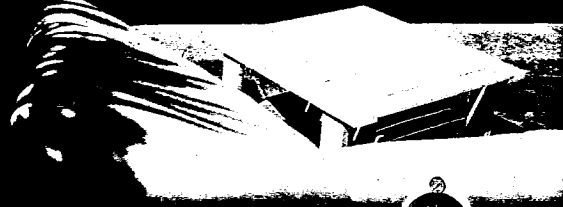


Arıtım Dünyası

İÇME-KULLANIM, ATIK SU, ATIK GAZ ARITIMI VE ÇEVRE

SÜREKLİ TEKNİK DERGİ TEMMUZ / AĞUSTUS 2000 SAYI: 21



Sizin zevkiniz
bizim uzmanlığımız.



Culligan

Culligan TRC

Arıtım Teknolojileri Sanayi ve Ticaret A.Ş.
Ankara Cad. No: 126, 41400 Gebze-KOCAELİ

Tel: (0262) 643 72 18 (pbx) Faks: (0262) 643 72 19 E-mail: culligan@culligantrc.com

- **Su Kirliliği**
Dr. Yüksel GÜNGÖR
- **Endüstriyel Atıksu Arıtımında Kirecin Rolü**
*Prof.Dr. İzzet ÖZTÜRK
Prof.Dr. Suzan YILMAZ*
- **Bor Bileşikleri Üretim Tesislerinin Atıksularının Arıtımı**
*Doç.Dr. E.KALAFATOĞLU
Kim.Yük.Müh.N.ÖRS, Dr. S.S. ÖZDEMİR
Yük.Kimyager M.KORAL, Kim.Y.Müh.F.İŞBİLİR*
- **Arıtma Çamurlarından Yararlanma Olanakları**
*Yrd.Doç.Dr. Mustafa KAVAKLI
Y.End.Ser.Bayışe KAVAKLI*
- **İçme Suyu ve Miroorganizmalar**
*Doç.Dr.I.PEKER, Dr.F.ÇİLOĞLU,
N.İPEKÇİOĞLU, E.BARUT, A.TARCAN*
- **Arıtma Çamurlarının Kireçle Stabilizasyonu**
Prof.Dr.Necdet ARAL
- **ÇAK Tekstil Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi**
Kim.Müh.Reşit PALABIYIKOĞLU
- **Aerobik Arıtma Çamurlarından Tarımsal Kompost Üretimi ve Bitki Yetiştirilmesinde Kullanılması**
*Dr.Mustafa TOLAY, Neci SÖĞÜT,
Doç.Dr.Ulvi TOLAY,
Prof.Dr.Yavuz YAVUZŞEFİK*

Unutmadık...

Unutturmayacağız

Makale

E.KALAFATOĞLU*, N.ÖRS**, S.S.ÖZDEMİR***

M.KORAL****, F.İŞBİLİR**

Bor Bileşikleri Üretim Tesislerinin Atıksularının Aritımı

ÖZET

Türkiye dünya bor yataklarının yarısından fazlasına sahiptir. Bu yataklardan konsantre cevher ve bor bileşikleri üretimi yapılmakta ve önemli bir bölümü ihraç edilmektedir. Bir bor bileşiği üretim tesisinden kaynaklanabilecek atıksularda doğrudan deşarj kriterini zorlayabilecek kirletici parametreler olarak bor (B), sülfat (SO_4), askıda katı madde (AKM) ve arsenik (As) belirlenmiştir. Bu çalışmada literatür araştırması ve teorik bilgilerin ışığında uygulanabilecek arıtım prosesleri belirlenmiştir. Laboratuvar deneylerinde, en uygun yöntemin koagülasyon - flokülasyon yöntemi olduğu ve iki kademeli bir çöktürmenin adı geçen kirletici konsantrasyonlarını yönetmeliklerde verilen sınırların altına indirdiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bor bileşik üretimi, bor, sülfat ve arseniğin birlikte giderilmesi.

