunan atık göletlerinde depolanmaktadır. Göletlere gönderilen atıkları zenginleştirme ve 2 adet bor türevleri tesislerinden çıkan atıklar oluşturmaktadır.

Konsantratör tesisi katı atığının çoğunluğunu kil boyutundaki mineraller oluşturmakta ve ortalama %13-15 B_2O_3 içermektedir. 350.000 ton/yıl dolayındaki bu katı atık, %1.3 B_2O_3 içerikli (2.700.000 ton/yıl dolayında) suyla birlikte, şlam halinde atık göletlerine gönderilmektedir [21].

İşletmede konsantratöre ilaveten, boraks pentahidrat (Etibor-48) üreten 160.000 ton/yıl kapasiteli 2 adet tesis mevcut bulunmaktadır. Bor türevleri tesislerinde, nemli kil ile şlam halinde atık elde edilmekte ve şlam atığı da konsantratör atığı gibi atık göletlerinde depolanmaktadır. Koyulaştırıcılardan elde edilen ve göletlere gönderilen şlam miktarı her bir bor türevi tesisi için 450.000 ton/yıl dolayındadır. Bu şlamın yaklaşık %20'sini (180.000 ton/yıl) %20-25 B_2O_3 içerikli katı atık oluşturmaktadır. Atık göletine gönderilen şlamın çözeltisi ise %4.0-4.5 düzeylerinde B_2O_3 içermektedir [21].

Gölete yukarıda belirtilen tesis atıklarının yanı sıra demineralizasyon ve buhar ünitesi atık suları ile çeşitli yıkama suları da gönderilebilmektedir.

2.5. Atık Sulardaki Borun Kazanılması ve Giderilmesi

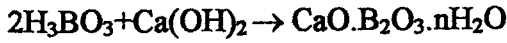
Borlu atık sular bilinen biyolojik arıtım sistemlerinden etkilenmeden geçerler. Atık suyun bor içeriğine bağlı olarak; sudaki borun kazanılmasında buharlaştırma-kristalizasyon, çözücü ekstraksiyonu, fiziksel adsorbsiyon, kimyasal çöktürme ve iyon değiştiriciler kullanılabilir [22].

2.5.1. Kimyasal Çöktürme Yöntemleri

Atık sulardaki bor konsantrasyonu yüksek olduğu zaman kullanılan bu yöntemde kireç sütü, mangan, bakır, kobalt ve magnezyum oksit gibi maddeler kullanılmaktadır [22]

2.5.1.1. Kalsiyum borat olarak çöktürme

Kireç sütü ile yapılan çöktürmede, çöktürme şartlarına bağlı olarak çeşitli kalsiyum boratlar ($x\text{CaO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) çöktürülebilir. Bu yöntemle % 2,5-8 B_2O_3 içeriği %0,2-0,25 B_2O_3 'e (620-775 ppm B) düşürülebilir. Çöken kristalin türü çalışma şartlarına bağlıdır. Örneğin x.y.z 25°C 'de 2: 3: 13 ve 1:1:6, 80°C 'de 2:3:9 ve 1:1:4 olmaktadır. Pratikte



denklemine göre çöken 1:1:6 tuzudur. Bu prosese sıcaklığın, pH'ın ve kireç sütü kalitesinin etkileri vardır. Optimum şartlar sıcaklık için $22-27^\circ\text{C}$, pH için $11,4 \pm 2,2$ olarak belirlenmiştir. Bu proseste $\text{B}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ oranı 0,85-1,05 arasında olan bir kısım amorf kalsiyum boratlar da çökmektedir [23].

%0,2-0,4 B_2O_3 (620 - 1240 ppm B) içeren çözeltilerden kalsiyum ve bakır boratların birlikte çöktürülmesiyle toplam borun % 93-95'i çözeltiden uzaklaştırılabilmekte ve çözeltinin bor içeriği % 0,03 B_2O_3 'e (93 ppm B) inmektedir. Kalsiyum borat çöktürmede az miktarda mangan ve kobalt ilavesi sonuçları olumlu şekilde etkilemiştir. Dikalsiyum borat ($2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), çöktürme daha yüksek sıcaklıkta (95°C) %130-170 CaO ilavesi ile yapıldığında çökmekte, çözeltide % 0,03-0,04 B_2O_3 (93-120 ppm) kalmaktadır [23]. Atık sulardan borun kalsiyum boratlar halinde çöktürülmesi endüstriyel ölçekte uygulanmaktadır.

2.5.1.2. Magnezyum borat olarak çöktürme

Magnezyumlu minerallerden borik asit üretiminde açığa çıkan % 1,3-1,6 B_2O_3 , %21-23 MgSO_4 ve % 0,2-0,6 H_2SO_4 içeren atık sudan bor, magnezyum oksit ile $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ halinde çöktürülebilmektedir. 95°C 'de 2 saat karıştırma ve

B_2O_3 :MgO oranı 1:4:5 mol olduğunda borun % 90'ı kazanılarak atık çözeltinin bor içeriği % 0,26 B_2O_3 'e (806 ppm B) düşürülmektedir [22].

Lityum klorür üretiminde tuzlu sudan bor, magnezyum ve sülfatı gidermek için yapılan bir patent çalışmasında önce söndürülmüş kireç (slaked lime) ile magnezyum hidroksit çöktürülmüş (pH ~ 11), sonra % 5-20 $CaCl_2$ ilave edilerek jips ve kalsiyum borat ($CaB_2O_4 \cdot 6H_2O$) çöktürülmüştür. Jips süzildükten sonra pH 8,0-8,4'e ayarlanarak borat çöktürülüp süzülüş, böylece % 0,17 bor içeren çözelti elde edilmiştir [24].

2.5.1.3. Diğer çöktürme yöntemleri

Bor içeren suların kullanılabilmesi amacıyla içindeki boru gidermek için yapılan bir çalışmada önce pH ≥ 11 'de Ca^{2+} ve Al^{3+} ile bor çöktürülmüş ve süzülüş, süzöntü buharlaştırılarak yeniden pH ≥ 11 'de Ca^{2+} ve Al^{3+} ile çöktürme ile yüksek verimde arıtılmış su üretilmiştir [25].

Baca gazı desülfürizasyonu ve atık su denitrifikasyonu atık sularından F ve B giderme için yapılan bir çalışmada, alüminyum bileşiği NaOH'le yeniden kazanılarak çöktürmede kullanılmıştır. Atıktaki 1460 mg/L B pH ≥ 9 'da $Al_2(SO_4)_3$ ve $Ca(OH)_2$ ile çöktürülerek 30 mg/L B'a indirilmiştir [22].

Atık sudan koagülasyonla bor giderme çalışmasında pH 6,2'de 230 ppm B içeren atık 12 g/L $Al_2(SO_4)_3$ ve 1 g/L $ZnSO_4$ 'la pH=2'de karıştırılmış sonra $Ca(OH)_2$ ile pH 11'e ayarlanmıştır. Çökelti süzildükten sonra suda 1,8 ppm B kaldığı bulunmuştur [26].

Başka bir çalışmada atık göletlerinde oluşan çökelek yüksek sıcaklıkta ısıtılıp işlemle %7 B, % 15 CB_4 , % 60 B_2O_3 içeren bir yapıya dönüştürülmüş ve bunun bor karbür üretiminde kullanılabileceği belirtilmiştir [22].

Tüm kimyasal yöntemler basit olup endüstriyel uygulamaları çoktur. Genelde % 0,3-0,5'in altında B_2O_3 içeren (900-1600ppm B) atık sular için uygundur. Atık çözeltide alkali klorür veya sülfatlar varsa bu proseslerin kalitesi düşmektedir.

2.5.2. Anorganik sorbentlerle tutma

Sulu çözeltilerden borat çöktürülmesi sırasında bazı metal hidroksitleri belirli miktarda bor iyonu tutmaktadır. Bunun nedeni söz konusu metallerin boratlarının oluşmasıdır. Pratikte bu yöntem 1-3 g/L B_2O_3 (300-900 ppm B) içeren çözeltilere uygulanır. Uygulamada üst konsantrasyon sınırı sorbentin doyma süresi (servis süresi), alt sınırı rejenerasyon sırasında açığa çıkan çözeltinin konsantrasyonunu belirler [22].

Sorbent olarak araştırılan hidroksitler: $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Sn(OH)_3$, $Ti(OH)_4$, $Mn(OH)_4$, $Ni(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Zn(OH)_2$. Bor tutma verimi hidroksitin bazikliği ile artmaktadır. Örneğin 0,31 g/L B_2O_3 'lü çözeltiden bor tutma verimi $Ni(OH)_2$ ile %90, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ ve $Fe(OH)_3$ ile % 60 ve $Zn(OH)_2$ ile %25'dir [22].

Petrol sularındaki 0,25-0,46 g/L B_2O_3 'ün $Mg(OH)_2$, MgO ve kavrulmuş dolomit ($MgCO_3+CaCO_3$) ile giderilmesi uygulanmış, $Mg(OH)_2$ ile olumlu sonuç alınamamıştır. Ancak, MgO ve kavrulmuş dolomit katı sıvı oranı 1:100 alınarak 8 saatlik statik şartlarda B_2O_3 'ün %50-70'i tutulabilmektedir. Dinamik şartlarda çözelti konsantrasyonu 20 mg/L B_2O_3 'e indirilebilmektedir. Fiyat açısından MgO yerine dolomit tercih edilir. Dolomit için çalışma şartları katı:sıvı oranı 1:100, sıcaklık 30-45°C, pH=9 olup bor tutma verimi %90'dır [22].

Doğada ki borlu suların arıtılması için bu sularla % 0,5-20'lik Al_2O_3 süspansiyonu oluşturulmaktadır. Sıcaklık 60-80°C, karıştırma süresi 30-60 dakikadır. Çözeltide 50 mg/L'den az bor kalmakta olup, verim % 87-97 olmaktadır. Sorbent dekantasyonla çözeltiden ayrıldıktan sonra % 10'luk mannit, gliserin, sorbit, vb. maddeler yardımıyla bor geri çözülebilir [22].

Simav Çayı'nda bor kirliliğine neden olan bor madeni işletmeleri atık sularından borun adsorbsiyonla giderilmesi çalışmasında, aktif kömür, alümina, kaolin, bentonit, lüle taşı, kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine (Dowex 1X4) adsorban olarak kullanılmıştır. 282 mg/L bor konsantrasyonunun arıtılmasında adsorbsiyon verimi aktif kömürde % 5,67, bentonit ve kaolinde %1, alüminada % 4,4, lüle taşında %4,5 ve Dowex 1X4'de % 3.9 olarak bulunmuştur [28].

Araştırmalar sonucunda en etkin sorbentin $Zr(OH)_4$ ve $Al(OH)_3$ görölmektedir, ancak Zr-hidroksitin mekanik dayanırlığı azdır. Bu yöntem düşük süzme hızı, rejenerasyonda asit-baz harcamaları, katı boratların düşük konsantrasyonu nedeniyle ikinci bir işlem gerektirmesi gibi nedenlerle endüstride uygulanmamıştır.

Mekanik dayanıklılıklarının az olması yanında bu sorbentler asidik veya nötr ortamda kimyasal olarak inert değildir. pH 4'den düşükse hepsi bozunmaktadır. Bu durum organik sorbentlerde yoktur [22].

2.5.3. Anyon değiştirici reçinelerle borat iyonunun sorpsiyonu.

Atık suda diğer çözülmüş tuzların ve B_2O_3 içeriğinin az olduğu (en fazla 2-3 g/L) durumlarda anyon değiştirici reçinelerle borat iyonunun sorpsiyonu uygulanabilir. Bu yöntemler atık sudan borun tamamen ayrılmasının gerektiği, bor izotoplarının ayrılması, analitik ve kromatografik uygulamalar için uygundur. Anyon değiştirici reçinelerle yapılan çalışmalarda primer, sekonder ve tersiyer amin gruplarının yanında OH grupları da içeren polikondensasyon türü zayıf bazik anyon değiştiricilerin bor için seçici olduğu belirlenmiştir. % 0,28 B_2O_3 içeren diğer kirlilikler yönünden temiz borik asitli çözeltilerden borun %80'i tutulabilmektedir. Temas süresi ve diğer kirliliklerin varlığı tutma verimini etkiler. Bu nedenlerle ve iyon değiştirme kapasitelerinin düşük olması nedeniyle bor seçici olmamalarına rağmen kuvvetli bazik ve karışık reçinelerin kullanılması önem kazanmıştır [22].

Japonya ve Çin'de bor içeren tabii ve atık sulardan iyon değiştirici kullanarak borun giderilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. "Chemical Abstracts" özetlerinden derlenen bilgiler aşağıda verilmektedir [22].

Magnezyum üretiminde tuzlu sudan bor giderilmesinin iki aşamada yapıldığı bir çalışmada, iyon değiştiriciden sonra B_2O_3 ve CaO içeriğinin düşürölmesi için aşırı alkali ve aşı kristali kullanılmıştır.

Kullanma suyunun demineralizasyonu ile çok saf su üretiminde, ters osmozdan sonra bir iyon değiştirici reçine kullanılmıştır. Reçinenin fonksiyonel grupları N-glukamin türevidir (Diaion CRBO2).

Çin’de yapılan benzer bir çalışmada çok saf su üretiminde tuz giderme biriminden çıkan yaklaşık 5 mg/L bor içeren su iyon değiştiriciden 12-18 yatak hacmi / saat debi ile geçirilerek bor içeriği 0,2 mg/L B’un altına düşürülmüştür.

Magnezyum üretiminde tuzlu sudaki 0,6 – 1,0 g/L B₂O₃’ün giderilmesinde serbest formda bor spesifik iyon değiştirici kullanılmıştır. Rejenerasyon H₂SO₄ veya HCl ile yapılmıştır.

TÜBİTAK-MAM Kimya Müh. Bölümünde yapılan bir çalışmada da Simav Çayı’na verilen atık sulardan borun giderilmesinde selüloz, MgO ve reçineler ile iyon değiştiriciler kullanılmıştır. Çözeltide Mg/B oranı 20 iken, MgO’nun borun %85’ini giderdiği belirlenmiştir. İyon değiştirici olarak Amberlite IRA-743 kullanılmış ve en iyi sonuçlar reçineler ile elde edilmiştir [28].

Aynı gurubun yürüttüğü bir başka çalışmada da jeotermal sulardan özellikle Kızıldere Jeotermal enerji santralından çıkacak 25 mg/L B içeren sudan bor giderilmesi incelenmiştir. Jeotermal suyun bor içeriğinin düşük olması ve diğer tuz konsantrasyonlarının yüksek olması ancak bor spesifik iyon değiştirici reçine ile artırımın yapılabileceğini ortaya koymuştur. Anberlite XE-243 ile yapılan deneylerle borun 1 mg/L ‘nin altına indirilebildiği, silis hariç diğer iyonların ve pH’ın etkisinin olmadığı ve reçinenin en yüksek kapasitesinin 5,2 mg B/ml reçine olduğu belirlenmiştir [15].

İ.T.Ü.’de yapılan bir çalışmada Etiholding Bandırma Boraks ve Asit Fabrikaları tesislerinin atık sularında bor giderilmesi amacıyla bor spesifik Amberlite XE-243 reçinesinin kullanımı incelenmiştir. 50-1600 mg B/L içeren çözeltilerde, optimum pH 8 ve tutma kapasitesi 5,2 mg B/ml reçine olarak bulunmuştur [29].

2.5.4. Organik Çözücülerle Ekstraksiyon

Atık sularda borun solvent ekstraksiyonla giderilmesinde organik çözücü olarak dioller ile monooller kullanılarak araştırmalar yapılmış ve diollerin monoollere göre daha iyi ekstraksiyon gerçekleştirildiği belirlenmiştir. Buna karşın, monoollerin endüstriyel boyutta üretilmesi diollere göre bu solventlere avantaj sağlamaktadır [22].

Çeşitli dioller ile yapılan solvent ekstraksiyon çalışmasında ekstraksiyon (dağılım) katsayısı 13-50 arasında değişmektedir [22].

Bu yöntemlerin ekonomik olması için atık sudaki B_2O_3 içeriği 3 g/L'den fazla diğer tuzların ise en fazla 200-300 g/L olması gerekmektedir. Bu yöntem doğal borlu sular (düşük bor içerikli) ve endüstriyel atıklar için ekonomik değildir [22].

2.5.5. Termal yöntemlerle giderme

Termal yöntemlerle bor giderilmesi yöntemlerin temelde atık suların kısmen buharlaştırılması ve daha sonra aşırı kristali verilip, soğutularak borik asitin kristalizasyonuna dayanır. Bu yöntemler genelde 10 g/L H_3BO_3 içeren sular için uygulanır. Ayrıca galvaniz sanayi atık suları içinde bu yöntem uygulanmaktadır. Burada önce pH 8'e getirilerek metal hidroksitler çöktürülerek ayrılır.

Borik asit ve organik kirlilikler içeren atık suyun temizlenmesinde doğrudan açık buharla atık su ısıtılarak borun H_3BO_3 halinde buharlaşması sağlanmaktadır.

Özet olarak, ısıtım yöntemleri enerji yoğun ve karmaşık teknoloji prosesi olarak tanımlanabilir [22].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında Kırka Bor İşletmesi atık gölet sularından borun kazanılmasına yönelik deneysel çalışmalar yapılmıştır. Sıvıda yüksek konsantrasyonlarda olan borun kimyasal çöktürme yöntemleriyle kazanılmasına çalışılmıştır. Deneylerde çöktürücü olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO ve ikisinin karışımı kullanılmıştır.

3.1. Deneysel Çalışmalara Esas Olan Numune ve Özellikleri

Kırka Bor İşletmesi'nde suyun büyük bir çoğunluğunun bulunduğu 1 ve 5 nolu atık göletlerinin değişik noktalarından su numuneleri alınmıştır. 1 nolu gölet için toplam 50 litre su, 5 nolu gölet için toplam 30 litre su önce kendi aralarında, daha sonrada 1:1 oranında karıştırılarak deneylerde kullanılan toplam 60 litre numune oluşturulmuş ve deneyler bu numuneler üzerinde yürütülmüştür.

Deneylerde kullanılan atık suyun kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Numunenin kimyasal özellikleri

Elemanlar	İçerik	Elemanlar	İçerik
B	3,93 g/L	Cl^-	536 mg/L
Na^{++}	6,38 g/L	As	0,52 mg/L
K	102,8 mg/L	Ca	6,23 mg/L
Al	0,52 mg/L	Pb	< eser
Mg	19,1 mg/L	Cu	< eser
Fe	0,42 mg/L	pH	9,44
SO_4^{--}	675 mg/L		

3.2. Yöntem ve Teçhizat

Bu çalışmada, kimyasal çöktürme yöntemlerinden yararlanılarak borun kazanılmasına çalışılmıştır. Gölet suyunun bor içeriğinin yüksek olması ve kimyasal çöktürme proseslerinin, iyon değiştirme ve solvent ekstraksiyonu gibi proseslere göre daha ucuz olabilmesi, bu yöntemin kullanılmasına ağırlık kazandırmıştır. Deneylerde çöktürücü reaktif olarak analiz kalitesindeki Ca(OH)_2 , MgO ve ikisinin karışımı kullanılmıştır.

Çöktürme deneyleri sonunda atık suyun çevre alıcı ortama verilebilmesi de düşünüldüğünden, borun 1-2 mg/L gibi çok düşük seviyelere indirilmesinin, ancak, iki aşama çöktürme ile gerçekleştirilebileceği planlanmıştır.

Birinci aşama deneylerde incelenecek parametreler; çöktürücü reaktif miktarı, çözelti sıcaklığı, reaksiyon süresi, kristalizasyon için çökme (bekleme) süresi ve pH'dan oluşmaktadır. Bu grup deneyler ile borun maksimum verimle çöktürülerek, çözeltiden kazanılmasına yönelik optimal koşullar araştırılacaktır. Deneylerde incelenen parametreler ve deneylerin sabit koşulları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Birinci aşama çöktürme deneylerde incelenen parametreler

Parametre	Değerler
Reaktif Miktarı	10, 20, 40, 80, 100, 120 kg Ca(OH)_2 / m ³
	10, 20, 30, 40, 60 kg MgO / m ³
Başlangıç pH'sı	9.44, 8, 6, 3
Çözelti Sıcaklığı	20, 40, 60 °C ± 2°C
Karıştırma Süresi	5, 15, 30, 45, 60 dakika
Çökme Süresi	0.5, 1, 2, 4, 8, 24 saat

Ca(OH)_2 ile yapılan çöktürme deneylerinde çeşitli etkenlerin bor çöktürmesine etkisini belirlemek için yapılan deneyler aşağıda belirtilen sırada gerçekleştirilmiştir.

- Ca(OH)_2 miktarı
- Başlangıç pH'sı
- Karıştırma süresi
- Çözelti sıcaklığı
- Çökme süresi

MgO'nun çöktürücü olarak kullanıldığı deneylerde, MgO miktarı (10, 20, 30, 40, 60 kg/m³) ve başlangıç pH'sının (9.4, 8, 6) çöktürmeye etkisi incelenmiştir.

Ca(OH)₂'e MgO ilave edilerek yapılan çöktürme deneylerinde, bu iki alkali elementin sinerjik etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Bu grup deneylerde başlangıç pH'sı (9.4, 8, 6, 3), Ca(OH)₂/MgO oranlarının (1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 2/1, 3/1, 9/1, 10/1) ve farklı miktarlardaki reaktif kombinasyonlarının bor çöktürmesine etkisi araştırılmıştır.

Birinci aşama çöktürme deneylerinden, istenilen verimle (% 95'in üstü) bor elde edilememesi üzerine, literatür verileri de dikkate alınarak, ikinci aşama bor çöktürme deneyleri geçilmiştir. Deneylerde çöktürücü olarak Ca(OH)₂, pH düşürücü olarak HNO₃, Al₂(SO₄)₃·18H₂O kullanılmıştır. Deneylerin birinci grubunda başlangıç pH'sı HNO₃ ile 6'ya getirildikten sonra Ca(OH)₂ miktarının (2.5, 5, 10, 20 kg/m³) çöktürmeye etkisi incelenmiştir. İkinci grup deneylerde pH düşürücü ve Ca⁺⁺ iyonlarını bağlayıcı olarak Al₂(SO₄)₃·18H₂O kullanılmıştır. Bu grup deneylerde Al₂(SO₄)₃·18H₂O miktarının (10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 kg/m³) ve farklı Al₂(SO₄)₃·18H₂O miktarlarında (40, 60, 80 kg/m³) Ca(OH)₂ miktarının (2.5, 5, 10, 20 kg/m³) bor çöktürmesine etkisi etüt edilmiştir.

Çöktürme deneyleri, 400 ml'lik beherlerde 100 ml numuneler ile yapılmıştır. Numunenin istenen deney koşullarına (pH ve sıcaklık ayarı) getirilmesinden sonra çöktürücü reaktif ilavesi ile belirlenen sürede numune karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi, kontak termometreli manyetik karıştırıcıda yapılmıştır. Karıştırma sırasında ve sonrasında oluşan çökeleklerin çökmesi için çözelti öngörülen sürelerde dinlendirilmiştir. Katılar filtre edildikten sonra çözeltide bor analizi yapılarak, çözeltideki bor konsantrasyonu saptanmış ve bor çöktürme verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre deneylerin değerlendirilmesi yapılmıştır.

Çözeltideki bor analizleri titrasyon yöntemiyle yapılmıştır.

Çözeltideki başlangıç pH değişiminin çöktürmeye etkilerinin incelendiği deneylerde çevre koşullarının olumsuz yönde en az etkilenmesi için çözelti başlangıç pH'sı nitrik asitle düşürülmüştür. pH düşürmek için 1/1'lik %63'lük analiz kalitesinde HNO₃ kullanılmıştır. Doğal pH'sı 9.44 olan atık suyun öngörülen pH değerlerine ulaşması için gereken HNO₃ sarfiyatı Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Başlangıç pH'sını değiştirmek için sarf edilen HNO_3 miktarları

pH	HNO_3 Sarfiyatı (kg/m^3)	pH	HNO_3 Sarfiyatı (kg/m^3)
9	2,75	6	11,80
8,5	5,60	3	13,68
8	7,65	1,5	15,67

3.3. Birinci Aşama Bor Çöktürme Deneyleri

Birinci aşama çöktürme deneylerinde, çöktürücü reaktif olarak, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO ve $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgO}$ kullanılmıştır.