GİRİŞ

Bor cevherlerinden ticari önemi olanlar kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$), tinkal cevher, çeşitli kristal boraklar ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$). Bunlardan konsantre cevher, çeşitli kristal boraklar ($Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$, $Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$, $Na_2O.2B_2O_3$), borik asit (H_3BO_3) ve sodyum perboratların ($NaBO_3.4H_2O$, $NaBO_3.H_2O$) üretimi yapılmaktadır. 4 Eylül 1988'de yürürlüğe giren "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği" (S.K.K.Y.) doğrudan deşarjda bu tesislerin deşarj akımlarındaki kirliliklerin miktarına belirli sınırlar koymaktadır [1]. Tesislerde uygulanan prosesler gereği bu atıksularda bulunması ve deşarj sınırlarını aşması olası kirlilikler bor (B), sülfat (SO_4) askıda katı madde (AKM) ve zehirliliktir. (Tablo 1). Zehirliliğe en önemli katkılardan biri arseniktir (As). Bu çalışmada, sözkonusu kirliliklerin (B, SO_4 ve As) arıtılmaları konusunda yapılan literatür araştırmasının ve laboratuvar deneylerinin sonuçları verilmektedir.

Tablo 1. S.K.K.Y.'nde bor bileşikleri üretim tesislerinde doğrudan deşarjda sınırı geçebilecek kirlilik parametreleri ve deşarj sınırları.

| Parametre | Sınır değeri |
|-----------------------------------|--------------|
| Bor (B), ppm | 500 |
| Sülfat (SO_4), ppm | 2400 |
| Askıda katı madde (AKM), ppm | 100 |
| Zehirlilik seyrelme faktörü (ZSF) | 8 |

* Doç. Dr., Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü

** Kim. Yük. Müh., Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü

*** Dr., Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü

**** Yük. Kimyager, Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü

Makale

Bor bileşikleri üretim tesisleri atıksularının S.K.K.Y.'ne göre incelenmesi ve atık miktarı ve yükünün kaynaktan azaltılması olanaklarının araştırılması ve nihai atıksuya uygulanacak arıtım prosesinin belirlenebilmesi amacıyla yapılan ve 349 referans içeren bir çalışmada tabii sular ve atıksulardan bor, arsenik ve sülfat giderme yöntemleri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır [2].

* Her türlü atıksuya uygulanabilecek tek bir bor giderme yöntemi henüz bulunmamıştır. Atıksuyun yapısına ve son kullanım veya deşarj yerine bağlı olarak, adsorpsiyon, çöktürme ve iyon değiştirici reçineler en çok uygulanan yöntemlerdir.

* Arsenik giderme çöktürme çok etkin bir yöntemdir ve deşarj edilebilir kalitede arıtıma olanak sağlamaktadır. Ayrıca iyon değiştirici reçineler de kullanılmaktadır.

Tablo 2. Çöktürme deneylerinde kullanılan atıksuların bileşimi

| Bileşen | Na | Ca | Mg | As | B | SO ₄ | Si | pH |
|---------|-----------|---------|---------|-----|-----------|-----------------|-------|-----|
| [ppm] | 1000-1200 | 600-700 | 250-300 | 1-5 | 2000-3000 | 2500-3500 | 10-20 | 6-9 |

* Sülfat gidermede, nihai suda istenilen konsantrasyona bağlı olarak seçilen bir reaktifle çöktürme en yaygın olarak uygulanan yöntemdir.

Literatür ve teorik bilgilerin ışığında bor, sülfat ve arsenik kirliliklerin bir arada

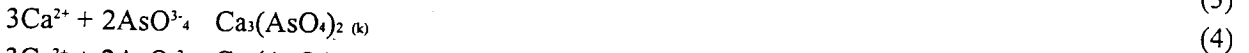
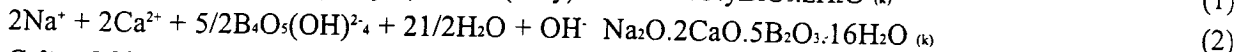
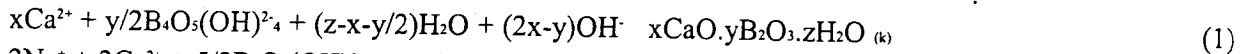
olduğu durumlarda uygun koagülasyon- çöktürme maddeleri kalsiyum (Al₂O₃, Al₂(SO₄)₃) bileşikleri olabilir. Bu maddelerde tek kademede tek madde (Ca(OH)₂ vb.) veya ikisi birlikte (Ca(OH)₂ ve Al₂(SO₄)₃ vb.) çöktürme yapılabileceği gibi birden çok kademede de çöktürme yapılabilir [2, 3].