3.3.1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile Yapılan Çöktürme Deneyleri

Bu grup deneylerde reaktif miktarı, başlangıç pH'sı, karıştırma ve bekleme süresi ve çözelti sıcaklığının çöktürmeye etkileri incelenmiştir.

3.3.1.1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Miktarının Çöktürmeye Etkisi

Reaktif miktarının çökmeye etkilerinin incelendiği deneyler değişik miktarlardaki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (10, 20, 40, 80, 100, 120 kg/m^3) ile aşağıda verilen sabit koşullarda yapılmış; deneylerin sonuçları Çizelge 3.4, Şekil 3.1'de verilmiştir.

Deneylerin sabit koşulları:

Başlangıç pH'sı : 9,44

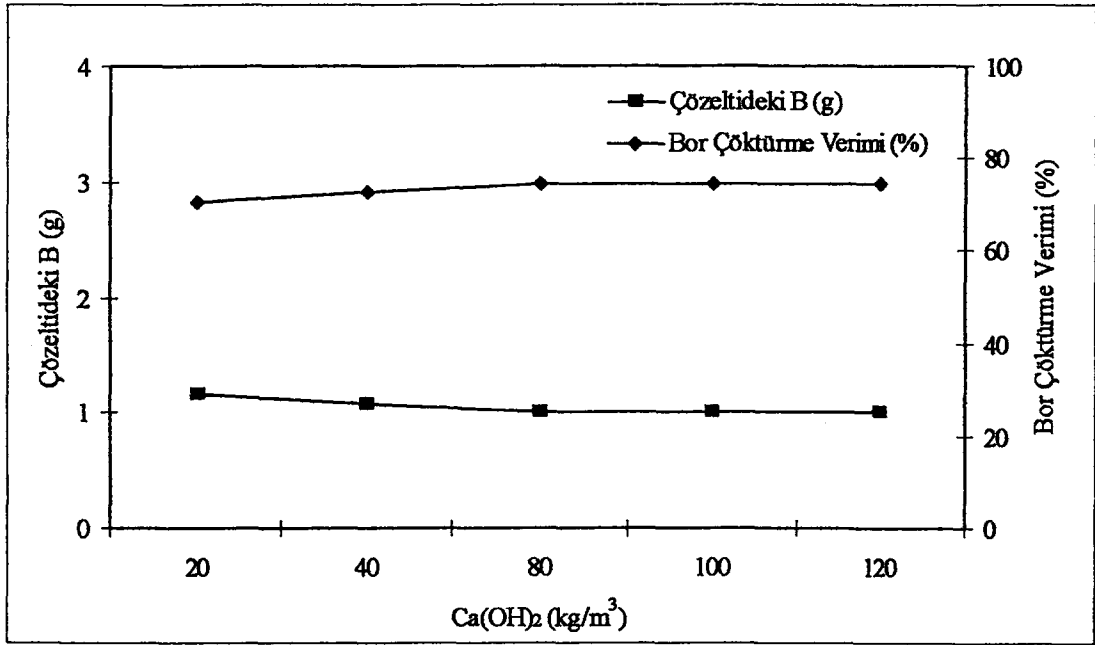
Karıştırma süresi : 30 dakika

Çözelti sıcaklığı : 22 ± 2 °C

Çökme süresi : 60 dakika

Çizelge 3.4. Çözeltiye değişik miktarlarda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesiyle yapılan deneylerin sonuçları

Reaktif Miktarı ($\text{kg Ca}(\text{OH})_2 / \text{m}^3$)	Çözeltide Bor (g/L)	Bor Çöktürme Verimi (%)
10	2,64	32,83
20	1,17	70,3
40	1,07	72,8
80	1,01	74,3
100	1,01	74,3
120	1,01	74,3



Şekil 3.1. Bor çöktürme verimiyle çözeltideki bor konsantrasyonunun Ca(OH)_2 miktarına göre değişimi

Çizelge 3.4 ve Şekil 3.1’de verilen deney sonuçlarına göre, 80 kg/m^3 ’ye kadar reaktif miktarı arttıkça, bor çöktürme (kazanma) verimi de artmaktadır. Ancak, çözeltiliye 80 kg/m^3 ’ten daha fazla Ca(OH)_2 ilave edildiğinde borun çökmesinde herhangi bir artış olmadığı saptanmıştır.

Bu grup deneyler sonucu gölet suyundaki bor konsantrasyonu, ancak, 1 g/L ’ye kadar düşürülebilmiş ve borun yaklaşık %25’i çözeltide kalmıştır.

Çözeltiliye farklı miktarlarda Ca(OH)_2 ilave edilen deneylerin tümünde 7-8 dakikalık karıştırma süresi sonunda aynı Ca^{++} iyon konsantrasyonuna ($0.38\text{-}0.40 \text{ g/L}$) ulaşılmıştır. Bu neden ile, Ca(OH)_2 ilavesini gerekenden fazla arttırmanın yararlı olmadığı anlaşılmıştır. Stokiyometrik yönden yapılan hesaplamalar da çözeltideki bor iyonlarının tümünü çöktürmek için 1 m^3 çözeltiliye 20 kg Ca(OH)_2 ilavesinin yeterli olduğunu göstermiştir.

3.3.1.2. Başlangıç pH’sının Çöktürmeye Etkisi

Çözeltinin doğal pH’sında (9,44) içine farklı miktarlarda ($20, 40, 80 \text{ kg/m}^3$) Ca(OH)_2 ilave edildikten sonra çözeltideki Ca^{++} iyon konsantrasyonu süreye göre incelenmiş ve 5 dakikalık karıştırma süresinden sonra çözeltideki Ca^{++} iyon konsantrasyonunun hemen hemen sabit kaldığı ($0,40 \text{ mg/L}$) saptanmıştır. Kimyasal reaksiyonlarda reaktif konsantrasyonun etkin olduğu dikkate alındığında, 9,44 başlangıç pH’sında

Ca^{++} iyonlarıyla borun reaksiyonunun nispeten yavaş bir hızda geliştiği kanısına ulaşılmıştır. Bunun üzerine farklı başlangıç pH'larında çözeltiye $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilave edilmiş ve çözeltideki Ca^{++} iyon konsantrasyonları saptanmıştır. Elde edilen veriler çözeltide kalsiyumun çözünmesinin başlangıç pH'sına göre arttığını göstermiştir. Bunun üzerine farklı başlangıç pH değerlerinde çöktürme deneylerinin yapılmasına karar verilmiştir.

Başlangıç pH'sının çökmeye etkilerinin incelendiği deneyler değişik başlangıç pH'larında (9, 8, 6, 3) ve değişik miktarlardaki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (10, 20, 40, 60, 80 kg/m^3), ile aşağıda verilen sabit koşullarda yapılmış; deneylerin sonuçları Çizelge 3.5 ve Şekil 3.2'de verilmiştir.

Deneylerin sabit koşulları:

Karıştırma süresi : 30 dakika

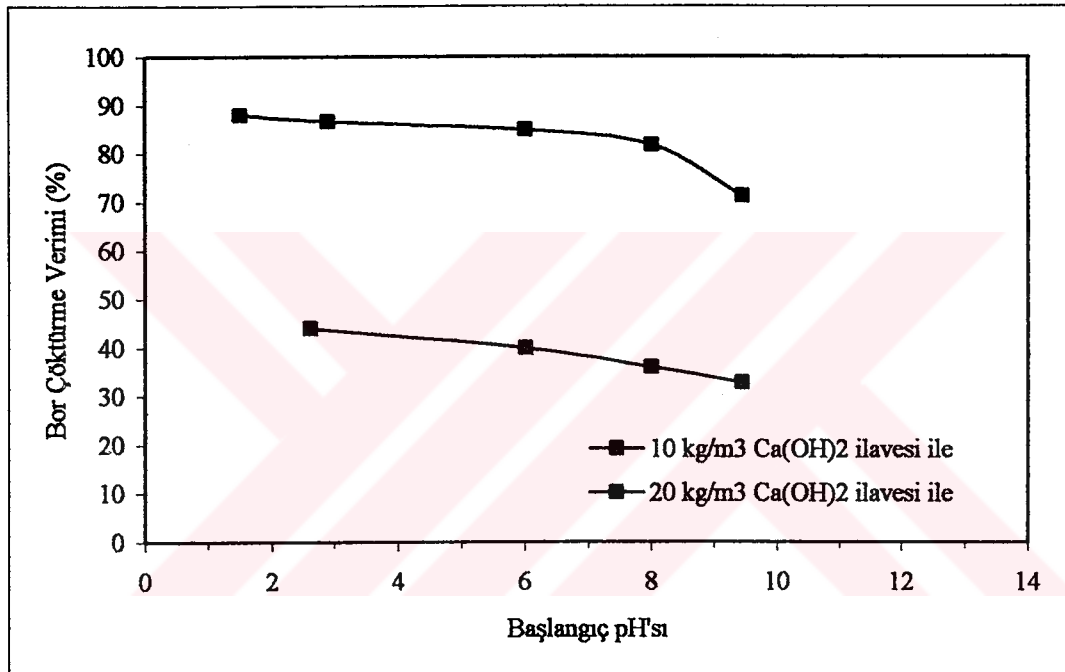
Çözelti sıcaklığı : $22 \pm 2^\circ\text{C}$

Çökme süresi : 60 dakika

Çizelge 3.5. Başlangıç pH'sının bor çökmesine etkisini belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarı (kg/m^3)	Başlangıç pH'sı	Çözeltide Bor (g/L)	Bor Çöktürme Verimi (%)
10	9,44	2,64	32,8
	8	2,5	36,5
	6	2,35	40,1
	2,62	2,20	44,0
20	9,44	1,17	70,3
	8	0,71	81,8
	6	0,59	84,9
	2,9	0,52	86,7
40	9,44	1,07	72,8
	8	0,69	82,5
	6	0,56	85,8
	2,8	0,50	87,3
60	9,44	1,04	73,5
	8	0,70	82,1
	6	0,55	86,2
	2,8	0,50	87,4
80	9,44	1,01	74,3
	8	0,74	81,2
	6	0,54	86,4
	2,8	0,49	87,5

10 kg $\text{Ca(OH)}_2/\text{m}^3$ ilavesiyle yapılan deney sonuçları göstermiştir ki, başlangıç pH'sının düşüşüne bağlı olarak bor çöktürme verimleri yükselse de, 10 kg/m³ Ca(OH)_2 ilavesi yüksek verimle borun çöktürülmesinde yetersiz kalmaktadır. 20, 40, 60 ve 80 kg $\text{Ca(OH)}_2/\text{m}^3$ ilavesiyle yapılan deneyler sonucunda da, bor çöktürme verimlerinin birbirine oldukça yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Prosesin işletme maliyetleri dikkate alındığında, başlangıç pH'sının 6, Ca(OH)_2 ilavesinin 20 kg/m³ olarak alınması uygun görülmüştür. Bu sonuçlardan da görüldüğü üzere, Ca(OH)_2 ile yapılan çöktürmede başlangıç pH'sı değişiminin bor çökmesinde önemli rol oynadığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.2. Başlangıç pH'sının bor çökmesine etkisi

Şekil 3.2'ye göre 10 kg/m³ Ca(OH)_2 ilavesi ile yapılan deneylerde başlangıç pH'sı düştükçe borun çöktürülmesinde de lineere yakın bir artış vardır. Hem verimlerin düşük olması, hem de başlangıç pH'sına göre verimin lineer artması ilave edilen Ca^{++} iyon miktarının yetersiz olduğunu ortaya koymaktadır.

3.3.1.3. Karıştırma Süresinin Çöktürmeye Etkisi

Karıştırma süresinin çöktürmeye etkilerinin incelendiği deneyler değişik karıştırma sürelerinde (5, 15, 30, 45, 60 dakika), çözeltiye değişik miktarlardaki Ca(OH)_2 (20, 40, 80 kg/m³) ilavesiyle aşağıda verilen sabit koşullarda yapılmış; deneylerin sonuçları ise Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Deneylerin sabit koşulları:

Başlangıç pH'sı : 6

Çözelti sıcaklığı : 22 ± 2 °C

Çökme süresi : 60 dakika

Çizelge 3.6. Farklı karıştırma sürelerinde yapılan deneylerin sonuçları

Ca(OH) ₂ miktarı (kg/m ³)	Süre (dakika)	Çözeltide Bor (g/L)	Bor Çöktürme Verimi (%)
20	5	0,75	80,6
	15	0,61	84,8
	30	0,59	84,9
	45	0,59	85,0
	60	0,59	85,0
40	5	0,71	81,8
	15	0,59	85,0
	30	0,56	85,8
80	5	0,67	83,1
	15	0,57	85,4
	30	0,54	86,4

5 dakikalık reaksiyon süresi bile çöktürme için yeterli olabilir. Karıştırma süresini 5 dakikadan 15 dakikaya çıkartmak ile bor çöktürme veriminde yaklaşık %5'lik bir artış sağlanmıştır. Karıştırma süresi olarak 15 dakikanın yeterli olduğu anlaşılmıştır.

3.3.1.4. Çözelti Sıcaklığının Çöktürmeye Etkisi

Atıkların değerlendirilmesine sıcaklığın uygulanması pahalı bir işlem olmasına karşın, teknolojik uygulamadan ziyade bilimsel araştırma bazında sıcaklığın etkisini belirlemek için bu grup deneyler yapılmıştır.

Sıcaklığın çökmeye etkilerinin incelendiği deneyler değişik sıcaklıklarda (20, 30, 40, 60°C) ve değişik başlangıç pH'larında (9.44, 8, 6, 3), aşağıda verilen sabit koşullarda yapılmış; deneylerin sonuçları Çizelge 3.7, Şekil 3.3'de verilmiştir.

Deneylerin sabit koşulları:

Reaktif miktarı : 20 kg Ca(OH)₂ /m³

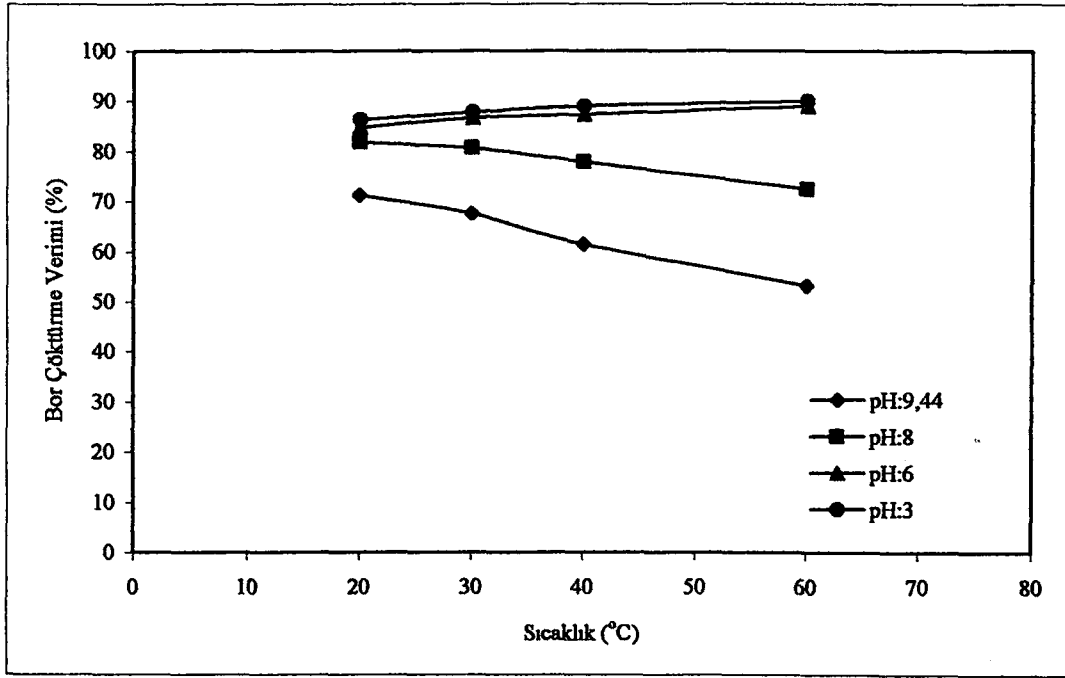
Karıştırma süresi : 15 dakika

Çökme süresi : 60 dakika

Çözelti sıcaklığının bor çöktürmesine etkisi, başlangıç pH'sına bağlı olarak farklılıklar göstermiştir. Bazik başlangıç pH'larında çözelti sıcaklığı artırıldıkça borun çökmesi yavaşlarken, asidik başlangıç pH'larında ters durum söz konusudur. (Şekil 3.3). Fakat, çözelti sıcaklığı 60⁰C'ye kadar yükseltilmesine karşın; maksimum bor çöktürme verimi, ancak, %90'a yükselmiştir.

Çizelge 3.7. Çözelti sıcaklığın bor çöktürmesine etkisini belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları

Sıcaklık (°C)	Başlangıç pH'sı	Çözeltide Bor (g/L)	Bor Çöktürme Verimi (%)
20	9,44	1,13	71,3
	8	0,71	81,8
	6	0,59	84,9
	3	0,54	86,4
30	9,44	1,28	67,5
	8	0,76	80,7
	6	0,52	86,8
	3	0,48	87,9
40	9,44	1,51	61,58
	8	0,86	78,12
	6	0,50	87,28
	3	0,43	89,06
60	9,44	1,84	53,18
	8	1,08	72,52
	6	0,43	89,06
	3	0,39	90,08



Şekil 3.3. Farklı başlangıç pH'larında bor çöktürme veriminin çözelti sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Sonuç olarak, çözelti sıcaklığının artırılması borun çöktürülmesini, başlangıç pH'sına bağlı olarak, az da olsa olumlu etkilemektedir. Fakat, olayın teknolojik ve ekonomik boyutu dikkate alındığında çözelti sıcaklığını arttırmanın herhangi bir yararı olmadığı anlaşılmıştır.

3.3.1.4. Çökme Süresinin Borlu Bileşiklerin Oluşmasına Etkisi

Çöktürücüyle karıştırma sonunda borlu bileşiklerin oluşması ve bunların çökelek haline gelmesi zaman alabilmektedir. Borlu bileşiklerin oluşması ve çökmenin gerçekleşmesi için geçen süre çökme süresi diye tanımlanmıştır.

Çökme süresinin çöktürmeye etkilerinin incelendiği deneyler değişik çökme sürelerinde (½, 1, 2, 4, 8, 24 saat) ve aşağıda verilen sabit koşullarda yapılmış; deneylerin sonuçları ise Çizelge 3.8'da verilmiştir.

Deneylerin sabit koşulları:

Reaktif miktarı : 20 kg $\text{Ca(OH)}_2/\text{m}^3$

Başlangıç pH'sı : 6

Çözelti sıcaklığı : $22 \pm 2^\circ\text{C}$

Çizelge 3.8. Farklı çökme sürelerinde yapılan deneylerin sonuçları

Çökme Süresi (saat)	Çözeltide Bor (g/L)	Bor Çöktürme Verimi (%)
½	0,61	84,6
1	0,59	84,9
2	0,55	85,9
4	0,51	87,1
8	0,50	87,4
24	0,46	88,3

Deney sonuçlarından görüldüğü gibi, çökme süresi arttıkça, bor çöktürme verimi de artmaktadır. Borlu bileşiklerin oluşmasında yataya yakın da olsa lineer bir artış vardır. Bu sonuçlar, karıştırmadan sonra 24 saat geçse bile, borlu bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir. Fakat, çökme ve dinlenme süresi olarak 4 saat dolaylarının alınması yeterli olacaktır.

3.3.2. MgO ile Yapılan Çöktürme Deneyleri

Ca(OH)₂'in yanı sıra MgO ile de çöktürme deneyleri yapılmıştır. Bu grup deneylerde reaktif miktarı ve başlangıç pH'sının çöktürmeye etkileri incelenmiştir.

3.3.2.1. MgO Miktarının Çöktürmeye Etkisi

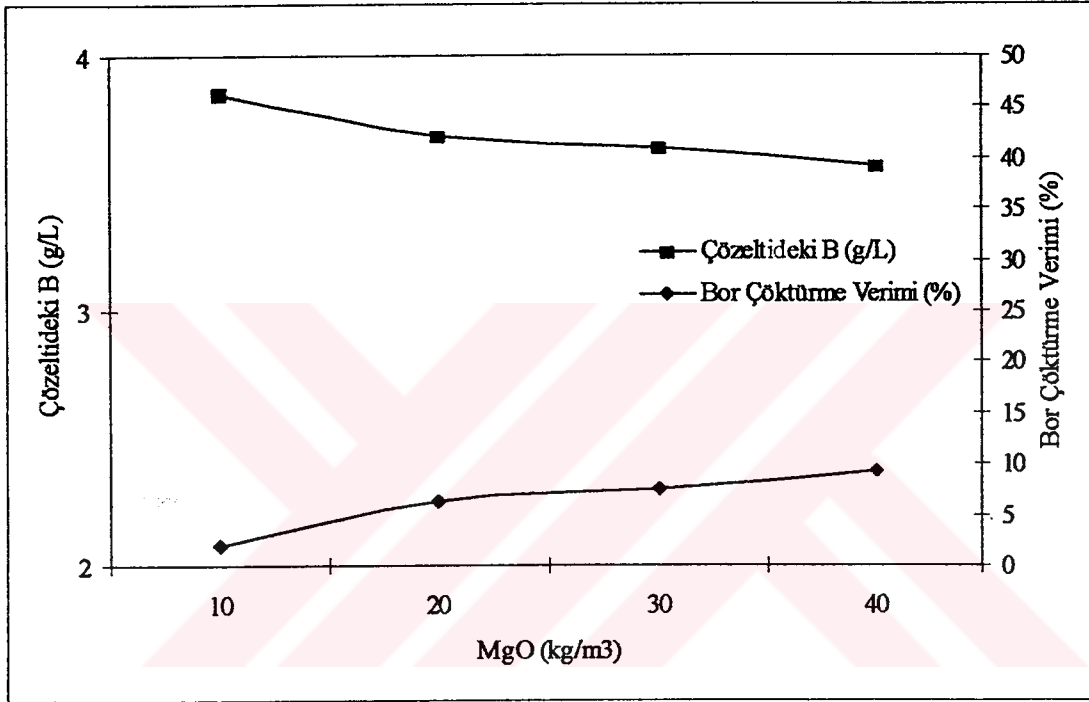
Reaktif miktarının çökmeye etkilerinin incelendiği deneyler değişik miktarlardaki MgO (10, 20, 30, 40, 60 kg/m³) ile, aşağıda verilen sabit koşullarda yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 3.9, Şekil 3.4'de verilmiştir.

Deneylerinin sabit koşulları:

Başlangıç pH'sı	: 9,44
Karıştırma süresi	: 30 dakika
Çözelti sıcaklığı	: 22 ± 2 °C
Çökme süresi	: 60 dakika

Çizelge 3.9. Çözeltiye değişik miktarlarda MgO ilavesiyle yapılan deneylerin sonuçları

Reaktif Miktarı (kg MgO /m ³)	Çözeltide Bor (g/L)	Bor Çöktürme Verimi (%)
10	3,85	2,0
20	3,69	6,2
30	3,64	7,4
40	3,57	9,2



Şekil 3.4. Bor çöktürme verimiyle çözeltideki B konsantrasyonunun MgO miktarına göre değişimi

Çizelge 3.9 ve Şekil 3.4’de verilen deneylerin sonuçları MgO’in borun çöktürülmesinde etkin olmadığını ortaya koymaktadır.

3.3.2.2. Başlangıç pH’sının Çöktürmeye Etkisi

Ca(OH)₂ ile yapılan çöktürme deneylerinde olduğu gibi, MgO ile başlangıç pH’sının borun çöktürülmesine etkilerinin incelendiği deneyler değişik başlangıç pH’larında (9.44, 8, 6) ve değişik miktarlardaki MgO (10, 20, 30, 40, 60 kg/m³) ile aşağıda verilen sabit koşullarda yapılmış; deneylerin sonuçları Çizelge 3.10 ve Şekil 3.5’te verilmiştir.