DENEYSEL

Çöktürme deneylerinde Tablo2'de verilen sentetik atıksu örneği kullanılmıştır. Çöktürme deneyleri manyetik karıştırıcı 2 litrelik cam beherlerde 500-1000 ml atıksu örneği kullanılarak yapılmış, deney süresince pH ve sıcaklık izlenmiştir. Belirli aralıklarla alınan örneklerde katı ve sıvı faz mavi bant filtre kağıdından süzülerek ayrılmış ve gerekli analizler yapılmıştır. Bor ve arsenik element analizleri ICP spektrometresi (Thermo Jarell Ash Atomscan 25), sülfat konsantrasyonları ise iyon kromatografisi (Dionex DX 100) kullanılarak yapılmıştır. Deneylerde kullanılan çöktürme maddeleri analitik saflıkta kimyasal maddelerdir.

SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER

Literatür araştırmasında bulunan çalışmalar incelendiğinde, atıksuyla kalsiyumlu bir bileşik eklendiğinde, çözelti konsantrasyonu, sıcaklığı, pH ve diğer iyonların varlığına bağlı olarak kirlilik yaratan anyonlarla çökelti oluşturabilecek reaksiyonlar aşağıda genel olarak verilmektedir:



Makale

Uygun çöktürme maddesinin belirlenmesi amacıyla yapılan ön çöktürme deneylerinde sodyum hidroksit (NaOH), kalsiyum klorür (CaCl_2), baryum hidroksit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, alüminyum oksit (Al_2O_3) ve sönmüş kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kullanılmıştır. CaCl_2 atıksudaki borat iyonlarını üleksit bileşiminde çöktürmeye yetecek kadar, NaOH, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ise çözeltinin pH'sı ilgili boratların çökme pH'sı olacak şekilde (yaklaşık olarak sodyum borat için 9, baryum borat için 10, kalsiyum borat için 9) eklenmiştir. Bu ön deneyler kalsiyum klorürün (CaCl_2) tek başına ve aşu kristal ilavesi ile yeterli gidermeyi sağlamadığını göstermiştir. Tek maddeyle tek kademedeki yapılan çöktürme deneyleri sonucunda atıksuda kalan

B, SO_4 ve As grafik olarak Şekil 1-3'de tanımlanmaktadır ve en iyi sonuç, bor giderimi için $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile alınmaktadır. Ancak, hiç birinde bor açısından drenaja izin verilen sınır değere inilememiştir.

Ön deneyler çökme pH'sının giderme verimine önemli ölçüde etkisinin olduğunu göstermiştir. Bu nedenle sönmüş kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) hem çöktürme maddesi hem de pH ayarlamada maddesi olarak kullanılmıştır. Çöktürme maddesinin miktarının (aynı zamanda pH'ın) etkisi Tablo 3'de çöken katının yaş analiz sonuçları Tablo 4'de verilmektedir. Buradan çöken katıların kalsiyum borat ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), alüminyum silfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve kalsiyum arsenat ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$) olduğu söylenebilir. Kalsiyum borat 5 kristal sulu olarak alınıp, bu bileşikler cinsinden hesaplandığında katı analizi %81,6 kolemanit, %1,3 alüminyum silfat, %0,6 sodyum sülfat ve %0,081 kalsiyum arsenat olacaktır (toplam %96,6).

Tablo 3. Sönmüş kireç ile çöktürme deneyi sonuçları (Reaksiyon süresi 1 saat) (* CaO kullanılmıştır).