Deneylerin sabit koşulları:

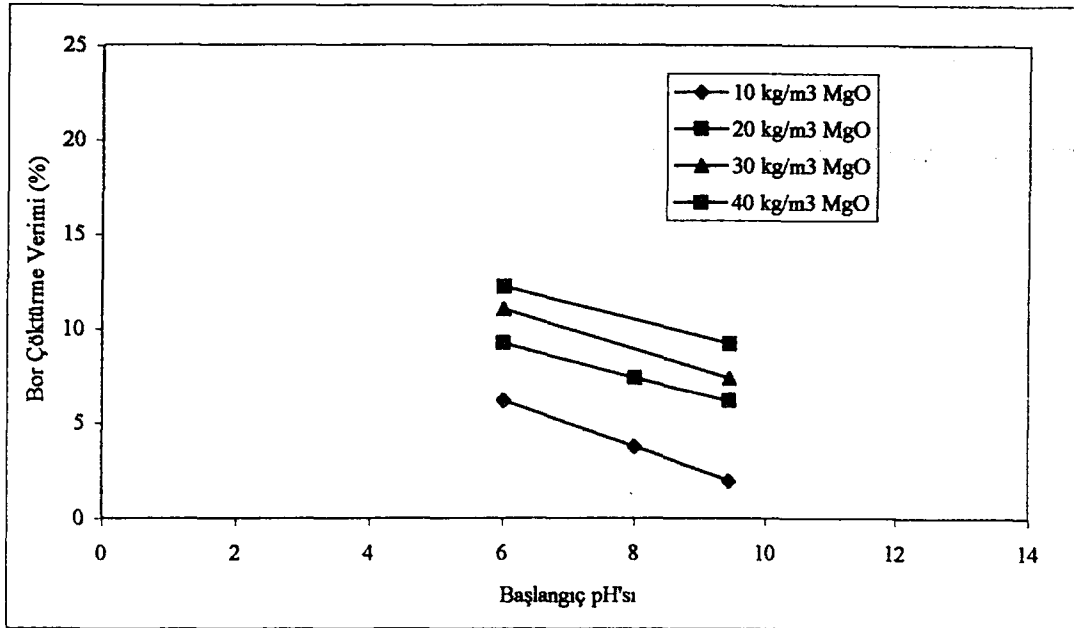
Karıştırma süresi : 30 dakika

Çözelti sıcaklığı : 22 ± 2 °C

Çökme süresi : 60 dakika

Çizelge 3.10. Farklı başlangıç pH'larında yapılan deneylerin sonuçları

MgO miktarı (kg/m ³)	Başlangıç pH'sı	Çözeltide Bor (g/L)	Bor Çöktürme Verimi (%)
10	9,44	3,85	2,0
	8	3,78	3,8
	6	3,69	6,2
20	9,44	3,69	6,2
	8	3,64	7,4
	6	3,57	9,2
30	9,44	3,64	7,4
	6	3,5	11,0
40	9,44	3,57	9,2
	6	3,45	12,3
60	6	2,93	25,6



Şekil 3.5. Bor çöktürme veriminin başlangıç pH'sına göre değişimi

Başlangıç pH'sının düşürülmesiyle bor çöktürme veriminde artış sağlanmıştır. Fakat, başlangıç pH'sının yarattığı etki Ca(OH)_2 gibi isten düzeyde olmamıştır. Ancak, 60 kg MgO/m^3 ilavesiyle %25'lik bir çöktürme verimine ulaşılabilmiştir. Yapılan bu deneyler sonucu, MgO 'in tek başına borun çöktürülmesinde etkili olmadığı anlaşılmıştır.

3.3.3. Ca(OH)_2 + MgO ile Yapılan Çöktürme Deneyleri

Bu grup deneyler ile, Ca(OH)_2 'e MgO katılmasıyla, iki toprak alkali elementin sinerjik etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır.

3.3.3.1. Başlangıç pH'sının Çöktürmeye Etkisi

Deneylerde Ca(OH)_2 ile MgO 'in 1/1, 1/2 oranlarında ilavesiyle başlangıç pH'sının çöktürmeye etkileri incelenmiştir. Aşağıda verilen sabit koşullar altında yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 3.11'de verilmiştir.

Deneylerin sabit koşulları:

Karıştırma süresi : 30 dakika

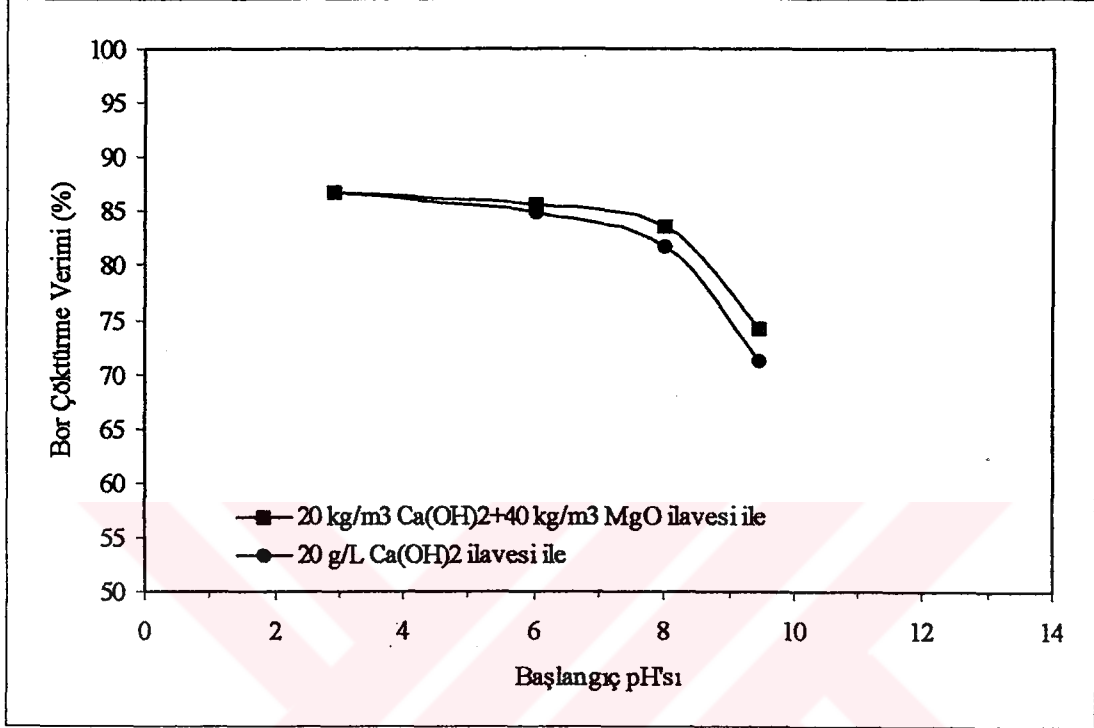
Çözelti sıcaklığı : $22 \pm 2^\circ\text{C}$

Çökme süresi : 60 dakika

Çizelge 3.11. Ca(OH)_2 ve MgO ilavesiyle farklı başlangıç pH'larında yapılan deneylerin sonuçları

Ca(OH)_2 miktarı (kg/m^3)	MgO Miktarı (kg/m^3)	Başlangıç pH'sı	Çözeltide Bor (g/L)	Bor Çöktürme Verimi (%)
20	40	9,44	1,02	74,1
		8	0,65	83,5
		6	0,56	85,7
		3	0,52	86,8
30	30	9,44	0,99	74,7
		8	0,63	84,0
		6	0,54	86,8
		3	0,50	87,3

1/2, 1/1 oranlarında Ca(OH)_2 ve MgO ilavesinde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Ca(OH)_2 ve MgO 'in sinerjik etkisi, özellikle, yüksek başlangıç pH'larında (bazik) görülmüştür (Şekil 3.6). Fakat, başlangıç pH'sı asidik olduğunda bu etki görülmemektedir.



Şekil 3.6. Farklı çöktürücü ilavesinde, başlangıç pH'sına göre bor çöktürme veriminin değişimi

3.3.3.2. Ca(OH)_2 / MgO Kombinasyonunun Çöktürmeye Etkisi

İki farklı Ca(OH)_2 / MgO kombinasyonunda, olumlu sinerjik etkiler görülmesi üzerine, 6 başlangıç pH'sında, farklı Ca(OH)_2 / MgO kombinasyonlarında çöktürme deneyleri yapılmıştır. Deneylerin ilk tertibinde Ca(OH)_2 oranı sabit tutulup, MgO oranı arttırılmış; ikinci tertipte ise tersi yapılmıştır.

Deneylerin sabit koşulları aşağıda, sonuçları ise Çizelge 3.12'de verilmiştir.

Deneylerin sabit koşulları:

Başlangıç pH'sı	: 6
Karıştırma süresi	: 30 dakika
Çözelti sıcaklığı	: 22 ± 2 °C
Çökme süresi	: 60 dakika

Başlangıç pH'sı 6'da yapılan deneylerde; çöktürmede rol oynayan reaktifin yine Ca(OH)_2 olduğu anlaşılmıştır. Ca(OH)_2 miktarı 20 kg/m^3 ve üzerinde olduğunda %85 dolayında çöktürme verimi elde edilirken; ilave edilen Ca(OH)_2 miktarı 20 kg/m^3 'ün altına düştüğünde, çözeltiye ilave edilen MgO artmasına rağmen, bor çöktürme verimi %65 düzeyine düşmüştür.

Çizelge 3.12. Farklı $\text{Ca(OH)}_2/\text{MgO}$ oranlarında yapılan çöktürme deneylerinin sonuçları

Ca(OH)_2 MgO	Ca(OH)_2 miktarı (kg/m^3)	MgO miktarı (kg/m^3)	Çözeltide Bor (g/L)	Bor Çöktürme Verimi (%)
1 / 1	30	30	0,54	86,2
1 / 2	20	40	0,56	85,7
1 / 3	15	45	1,19	69,7
1 / 4	12	48	1,24	68,4
1 / 5	10	50	1,41	64,2
1 / 1	20	20	0,58	85,2
2 / 1	20	10	0,58	85,2
4 / 1	20	5	0,59	85,0
10 / 1	20	2	0,59	85,0

Deneylerin ikinci tertibinde Ca(OH)_2 ilavesi 20 kg/m^3 ile sabit tutulup, MgO miktarı değiştirilmiş; fakat tüm- $\text{Ca(OH)}_2/\text{MgO}$ oranlarında hemen hemen aynı bor çöktürme verimi (%85) elde edilmiştir. Bu veriler $\text{Ca(OH)}_2/\text{MgO}$ birlikte kullanılmasının, ancak, 8-9,5 gibi bazik başlangıç pH'larında bor çöktürme verimini %5'e yakın arttırdığı; fakat, başlangıç pH'sı asidik olduğunda çöktürmeye sinerjik etki yapmadığı anlaşılmıştır.

Bu deney grubunun üçüncü tertibinde, sadece Ca(OH)_2 ' in katıldığı (optimal değer: 20 kg/m^3) deneyler ile karşılaştırma yapabilmek için çözeltiye verilen toplam çöktürücü miktarı 20 kg/m^3 olan, farklı $\text{Ca(OH)}_2/\text{MgO}$ oranlarında reaktif ilavesiyle çöktürme deneyleri yukarıda belirtilen sabit koşullarda yapılmış ve sonuçları Çizelge 3.13'te sunulmuştur.

Çizelge 3.13. Toplam 20 kg/m³ çöktürücü reaktif ilavesiyle yapılan çöktürme deneylerinin sonuçları

Ca(OH) ₂ / MgO	Ca(OH) ₂ miktarı (kg/m ³)	MgO miktarı (kg/m ³)	Çözeltide Bor (g/L)	Bor Çöktürme Verimi (%)
1 / 9	2	18	3,33	15,3
1 / 3	5	15	2,75	30,1
1 / 1	10	10	1,78	54,6
3 / 1	15	5	1,19	69,7
9 / 1	18	2	0,71	81,8

Beklendiği gibi, çözeltiye ilave edilen Ca(OH)₂ miktarı arttıkça, borun çökmesi de artmaktadır. Bazik başlangıç pH'ların dışında, daha önce belirtildiği gibi, çözeltiye Ca(OH)₂'in yanı sıra MgO ilave edilmesi bor çöktürmesinde sinerjik etki yaratmamaktadır.

Yapılan birinci aşama çöktürme deneylerinin sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, 3 farklı çöktürücü ajan kullanılmasına karşın, sadece Ca(OH)₂ ile bor çöktürmenin yeterli olduğu belirlenmiştir. Bu reaktifin CaO olarak hem ucuz, hem de her yerde kolay temin edilebilmesi, kendisine ayrıca bir avantaj sağlamaktadır. Birinci aşama Ca(OH)₂ ile çöktürmenin koşullarıyla sonuçları aşağıda verilmiştir.

En İyi Bor Çöktürme Koşulları

Reaktif Miktarı : 20 kg/m³ Ca(OH)₂

Başlangıç pH'sı : 6

Karıştırma süresi : 15 dakika

Çözelti sıcaklığı : 22 ± 2 °C

Çökme süresi : 240 dakika

Birinci aşama Ca(OH)₂ ile çöktürme sonucu, kazanılan bor (% 87) yeterli sayılsa bile; çözeltideki (atık suyu) bor konsantrasyonu, ancak, 0,51 g/L'ye düşürülmüş olup, çevre alıcı ortam için yeterli değildir. Bu su ancak, denize verilecek kalitededir.

3.4. İkinci Aşama Bor Çöktürme Deneyleri

Birinci aşama çöktürmede atık sudaki bor konsantrasyonu, ancak, 500 mg/L dolayına düşürülebilmiş ve yaklaşık % 87 verim ile sudaki bor kazanılmıştır. Suyun çevre alıcı ortama verilmesi öngörüldüğünde ikinci aşama çöktürmeye gereksinim vardır.

İkinci aşama çöktürme deneylerinde, çöktürücü reaktif olarak, Ca(OH)_2 , pH düşürücü reaktif olarak HNO_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, aynı zamanda, birinci aşama çöktürmede çözeltiye katılan Ca^{++} iyonlarını da bağlayıcı görevi görmüştür.

Bu grup deneylerde Ca(OH)_2 miktarı ve pH düşürücü reaktif miktarının çöktürmeye etkileri incelenmiştir.

3.4.1. Ca(OH)_2 Miktarının Çöktürmeye Etkisi

Çöktürücü reaktif miktarının ikinci aşama bor çöktürmesine etkilerinin incelendiği deneyler, değişik miktarlarda Ca(OH)_2 (2.5, 5, 10, 20 kg/m³) ilavesiyle, 6 başlangıç pH'sında aşağıda verilen sabit koşullarda yapılmış; sonuçları Çizelge 3.14'te verilmiştir. Bu grup deneylerde pH düşürücü reaktif olarak HNO_3 kullanılmıştır.

Deneylerin sabit koşulları:

Çözelti Bor Konsantrasyonu : 0,51 g/L

Başlangıç pH'sı : 6

Karıştırma süresi : 15 dakika

Çözelti sıcaklığı : 22 ± 2 °C

Çökme süresi : 60 dakika

Çözeltiye ne kadar Ca(OH)_2 katılırsa katılsın, çözeltideki borun, ancak, % 12'si çöktürülebilmektedir. Bu olgu, birinci aşama çöktürmeden sonra çözeltide kalan Ca^{++} iyonlarından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 3.14. Çözeltiye değişik miktarlarda Ca(OH)_2 ilavesiyle yapılan deneylerin sonuçları

Ca(OH)_2 miktarı (kg/m^3)	Çözeltide Bor (g/L)	Bor Çöktürme Verimi (%)
2,5	0,47	8,0
5	0,46	10,0
10	0,45	11,0
20	0,44	12,3

3.4.2. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ Miktarının Çöktürmeye Etkisi

HNO_3 ile pH düşürmenin çöktürmeye etkisi olmadığının belirlenmesi üzerine, literatür verilerine de dayanarak, hem pH düşürücü, hem de Ca^{++} iyonlarını bağlayıcı olarak, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 'ın kullanılması kararlaştırılmıştır. Birinci aşama çözeltisine 10, 20, 40 kg/m^3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ilave edildikten sonra çözeltideki B ve Ca^{++} iyonlarının analizi yapılmış; analizler sonucu bor konsantrasyonunun hemen hemen değişmediği saptanmasına karşın, Ca^{++} iyon konsantrasyonunun, sırasıyla, 1,27 g/L, 0,53 g/L ve 2 mg/L olduğu saptanmıştır.

pH düşürücü reaktif miktarının çökmeye etkilerinin incelendiği deneyler, değişik miktarlarda $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 kg/m^3) ilavesiyle aşağıda verilen sabit koşullarda yapılmış; deneylerin sonuçları Çizelge 3.15'te verilmiştir.

Deneylerin sabit koşulları:

Çözelti Bor Konsantrasyonu : 0,51 g/L B

Çözelti pH'sı : 12,4

Reaktif Miktarı : 10 kg/m^3 Ca(OH)_2

Karıştırma süresi : 15 dakika

Çözelti sıcaklığı : 22 ± 2 °C

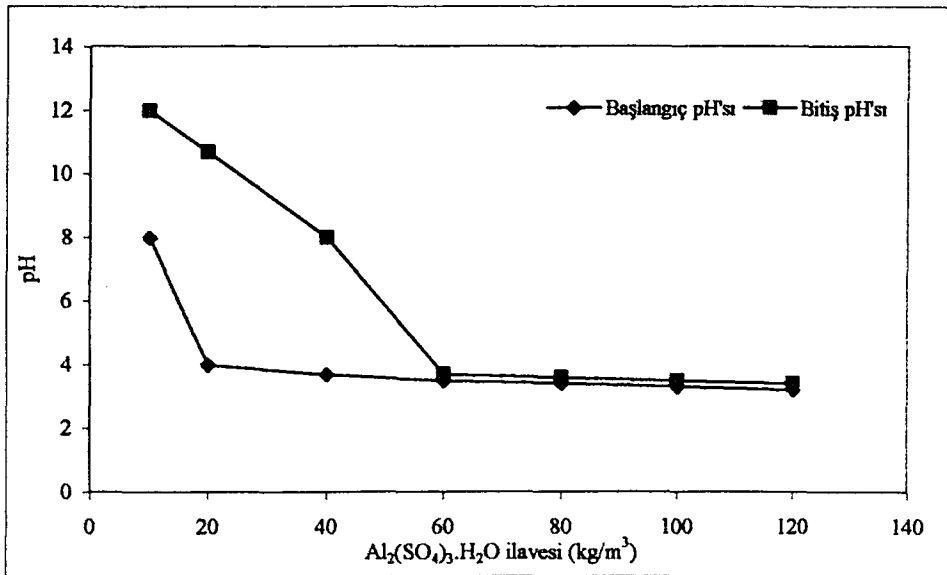
Çökme süresi : 60 dakika

Çizelge 3.15. Çözeltiye değişik miktarlarda $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ilavesiyle yapılan deneylerin sonuçları

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ Miktarı (kg/m^3)	Başlangıç pH'sı	Bitiş pH'sı	Çözeltide Bor (g/L)	Bor Çöktürme Verimi (%)	Toplam Bor Çöktürme Verimi (%)
10	8,0	12,0	0,41	19,6	89,6
20	4,0	10,7	0,28	45,1	92,8
40	3,7	8,0	0,20	61,0	94,9
60	3,5	3,7	0,14	71,8	96,3
80	3,4	3,6	0,12	75,8	96,9
100	3,3	3,5	0,12	76,2	96,9
120	3,2	3,4	0,12	77,4	97,1

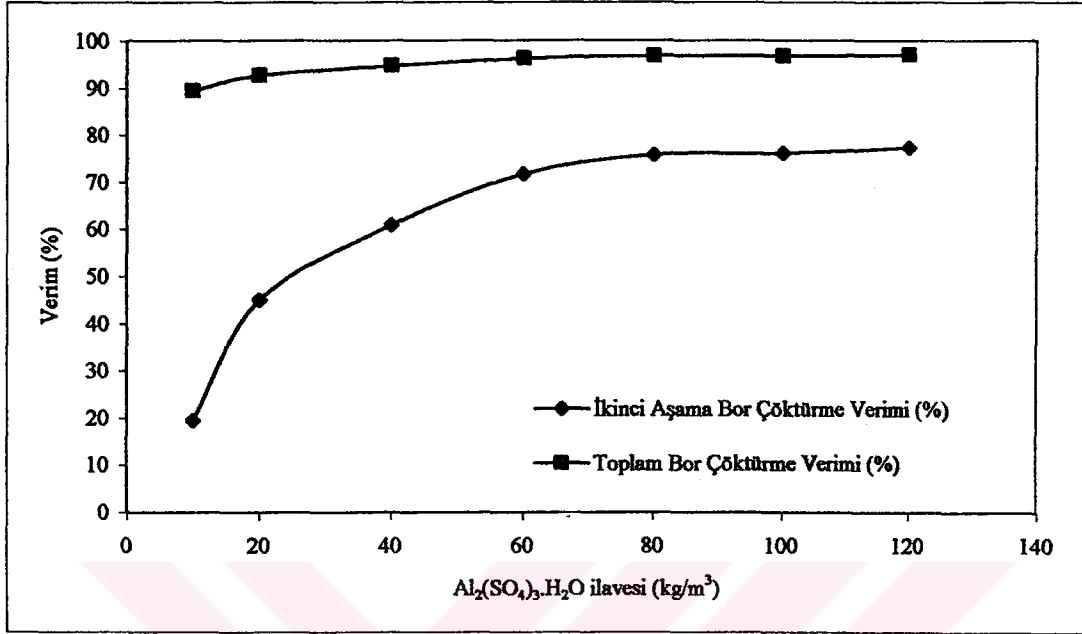
Çözeltiye katılan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ miktarı arttıkça borun çökmesi de lineer olarak artmaktadır. 40 kg/m^3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ilavesinden sonra çözeltide Ca^{++} iyonları kalmamasına karşın, borun kalsiyum ile reaksiyona girmesi, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 'ın borun çöktürülmesine de katkıda bulunduğunu göstermektedir.

Çözeltinin başlangıç pH'sı da katılan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ miktarı arttıkça azalmaktadır; reaksiyon (karıştırma süresi) sonunda da bitiş pH'sı lineer olarak 3,4'e kadar düşmektedir. Bu olgu, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 'ın pH açısından tamponlama yaptığını göstermektedir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ilavesinde, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 'ye göre başlangıç ve bitiş pH'larının değişimi

Bor çöktürme verimi $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 'a bağlı olarak lineer artmasına karşın, deney sonuçlarından, toplam bor çöktürme verimi açısından 60 kg/m^3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ilavesinin yeterli olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ilavesinde, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 'ye göre bor çöktürme veriminin değişimi

3.4.3. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 'in Kullanıldığı İkinci Aşama Bor Çöktürmesine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Miktarının Etkisi

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ilavesinden olumlu sonuçlar alınması üzerine, çözeltiye 40, 60, 80, kg/m^3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ilavesinde, her bir $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ değeri için değişik miktarlardaki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2.5, 5, 10, 20 kg/m^3) miktarının ikinci aşama bor çöktürmesine etkisinin incelendiği deneyler, aşağıda verilen sabit koşullarda yapılmış ve deneylerin toplu sonuçları Çizelge 3.16'da verilmiştir.

Deneylerin sabit koşulları:

Çözelti Konsantrasyonu	: 0,51 g/L B
Çözelti pH'sı	: 12,4
Karıştırma süresi	: 15 dakika
Çözelti sıcaklığı	: 22 ± 2 °C
Çökme süresi	: 60 dakika

Çizelge 3.16. Çözeltiye değişik miktarlarda $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesiyle yapılan deneylerin sonuçları

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarı (kg/m^3)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ O Miktarı (kg/m^3)	Başlangıç pH'sı	Bitiş pH'sı	Çözeltide Bor (g/L)	Bor Çöktürme Verimi (%)	Toplam Bor Çöktürme Verimi (%)
2,5	40	3,7	3,7	0,50	2,0	87,3
	60	3,5	3,5	0,49	4,2	87,6
	80	3,4	3,4	0,47	8,1	88,1
5	40	3,7	3,9	0,48	6,0	87,8
	60	3,5	3,6	0,45	11,3	88,5
	80	3,4	3,5	0,40	21,4	89,8
10	40	3,7	8,0	0,20	61,0	94,9
	60	3,5	3,7	0,14	71,8	96,3
	80	3,4	3,6	0,12	75,8	96,9
	100	3,3	3,5	0,12	76,2	96,9
	120	3,2	3,4	0,12	77,4	97,1
20	40	3,7	10,2	0,16	69,5	96,0
	60	3,5	7,4	0,13	74,5	96,7
	80	3,4	4,1	0,11	77,7	97,1
	100	3,3	3,8	0,11	78,5	97,2
	120	3,2	3,5	0,11	79,0	97,3

Deney sonuçlarından, verimli bir bor çöktürmesi için en az $10 \text{ kg}/\text{m}^3$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilave edilmesinin gerektiği anlaşılmıştır. Bir önceki deney grubunda olduğu gibi, çözeltiye katılan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ miktarının artması bor çöktürme verimini lineer olarak arttırmaktadır. Fakat, iki aşamayı kapsayan toplam bor çöktürme verimi dikkate alındığında $60 \text{ kg}/\text{m}^3$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ilavesi yeterli olabilecektir. Optimal sonuç olarak, $10 \text{ kg}/\text{m}^3$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $80 \text{ kg}/\text{m}^3$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ya da $20 \text{ kg}/\text{m}^3$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $60 \text{ kg}/\text{m}^3$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ alınabilir. Çevre yönünden atık suya $20 \text{ kg}/\text{m}^3$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $60 \text{ kg}/\text{m}^3$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ilavesi seçilebilir.