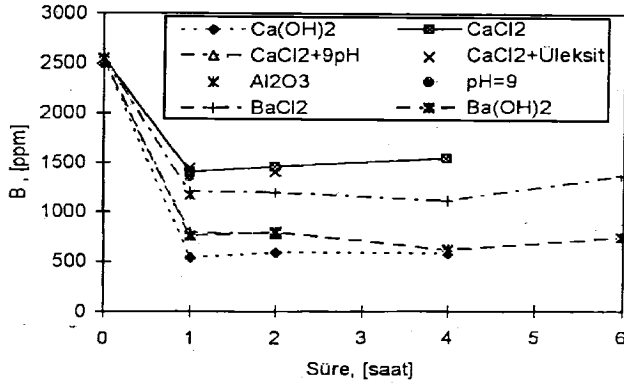
| Deney No | pH | Sıcaklık [°C] | B [ppm] | SO_4 [ppm] | As [ppm] | (Ca/B) _{mol} |
|-----------|-------|---------------|---------|---------------------|----------|-----------------------|
| Başlangıç | 7,98 | 18,60 | 2547 | 3649 | 3,62 | |
| 1 | 9,63 | 21,91 | 537 | 2660 | 0,68 | 0,34 |
| 9 | 8,92 | 22,17 | 1514 | | 0,74 | 0,23 |
| 10 | 10,94 | 17,66 | 1334 | | 0,35 | 0,45 |
| 11 | 9,03 | 19,47 | 761 | | 0,74 | 0,34 |
| 12 | 9,26 | 19,50 | 1192 | | | 0,32 |
| 13 | 9,83 | 17,90 | 984 | | | 0,37 |
| 19 | 9,69 | 24,59 | 1177 | | | 0,33 |
| 18* | 11,25 | 32,15 | 1362 | | | 0,17 |

*CaO kullanılmıştır.

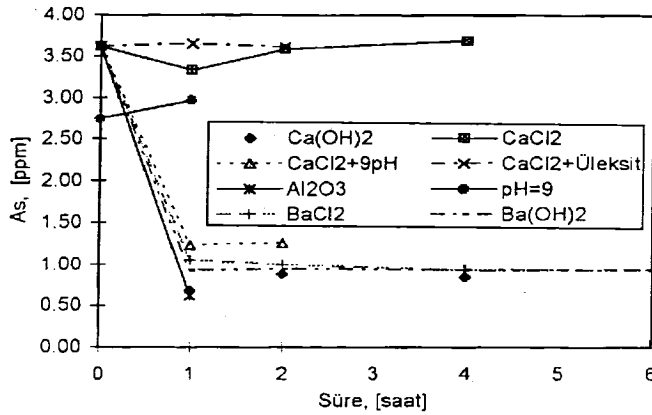
Tablo 4. Sönmüş kireç ile çöktürülen katının bileşimi.

| Bileşen | % ağırlık | mol / 100 g |
|---------------|-----------|-------------|
| Ca | 18.89 | 0.4710 |
| Na | 0.0858 | 0.0037 |
| Al | 0.1025 | 0.0038 |
| B | 14.31* | 1.3240 |
| SO_4 | 7.97 | 0.0830 |
| As | 0.0330 | 0.00044 |

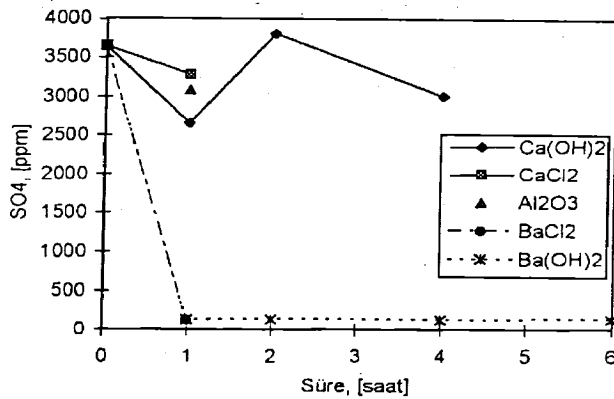
Makale



Şekil 1. Tek kademeli çöktürme ile arıtılan atıksuda kalan B derişimi.



Şekil 2. Tek kademeli çöktürme ile arıtılan atıksuda kalan As derişimi.



Şekil 3. Tek kademeli çöktürme ile arıtılan atıksuda kalan SO₄ derişimi.