İkinci aşama deney sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, birinci aşama çöktürmeden elde edilen $0,51 \text{ g}/\text{L}$ bor içeren suyun, önce, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ile asitlendirilmesi ve daha sonra $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile çöktürme yapılması en uygun yol

olmaktadır. İkinci aşama çöktürme deneylerinin koşullarıyla sonuçları aşağıda verilmiştir.

Optimum ikinci aşama çöktürme koşulları

Karıştırma süresi : 15 dakika

Çözelti sıcaklığı : 22 ± 2 °C

Çökme süresi : 60 dakika

Ca(OH)₂ Miktarı : 20 kg/m³

Al₂(SO₄)₃·18H₂O Miktarı : 60 kg/m³

Bu koşullar altında ikinci aşama bor çöktürme verimi % 74,5, toplam bor çöktürme verimi % 96,7 olmakta ve elde edilen suyun bor içeriği 0,13 g/L' ye düşmektedir.



4. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

İki aşamada gerçekleştirilen çöktürme deneylere ait sonuçların irdelenmesi her bir aşama için ayrı ayrı yapılmıştır.

4.1. Birinci Aşama Çöktürme Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

Birinci aşama deneylerde 3 farklı çöktürücü (Ca(OH)_2 , MgO , $\text{Ca(OH)}_2 + \text{MgO}$) kullanılmıştır. Bu reaktiflerden en etkin olanının Ca(OH)_2 olduğu belirlenmiştir.

Ca(OH)_2 ile yapılan bor çöktürme deneyleri sonucunda, çöktürme öncesi başlangıç pH'sının çok önemli olduğu belirlenmiştir. Kırka Gölet Suyunun doğal pH'sı 9,44'tür. Bu pH'da maksimum % 74.3 bor çöktürme verimi elde edilirken, başlangıç pH'sı düştükçe bor çöktürme verimi de % 87'ye kadar yükselmiştir. Bor çökmesinin gelişmesi çözeltideki Ca^{++} iyon konsantrasyonuyla ilgilidir. Başlangıç pH'sı 9.44 ve 6'da karıştırma süresine göre çözeltide bulunan Ca^{++} iyon konsantrasyonu ölçülmüş ve Çizelge 4.1'deki sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar , ortamın asidik olmasının, çözünen Ca^{++} iyonlarını en az 5 misli, çözeltideki maksimum Ca^{++} iyon konsantrasyonunu da en az 4 misli arttırdığını göstermiştir. Bu olgu kalsiyumun, borla yaptığı reaksiyonları hızlandırıldığını, hem de geliştirdiğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.1. Karıştırma süresine göre Ca^{++} iyon konsantrasyonları

pH	Karıştırma süresi (dakika)	Ca^{++} iyon konsantrasyonu (mg / L)
9,44	1	91
	2	256
	5	355
6	1	855
	2	1639
	5	1533

Bu sonuçlar, borun kalsiyum ile verimli bir şekilde çöktürülmesinde ortamın muhakkak asidik ($\text{pH} < 6$) olmasını gerektirdiğini ortaya koymuştur.

Borun kalsiyum ile reaksiyon süresi (karıştırma süresi) oldukça kısadır. 5 dakikalık bir karıştırma bile reaksiyonun büyük oranda oluşmasını sağlamaktadır. Fakat, yüksek bir bor çöktürme verimi sağlamak için reaksiyon süresinin 15 dakikaya çıkartılmasında fayda vardır.

Karıştırma sonunda kalsiyum ve borlu bileşiklerin gelişmesi ve çökmesi zaman almaktadır. Çökme süresi arttıkça borun çöktürme verimi de lineer olarak artmaktadır. Fakat, tesis yatırımı ve işletme maliyetleri yönünden dört saat dolayındaki bir çöktürme süresi yeterli olacaktır.

Sadece MgO kullanılan deneylerde maksimum %25 çöktürme verimine ulaşılmıştır. Bu bulgu, MgO 'in bor ile bileşik yaparak borun çöktürülmesinde yetersiz kaldığını ortaya koymuştur.

MgO ile Ca(OH)_2 'nin birlikte kullanıldığı deneylerde etken reaktifin yine Ca(OH)_2 olduğu belirlenmiştir. Fakat, Ca(OH)_2 ile MgO 'in birlikte kullanılmasının, 8-9,5 gibi bazik başlangıç pH 'larında bor çöktürme verimini %5'e yakın arttırdığı; buna karşın başlangıç pH 'sı asidik olduğunda çöktürmeye sinerjik etki yapmadığı anlaşılmıştır.

4.2. İkinci Aşama Çöktürme Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

İkinci aşama çöktürme deneylerinde pH 'yı düşürmek için HNO_3 kullanılmış; ancak %12'lik bor çöktürme verimi elde edilmiştir. Bu olgu, ortamdaki Ca^{++} iyonlarının nitrat anyonlarıyla bağlanamadığını göstermektedir. Oysa, pH düşürücü olarak $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ kullanıldığında, ikinci aşama çöktürmeye beslenen sudaki Ca^{++} iyon konsantrasyonu 1,7 g/L den 2 mg/L ye düşürülebilmektedir. Bu durum, ikinci aşama çöktürmede de Ca(OH)_2 kullanma olanağını sağlamaktadır.

Çözeltiye katılan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 'ın arttırılması borunda çökmesini de geliştirmektedir. Katılan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ miktarı ile bor çöktürme verimi arasında, yataya yakın da olsa, bir lineer bağlantı olduğu deney sonuçlarından anlaşılmıştır.

4.3. En İyi Deney Koşulları ve Sonuçları

Kırka Atık Göletleri sularına iki aşamalı Ca(OH)_2 ile çöktürme uygulanmış ve deneyler sonucunda belirlenen en iyi deney koşulları ile sonuçları aşağıda verilmiştir.

En iyi birinci aşama deney koşulları

- Ca(OH)_2 Miktarı : 20 kg/m^3
- Başlangıç pH'sı : 6
- Karıştırma süresi : 15 dakika
- Çözelti sıcaklığı : $22 \pm 2^\circ\text{C}$
- Çökme süresi : 240 dakika

En iyi ikinci aşama deney koşulları

- Karıştırma süresi : 15 dakika
- Çözelti sıcaklığı : $22 \pm 2^\circ\text{C}$
- Çökme süresi : 60 dakika
- Ca(OH)_2 Miktarı : 20 kg/m^3
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ Miktarı : 60 kg/m^3

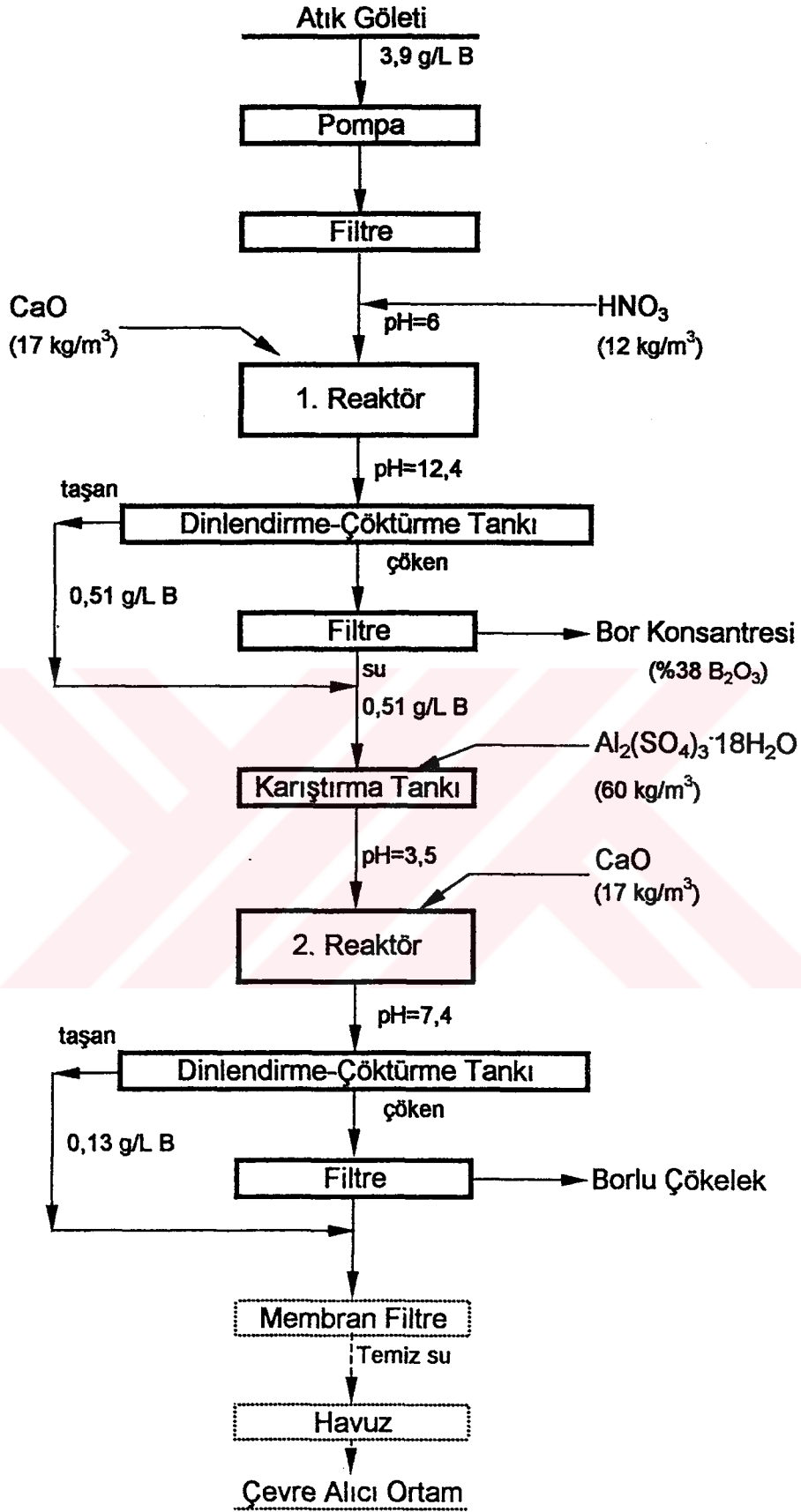
En iyi deney koşullarında elde edilen sonuçlar

- Sudaki bor konsantrasyonu : 130 mg/L
- Toplam bor çöktürme verimi : %96,7
- Çökelekteki B_2O_3 içeriği : %38,02

4.4. Deney Sonuçlarına Göre Belirlenen Proses Akım Şeması

Kırka Gölet Atık suyu üzerinde yapılan deneysel çalışmalar sonucu sudan borun kazanılması ve suyun çevre alıcı ortama vermek için belirlenen prosesin akım şeması Şekil 4.1'de verilmiştir.

Bu proseste pompa sistemiyle göletten alınan 3,5-4 g/L bor konsantrasyonundaki su mekanik bir filtreden (kuvars,karbon) geçirilerek berrak hale getirilir. Bu işlem için basınçlı bir filtre de kullanılabilir. Berraklaştırılmış suya ya kanaldan geçerken ya da



Şekil 4.1. Deney Sonuçlarına Göre Belirlenen Proses Akım Şeması

ufak bir tankta 12 kg/m^3 asit karıştırılır (Bu HNO_3 veya H_2SO_4 'te olabilir.) ve suyun pH'sı 6'ya düşürülür.