Makale

Tek tek oldukça iyi sonuçlar veren kalsiyum hidroksit ve alüminyum oksitle çöktürmenin bir arada kullanılmasının etkinliğinin incelenmesi amacıyla yapılan deneyler öncekilerden farklı bir sonuç vermemiştir. Alüminyum bileşiği olarak alüminyum sülfat maddesinin birlikte kullanılması durumunda ise oldukça iyi bir arıtım sağlamıştır. Ancak her iki çöktürme maddesinin birlikte kullanımı çok hacimli bir çökelek verdiğinden, işlemin iki aşamaya ayrılmasının daha uygun olacağı düşünülmüştür. Yapılan ara analizler ikinci kademe reaksiyonun 30 -60 dakikada bittiğini gösterdiğinden tüm deneylerde 1 saat süre için karıştırmaya devam edilmiştir. İki kademeli çöktürme deneyleri sonuçlarından (Tablo 5, Şekil 4) görü-

lebileceği gibi B giderimi Ca/B ve Al/B oranının değişmesinden etkilendiği gibi başlangıç bor konsantrasyonundan da etkilenmektedir.

Çöktürme tamamlandıktan sonra çözeltide kalan Al miktarı ICP ile belirlenmiş ve en fazla 1 ppm olarak bulunmuştur. S.K.K.Y.'de alüminyum için izin verilen sınır değer çeşitli metal sanayileri için 3 ppm'dir. Bu nedenle alüminyum kullanımı deşarjda bir sorun yaratmayacaktır.

Çöken katının X- ışınları difraksiyon analizinde etrengit tipli (ASTM 41-217) bir kalsiyum oksit, sülfat hidrat olduğu bulunmuştur. Çöken katıların yaş analiz sonuçları Tablo 6'da verilmektedir ve etrengit ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 3H_2O$), kolemanit ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$), jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) olduğu söylenebilir. Bu bileşikler cinsinden hesaplandığında katı analizi %47,6 etrengit, %19,0 kolemanit, %13,8 jips, %0,8 sodyum sülfat olacaktır (toplam %81,2).

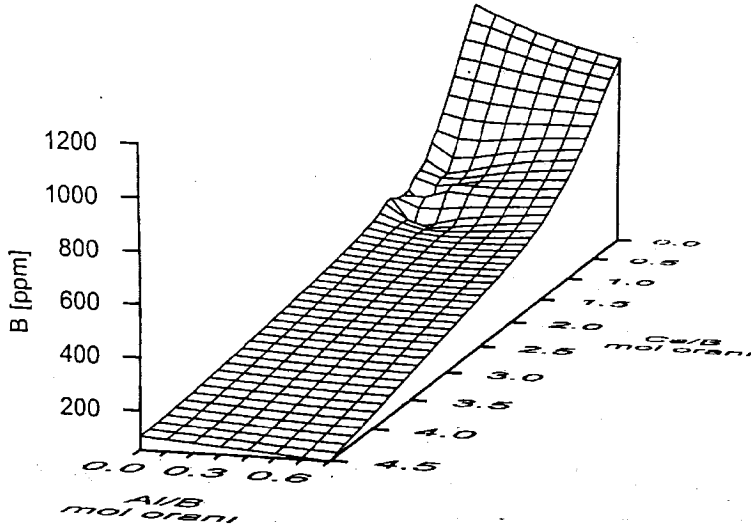
Tablo 5. İki kademeli çöktürme deneyi sonuçları