Birinci aşama çöktürme uygun hacimdeki reaktörde CaO (17 kg/m^3) ilavesiyle gerçekleştirilir. 15 dakikalık karıştırma sonunda pülp bir çöktürme ve dinlendirme tankına alınır. Dört saatlik çöktürme sonunda taşan su ikinci aşama çöktürmeye gider. Tank alt akımı ise basınçlı filtreye verilerek Ca-B'lu çökelek elde edilir; %38 B_2O_3 içeren çökelek borik asit üretiminde kullanılabilir. Basınçlı filtre suyu da ikinci aşama çöktürmeye gönderilir.

İkinci aşamada, birinci aşama çöktürme sonunda bor içeriği 500 mg/L düzeyine düşmüş olan suya, bir ufak karıştırma tankında, 60 kg/m^3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek, çözeltinin pH'sı 3,5'e getirilir. İkinci reaktörde çözeltiye 17 kg/m^3 CaO ilave edilir ve 15 dakika karıştırılır. Karıştırma sonunda pülp 1-4 saat bir tankta dinlendirilir ve çökelek çöktürülür. Tank taşanı $100\text{-}150 \text{ mg/L}$ bor içermektedir. Bu su çevreye verilecek kalitede değildir; suyun bor içeriği en çok 4 mg/L seviyesine kadar ya membran tip filtre ya da iyon değiştirme yöntemi kullanılarak getirilebilir. Yapılan literatür çalışmaları, bu iki yöntemin rahatlıkla kullanılacağını göstermektedir.

Deneylerden elde edilen suyun bor ve kalsiyum yönünden analizi yapılmıştır. Diğer bileşenlerinde detaylı incelenip; zararlı emprütelerin sudan uzaklaştırılması gerekir.

Bu tez çalışması kapsamında öncelikle atık sudaki borun kimyasal çöktürmeyle kazanılması amaç edinildiğinden, suyun çevre alıcı ortam açısından hazırlanması ayrı bir araştırma konusu olacaktır.

5. SONUÇLAR

Kırka gölet sularındaki borun kimyasal çöktürme yöntemleri ile kazanılma olanaklarının incelendiği araştırma sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Kırka Göletleri Atık Suyunun 3,93 g/L bor içerdiği saptanmıştır.
2. Suyun doğal pH'sında, Ca(OH)_2 miktarının birinci aşama çöktürmeye etkilerinin incelendiği deneylerde 80 kg/m³'e kadar reaktif miktarı arttıkça bor çöktürme veriminin de arttığı saptanmıştır. 80 kg/m³'te bor çöktürme verimi % 74,3 olarak bulunmuştur. 80 kg/m³'ten daha çok Ca(OH)_2 ilave edildiğinde, bor çökmesinin artmadığı saptanmıştır.
3. Ca(OH)_2 ile yapılan birinci aşama çöktürmede, başlangıç pH'sının borun çöktürülmesinde önemli rol oynadığı tespit edilmiştir. 20 kg/m³ Ca(OH)_2 ilavesi ile suyun doğal başlangıç pH'sında yapılan deneyde bor çöktürme verimi %70,3 iken, 6 başlangıç pH'sında bu değer %84,9, 2,9 başlangıç pH'sında ise %86,7 olmuştur.
4. Sadece Ca(OH)_2 ile yapılan birinci aşama çöktürmede, 6 başlangıç pH'sı için çözeltiye ilave edilecek en uygun Ca(OH)_2 miktarının 20 kg/m³ olduğu belirlenmiştir.
5. Sadece Ca(OH)_2 ile yapılan birinci aşama çöktürmede, 15 dakikalık karıştırma süresinin (reaksiyon süresi) yeterli olduğu anlaşılmıştır.
6. Sadece Ca(OH)_2 ile yapılan birinci aşama çöktürmede, çöktürme-dinlendirme süresi artışına bağlı olarak bor çöktürme veriminin de arttığı saptanmıştır. Ancak, dört saatlik çöktürme süresinin yüksek bor çöktürme verimi için yeterli olduğu belirlenmiştir.
7. 20 kg/m³ Ca(OH)_2 ilavesi ile yapılan birinci aşama çöktürme deneylerinde, 6 başlangıç pH'sında, çözelti sıcaklığı 40°C ve 60°C yükseltildiğinde edilen bor çöktürme verimleri, sırası ile % 87,3 ve 89,1 olarak bulunmuştur.

8. Sadece MgO kullanılarak yapılan birinci aşama çöktürmede, maksimum % 25,6 bor çöktürme verimi elde edilmiştir.

9. Ca(OH)_2 ve MgO'nun birlikte kullanıldığı birinci aşama bor çöktürme deneylerinde borun çöktürülmesinde Ca(OH)_2 'in etkin olduğu belirlenmiştir. Ca(OH)_2 'in yanı sıra çözeltiye MgO katılmasının sinerjik bir etki yaratmadığı anlaşılmıştır.

10. Birinci aşama bor çöktürme deneyleri sonucu belirlenen en iyi deney koşulları ile bu koşullarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

En iyi birinci aşama deney koşulları

- Ca(OH)_2 Miktarı : 20 kg/m³
- Başlangıç pH'sı : 6
- Karıştırma süresi : 15 dakika
- Çözelti sıcaklığı : 22 ± 2 °C
- Çökme süresi : 240 dakika

Elde edilen sonuçlar

- Çözeltideki bor konsantrasyonu : 0,51 g/L
- Bor çöktürme verimi : 87,1

11. İkinci aşama bor çöktürme deneylerinde, pH düşürücü olarak HNO_3 kullanıldığında yalnızca Ca(OH)_2 ile maksimum %12,3 bor çöktürme verimi elde edilmiştir.

12. İkinci aşama bor çöktürme deneylerinde, çözeltiye 20 kg/m³ Ca(OH)_2 ve maksimum 120 kg/m³ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ilave edildiğinde, bor çöktürme verimi %79,0 olmuş ve elde edilen suyun 0,11 g/L B içerdiği saptanmıştır.

13. İkinci aşama bor çöktürme deneyleri sonucu belirlenen en iyi deney koşulları ile bu koşullarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

En iyi ikinci aşama deney koşulları

- Karıştırma süresi : 15 dakika
- Çözelti sıcaklığı : 22 ± 2 °C
- Çökme süresi : 60 dakika
- Ca(OH)_2 Miktarı : 20 kg/m³
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ Miktarı : 60 kg/m³

Elde edilen sonuçlar

- Sudaki bor konsantrasyonu : 130 mg/L
- Bor çöktürme verimi : %74,5

14. Birinci ve ikinci aşama Ca(OH)_2 ile çöktürme sonucu toplam %96,7 bor çöktürme verimi elde edilmiştir.

15. Birinci aşama çöktürme sonucunda elde edilen çökeleğin %38,02 B_2O_3 içerdiği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Acarkan, N., 2002. Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 3-4 Ekim, s. 1-5.
- [2] Handbook of Chemistry and Physics, 1980-1981. CRC Pres, 61st edition.
- [3] Poslu, K., Arslan, İ.H., 1995.Dünya bor mineralleri ve bileşikleri üretiminde Türkiye'nin yeri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu'95, İzmir, 21-22 Nisan, s. 3342.
- [4] Çelik, M.S., 1996.Bor minerallerinin flotasyonunda şlamın etki mekanizması, İ.T.Ü. Araştırma Fonu Projesi Raporu.
- [5] Özpeker, İ., 2002. Bor yataklarının değerlendirilmesi, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 3-4 Ekim, s. 6-14.
- [6] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu: Kimya Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu: Bor Mineralleri, Trona, Sodyum Sülfat, Stronsiyum Mineralleri, Tuz. Ankara: DPT, Eylül 1995. 215 s. tab. (DPT.2414 - ÖİK.474) ISBN: 975-19-1187-7.
(<http://www.dpt.gov.tr/dptweb/ekutup95/o474/o474-oku.html>)
- [7] Güyagüler, T., 2001. Türkiye bor potansiyeli, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 18-19 Ekim, s. 18-27.
- [8] Ademdir, O., 2001. İleri teknoloji malzemelerinde bor türevleri, Türkiye Borat Yatakları, Workshop, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, 16 Mart, Edt. Kırıkoğlu, S., Budakoğlu, M., Çelenli, A., s.43-46.
- [9] Adams. R.M., 1964. Boron metallo – boron compounds and boranes, Interscience Publishers, USA.

- [10] **Wong, J.M.J.**, 1984. Boron control in power plant. Reclaimed water for potable reuse, *Environmental Progress*, Vol. 3(1), s. 5-11.
- [11] **Waggott, A.**, 1969. An investigation of the potential problem of increasing boron concentration in rivers and water courses, *Water Research*, Vol. 3, s. 749-765.
- [12] **EPA**, 1975. Preliminary investigation of effects on the environmental of boron, indium, nickel, selenium, vanadium and their compounds, I. Boron, Office of Toxic Substances, U.S. EPA, Washington D.C., PB245-984.
- [13] **EPA**, 1986. Quality criteria for water, U.S. EPA, Washington D.C., 440/5-86/001.
- [14] **Börekçi, M.**, 1986. Borla kirlenen Simav Çayı'nın sulamada kullanılmasının toprakta oluşabilecek bor birikmesine etkileri, T.C. Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları, 113/51.
- [15] **Okay, O., Balkaş, T.**, 1983. Jeotermal suyun bordan kimyasal olarak arındırılması, TÜBİTAK-MAE, Kimya Araştırma Bölümü, yayın no:97.
- [16] **Balcı, S., Çağlar, S.**, Meyve yetiştiriciliğinde bor uygulaması, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 3-4 Ekim, s. 189-192.
- [17] Technical Bulletin, Health Effects Information: Boron, 1996. Oregon Health Division Environmental Toxicology Section.
- [18]. **Bartolino, J. R., Garrabrant, L.A., Wilson, M. and Lusk, J.D.**, 1993. Reconnaissance investigation of water quality, bottom sediment, and biota associated with irrigation drainage in the Vermejo Project Area and the Maxwell National Wildlife refuge, Colfax County, northeastern New Mexico, Water-Resources Investigations Report 96-4157.
<http://nm.water.usgs.gov/publications/abstracts/wrir96-4157.html>
- [19] **TS-266**, 1986, İçilebilir suların ve kaynak sularının fiziksel ve kimyasal özellikleri.

- [20] TS-266, 1997, İçilebilir suların ve kaynak sularının fiziksel ve kimyasal özellikleri.
- [21] Eti Bor A.Ş. Kırka Bor İşletmesi yetkilileriyle yapılan sözlü görüşmeler.
- [22] Kalafatoğlu, E.İ, Örs, N., Sain, S., Yüzer H., Erbil, A.Ç.1997. Bor bileşikleri içeren atıksuların arıtımı, TÜBİTAK-MAM, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, KM 294.
- [23] Frühwirth, O., Griesser, H.J., Herzog, W., Priemier, H., 1981.Minimisierung von caund B- Verunreinigungen in meerwasser $Mg(OH)_2$, Radox Rundisch, Vol. 4, 677-681.
- [24] Boryta, D.A., 1981. Removal of boron from lithium, U.S. Pat. No. 4261960, 1981.
- [25] Yamada, R., Eto, Y., 1995. Treatment of Water Containing Boron with Calcium Ion and Aluminum Ion, JP 07323292 A2, 1995 (C.A.: 124:184696).
- [26] Kawamura, K. ve diğerleri, 1991. Treatment of Boron Containing Waste Water by Coagulation Method”, JP 9138295 A2, 1991.
- [27] Balkı N., Pekin B., 1983. Simav Çayı’nın bor kirliliği yönünden incelenmesi ve kirliliğe neden olan atıksuların adsorbsiyon ile arıtılma yöntemlerinin araştırılması, Çevre’83 II. Ulusal Çevre Mühendisliği Sempozyumu, İzmir.
- [28] Okay O., Güçlü H., “Removal of Boron from Waste Waters Discharged into Simav River”, TUBİTAK-MSİRI, Chem. Eng. Res. Dep., Report no: 85/27, 1985.
- [29] Şahin, B., 1996. Mathematical model of boron adsorption by ion exchange, AHC Models in Chemistry, 133 (1-2), 143-150.

ÖZGEÇMİŞ

Ozan KÖKKILIÇ 1975 yılında İstanbul'da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladıktan sonra 1994 yılında İ.T.Ü. Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'ne girmiştir. 2000 yılında Maden Mühendisi olduktan sonra İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans Programına başlamıştır. Halen Cevher Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalında yüksek lisans tez çalışmasını sürdürmektedir.