| Deney No | $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ [g/l] | $Ca(OH)_2$ [g/l] | B_0^* [ppm] | $(Ca/B)_{mol}$ | $(Al/B)_{mol}$ [ppm] | B_1^{**} [ppm] | B_2^{***} [ppm] | SO_4 [ppm] | As [ppm] |
|----------|-----------------------------------|------------------|---------------|----------------|----------------------|------------------|-------------------|--------------|----------|
| 21 | 43,2 | 31 | 2547 | 4,51 | 0,70 | 1003 | 46 | 3345 | <0,072 |
| 23 | 14,2 | 10 | 3244 | 1,14 | 0,18 | 1282 | 504 | - | <0,431 |
| 24 | 28,4 | 20 | 3355 | 2,10 | 0,33 | 1390 | 306 | - | <0,413 |
| 25 | 8 | 10 | 3340 | 1,18 | 0,10 | 1241 | 436 | - | <0,318 |
| 26 | 4 | 10 | 2262 | 1,41 | 0,063 | 1034 | 460 | - | <0,123 |
| 27 | 6 | 10 | 2371 | 1,40 | 0,093 | 1043 | 304 | 1274 | <0,091 |
| 28 | 6 | 8 | 2434 | 1,10 | 0,092 | 1063 | 322 | 1297 | <0,070 |
| 31 | 4 | 8 | 2434 | 1,06 | 0,060 | 1099 | 470 | 1658 | <0,381 |
| 32 | 3,5 | 7 | 2434 | 0,93 | 0,052 | 1099 | 491 | 1858 | <0,475 |
| 33 | 3,5 | 6 | 2434 | 0,80 | 0,052 | 1099 | 501 | 1865 | <0,452 |
| 37 | 4 | 7 | 2434 | 0,77 | 0,049 | 1327 | 601 | 1667 | <0,244 |
| 38 | 4 | 6 | 2434 | 0,66 | 0,049 | 1327 | 621 | 1732 | <0,206 |
| 39 | 5 | 7 | 2434 | 0,77 | 0,061 | 1327 | 513 | 1493 | <0,216 |

* B_0 Başlangıç B derişimi.

** B_1 I. kademe çöktürme sonunda B derişimi.

*** B_2 II. kademe çöktürme işlemi sonunda B derişimi



Şekil 4. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ miktarlarının bor giderimine etkisi.

Tablo 6. İkinci kademe de çöktürülen katının bileşimi

| Bileşen | % ağırlık | mol / 100 g |
|---------------|-----------|-------------|
| Ca | 117,15 | 04279 |
| Na | 3,00 | 0,1305 |
| Al | 18,87 | 0,6994 |
| B | 2,048 | 01894 |
| SO_4 | 0,1088 | 0,0011 |
| As | eser | - |

Bu çalışmanın sonucunda, bor bileşikleri üretimi yapan tesislerin atıksularının bor, sülfat ve arsenik kirliliklerini denize deşarj kriterlerine uygun bir şekilde giderecek yöntemin iki kademeli koagülasyon-flokülasyon yöntemi olduğu belirlenmiştir. İlk kademe için en uygun çöktürme maddesi sönmüş kireçtir. Sönmüş kirecin $(\text{Ca}/\text{B})_{\text{mol}}=0.28-0.31$ oranında ilavesi ve bir saatlik çöktürme süresinin yeterli olduğu bulunmuştur. Çöken katı çok az miktarlarda safsızlık içeren bir kalsiyum borat ve kalsiyum sülfat karışımı olduğu için bor bileşikleri (örneğin, borik

asit) üretiminde kullanılabilir. İkinci kademe çöktürme maddesi olarak sönmüş kireç ve alüminyum sülfatın $(\text{Ca}/\text{B})_{\text{mol}}=0.77-0.80$ ve $(\text{Al}/\text{B})_{\text{mol}}=0.052-0.061$ oranlarında kullanımının uygun olduğu ve bir saatlik reaksiyon süresinin yeterli olduğu belirlenmiştir. Çöken katının önemli bir bölümü etrengit tipte kalsiyum alüminyum oksit sülfat hidrattır ve açık sahada depolama veya atık göletine atılma durumunda sorun yaratmayacaktır.

KAYNAKLAR

1. "Su kirliliği Kontrolü Yönetmeliği", Resmi Gazete, No.19919, 4 Eylül 1988.
2. Kalafatoğlu, E., Örs, N., Sain, S., Yüzer, H., Erbil, A.Ç., "Bor Bileşikleri İçeren Atıksuların Arıtımı - Kaynak Taraması", TÜBİTAK - MAM MKTAE Kimya Teknolojileri Rapor No: KM294, Haziran 1977.
3. Kalafatoğlu, E., Örs, N., Özdemir, S., Koral, M., İşbilir, F., "Bor bileşikleri Üretim Tesislerinin Atıksularının Arıtımı", TÜBİTAK - MAM MKTAE Kimya Teknolojileri Rapor No:KM297, Temmuz 1997.